

**ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES *n*-ALCANES
DANS DES MILIEUX HYDROCARBONES COMPLEXES PAR
ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE. I. ETUDE DU
COMPORTEMENT THERMIQUE DES *n*-ALCANES EN
PROGRAMMATION LINEAIRE DE TEMPERATURE**

F. BOSSELET, J.M. LÉTOFFÉ, P. CLAUDY

*Laboratoire de Thermochimie Minérale de l'I.N.S.A. associé au C.N.R.S. No. 116, 69621
Villeurbanne Cedex (France)*

S. ESSON et P. VALENTIN

Centre de Recherche Elf France de Solaize, B.P. 22, 69360 St. Symphorien d'Ozon (France)
(Reçu le 5 avril 1983)

ABSTRACT

Middle distillates contain various amounts of *n*-alkanes which are responsible for low temperature properties. The thermal behavior of 14 alkanes ranging from *n*-C₁₂H₂₆ to C₂₅H₅₂ has been studied by means of a Mettler TA 2000 B heat flow DSC. Different hydrocarbon matrices such as gas oil (diesel) where *n*-alkanes have previously been removed, kerosene and gas oil containing a known distribution of *n*-alkanes have been used. A comparative study of the values of the enthalpy of dissolution obtained for each *n*-alkane in a gas oil with or without a distribution of *n*-alkanes has been carried out.

RÉSUMÉ

Les propriétés à basse température de nombreux produits pétroliers dépendent des quantités variables de *n*-alcane qu'ils contiennent. Le comportement thermique de 14 *n*-alcane allant de C₁₂H₂₆ à C₂₅H₅₂ a été étudié au moyen d'un microcalorimètre Mettler TA 2000 B. Différentes matrices hydrocarbonées telles que gazole débarrassé ou non des *n*-alcane contenus ou kérosène ont été utilisées. Une comparaison des valeurs de l'enthalpie de dissolution et des courbes ACD obtenues pour chaque *n*-alcane dans un gazole contenant ou non une distribution de *n*-alcane a été effectuée.

INTRODUCTION

L'étude du comportement thermique des *n*-alcane dans un milieu hydrocarboné complexe a été entreprise en raison de l'importance économique de la tenue au froid des gazoles. En effet, les *n*-alcane présents en relativement

grande quantité dans les gazoles (de 5–30% poids) constituent le principal du précipité à froid des gazoles, bien que parfois des isoalcanes faiblement branchés ou des aromatiques non substitués puissent précipiter. Dans ce travail, nous nous sommes attachés à étudier le comportement thermique de *n*-alcanes purs dans des milieux hydrocarbonés complexes: gazole débarrassé des *n*-alcanes ou milieux contenant déjà des *n*-alcanes tels que kérosène ou gazole de raffinerie.

Nous nous sommes intéressés aux *n*-alcanes de $C_{12}H_{26}$ à $C_{25}H_{52}$ que nous noterons pour plus de simplicité C_n , n étant le nombre d'atomes de carbone.

De nombreuses études ont été effectuées sur les solides purs ou en mélange. Un remarquable travail de compilation a été effectué par Turner [1]. En revanche les travaux en milieu hydrocarboné sont plus rares et portent essentiellement sur la cinétique de cristallisation des *n*-alcanes [2,3]. Il faut remarquer que le milieu utilisé est souvent simple, heptane ou éther de pétrole. Récemment Ilnycky et Cole [4] ont étudié par DSC l'évolution de la cristallisation des *n*-alcanes dans les fuels en l'absence ou en présence d'additifs.

PARTIE EXPERIMENTALE

Produits

Les *n*-alcanes purs ont été fournis par Interchimie et Polyscience Corporation. Leur pureté est d'au moins 99%. Les gazoles ont été débarrassés des *n*-alcanes par absorption sur tamis moléculaire accélérée par irradiation aux ultrasons de forte puissance [5].

Appareillage

L'analyse calorimétrique différentielle a été conduite au moyen d'un appareil Mettler TA 2000 B fonctionnant de -170°C à 550°C permettant une exploitation quantitative des phénomènes observés. Les échantillons pesés (Mettler H 20 T) sont placés dans des creusets en aluminium qui sont ensuite sertis. Le gaz de balayage utilisé est de l'argon (débit $3,5 \text{ l h}^{-1}$). Les masses de produit ont varié de 20–30 mg. La vitesse de refroidissement a toujours été de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, la vitesse de chauffe a varié suivant le type de manipulation de $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$ à $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. L'exploitation quantitative des effets thermiques nécessite un traitement du signal calorimétrique ainsi que l'étalonnage du microcalorimètre proprement dit. Ce dernier point a été développé et précédemment décrit [6]. Le schéma synoptique de l'ensemble calorimétrique est donné Fig. 1.

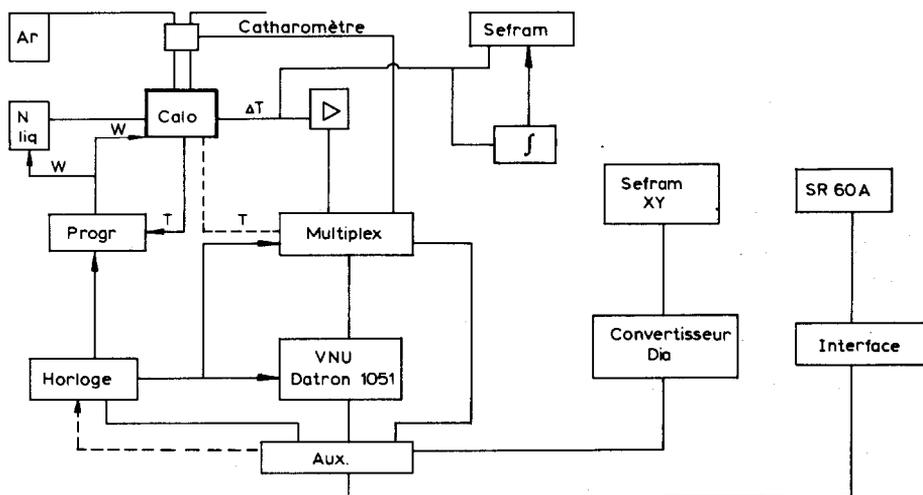


Fig. 1. Schéma synoptique de l'ensemble calorimétrique.

EXPLOITATION, TRAITEMENT DU SIGNAL

L'acquisition des données s'effectue à raison d'une toute les 5 s, le calorimètre fournissant un signal électrique U proportionnel au flux de chaleur. L'exploitation numérique est faite par la méthode des trapèzes selon

$$S = \sum \frac{U_i + U_{i+1}}{2} (t_{i+1} - t_i) = \sum_1^n S_0$$

ou U_i = tension à t_i et U_{i+1} à t_{i+1} , par un ordinateur Texas SR60A. L'étalonnage préalable permet d'obtenir la variation de la sensibilité de l'ensemble calorimétrique en fonction de la température, soit $K = f(T)$ qui est introduite dans le calculateur ainsi que la vitesse de chauffe, les températures initiales et finales, l'intervalle de temps entre deux mesures (ici 5 s) et chaque valeur U_{exp} . A chaque valeur U_{exp} est recalculée $K(T)$ l'élément de surface correspondant S_i puis la somme $\sum K(T)S_i$.

Dans l'étude que nous avons conduite, l'estimation de la ligne de base constitue un problème important, la fonction $Ud = f(T)$ la représentant est introduite à la fin du calcul et le calculateur recalcule chaque valeur d'où la connaissance de l'énergie mise en jeu. La fonction Ud choisie est de nature parabolique, déterminée par trois points choisis sur la courbe ACD. Nous reviendrons dans l'article suivant sur le problème de la détermination de ces trois points.

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES *n*-ALCANES PURS DANS UN MILIEU HYDROCARBONE COMPLEXE DEBARRASSE DES *n*-ALCANES

Nous avons d'abord utilisé un gazole débarrassé des *n*-alcane que nous appellerons DEPA. Le mode opératoire était le suivant: le *n*-alcane choisi est pesé puis additionné de DEPA. Le creuset est serti, pesé à nouveau pour connaître la masse de DEPA ajoutée puis placé en étuve à 50°C pendant 1 h environ pour bien homogénéiser la solution. Le creuset est ensuite placé dans le microcalorimètre qui est mis en descente programmée de température jusqu'à -130°C. Après stabilisation du signal calorimétrique l'échantillon est réchauffé à 1°C min⁻¹. Nous avons représenté Fig. 2 les courbes ACD obtenues avec DEPA puis avec différents *n*-alcane dans DEPA. La ligne de base choisie pour l'exploitation quantitative des effets thermiques est constituée par la courbe ACD de DEPA. Les pourcentages massiques de *n*-alcane ont été choisis voisins de 5%.

Les enthalpies de dissolution sont rassemblées dans le Tableau 1 et comparées aux valeurs d'enthalpie de transition-fusion déterminées dans les mêmes conditions. Les résultats concernant les *n*-alcane solide sont en bon accord avec ceux de Skinner et collaborateurs [7] qui ont utilisé la calorimétrie adiabatique. D'autre part, tous les effets thermiques correspondant à la dissolution des *n*-alcane présentent la même allure: croissance exponentielle

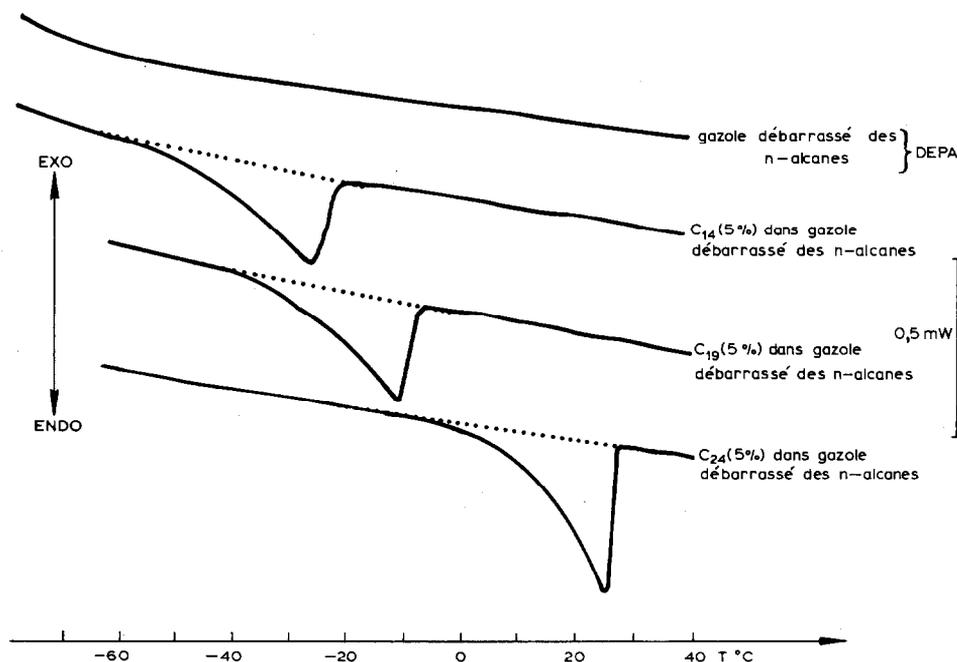


Fig. 2. Courbes ACD obtenues avec un gazole débarrassé des *n*-alcane additionné ou non d'un *n*-alcane pur. Vitesse de chauffe 1°C min⁻¹.

TABLEAU 1

Enthalpies de dissolution des *n*-alcanes dans DEPA

	ΔH_{diss} (J g ⁻¹)	$\Delta H_{\text{trans+fusion}}$ (J g ⁻¹)	Ref. 7
C12	164,0	221,4	
C13	186,2	190,4	
C14	210,5	197,5	
C15	198,8	220,3	
C16	209,9	223,9	
C17	205,0	218,9	
C18	216,8	241,0	241,2
C19	224,3	227,2	222,0
C20	228,1	247,3	247,3
C21	258,6	225,1	213,1
C22	241,9	248,6	248,4
C23	264,7	234,3	233,3
C24	264,5	255,4	254,6
C25	244,8	235,8	237,8

puis retombée brutale après la dissolution du dernier cristal.

L'étude a été poursuivie en faisant varier la concentration de 0–25% en masse pour des *n*-alcanes légers C12 et C15 puis de nombre de carbone plus

TABLEAU 2

Evolution de l'enthalpie de dissolution des *n*-alcanes en fonction de leur concentration dans DEPA

	Q (J g ⁻¹ de gazole)	% Masse	ΔH_{diss} (J g ⁻¹ de <i>n</i> -alcane)
C12	20,0	12,35	161,9
	29,2	17,68	165,1
	33,55	20,49	163,7
C15	11,35	5,81	195,3
	16,7	9,05	184,5
	30,95	15,88	194,9
	49,95	24,28	205,7
C20	14,0	5,89	237,7
	24,1	9,65	249,7
	30,2	12,48	241,9
	37,0	15,20	243,4
	54,2	23,29	232,7
C25	20,45	7,78	262,8
	36,2	13,71	264,0
	54,8	20,07	258,0
	54,8	22,94	238,8

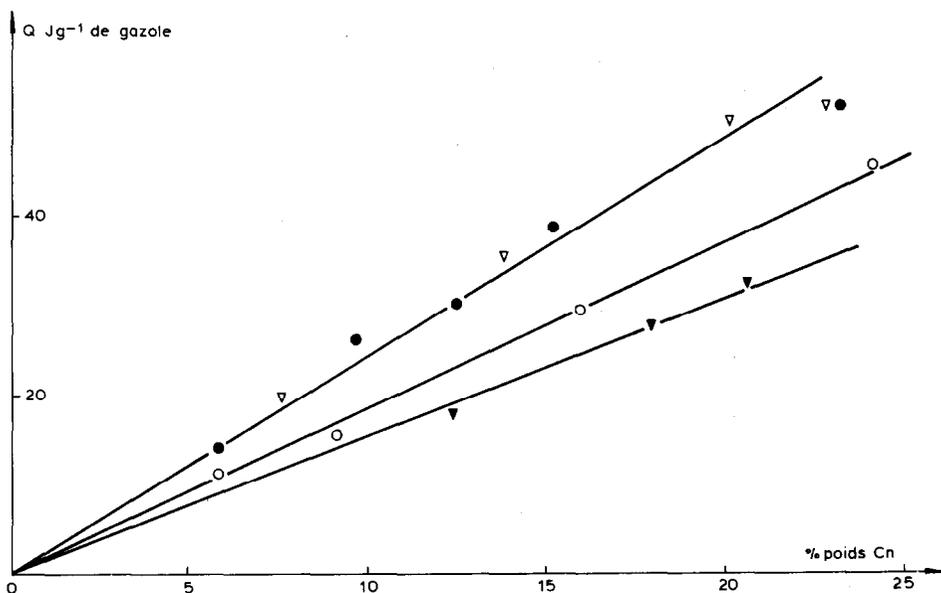


Fig. 3. Enthalpie de dissolution de *n*-alcanes dans DEPA. ▽, C12; ○, C15; ●, C20; ▼, C25.

élevé C20 et C25 toujours dans DEPA. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2 et représentés Fig. 3. Plusieurs remarques peuvent être faites:

(1) l'enthalpie de dissolution des quatre *n*-alcanes étudiés ne varie pas de façon sensible jusqu'aux concentrations de l'ordre de 25% pondéral à la précision des mesures effectuées;

(2) à partir de C20 il n'y a plus de différence marquée entre les enthalpies de dissolution des *n*-alcanes.

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DANS UN MILIEU HYDROCARBONE COMPLEXE CONTENANT UNE DISTRIBUTION DE *n*-ALCANES

Nous avons utilisé la même protocole expérimental que celui décrit précédemment pour la préparation des échantillons. Les vitesses de chauffe ont été de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, de refroidissement $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ dans le domaine de température $-130^{\circ}\text{C} + 30^{\circ}\text{C}$.

(A) Nous avons tout d'abord procédé à des essais avec un milieu contenant des *n*-alcanes de nombre de carbones faibles (C10–C13): un kérosène que nous appellerons KERO. Les courbes ACD obtenues sont représentées Fig. 4 pour KERO seul, puis additionné de C19, puis de C24.

Les effets thermiques dus à la dissolution de chaque *n*-alcane sont comparables à ceux obtenus dans DEPA tant par le profil de l'effet thermique que par la valeur de l'enthalpie mise en jeu. Ceci montre que la

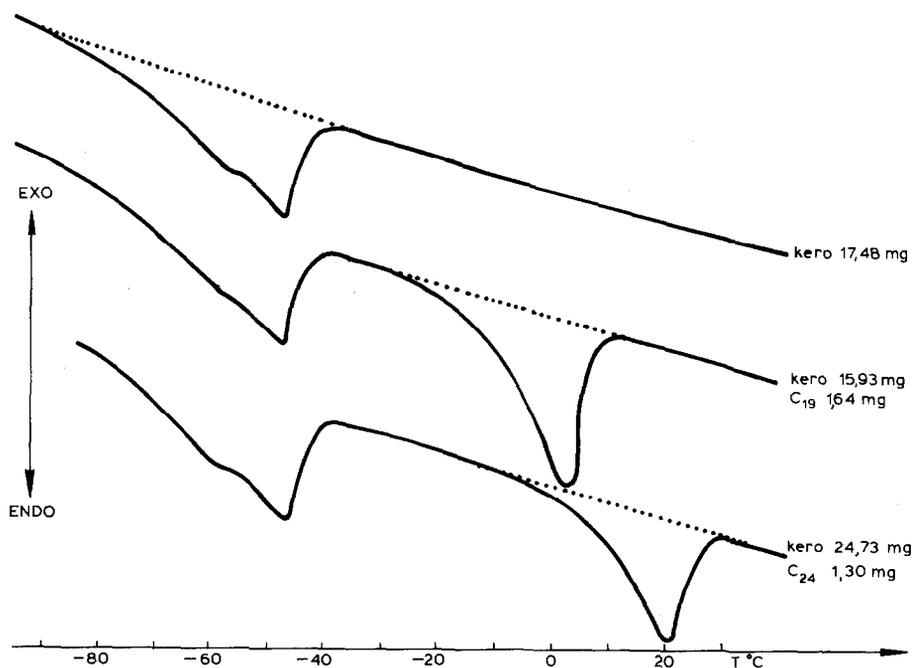


Fig. 4. Courbes ACD d'un kérosène additionné ou non de *n*-alcane. Vitesse de chauffe $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

présence de *n*-alcane légers ne perturbe pas la dissolution de *n*-alcane de nombre de carbones plus éloignés.

(B) Nous avons ensuite utilisé une matrice que nous appellerons Gazole 1 contenant une distribution étendue de *n*-alcane (C12–C30 d'après l'analyse

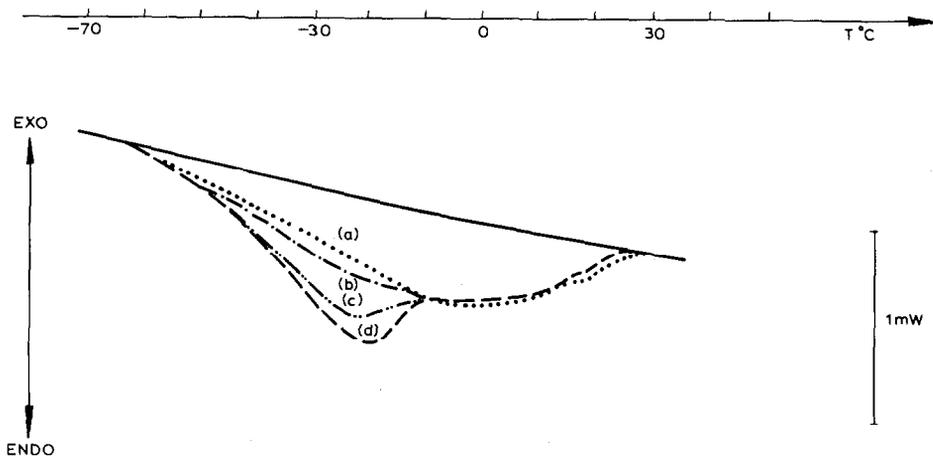


Fig. 5. Courbes ACD du Gazole 1 additionné de différents pourcentages de C14. Gazole 1 + (a) 0% *n*-C14; (b) 2,02% *n*-C14; (c) 4,78% *n*-C14; (d) 6,56% *n*-C14.

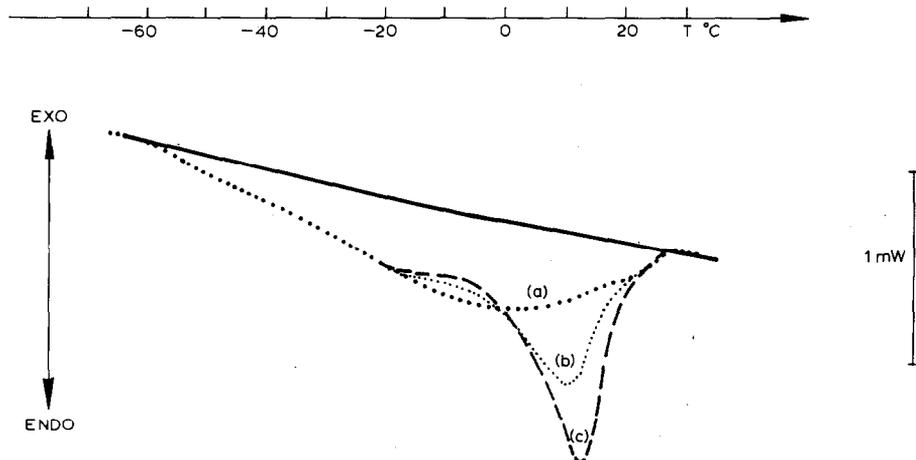


Fig. 6. Courbes ACD du Gazole 1 additionné de différents pourcentages de C21. (a) 0% *n*-C21; (b) 2,21% *n*-C21; (c) 4,09% *n*-C21.

chromatographique) puis additionnée de C14, puis de C21. Les courbes ACD obtenues sont représentées Figs. 5 et 6 pour des pourcentages massiques allant de 2–6%. Pour des pourcentages de 2% les courbes ACD sont profondément modifiées pour C21 alors que pour C14 la modification est moins nette, plus étalée en température et de faible amplitude.

Afin de mettre en évidence de façon plus nette la perturbation causée par l'addition d'un *n*-alcane nous avons procédé à une soustraction des courbes ACD de la façon suivante:

(1) les données du voltmètre numérique correspondant à la courbe ACD de Gazole 1 seul sont stockées sur carte magnétique;

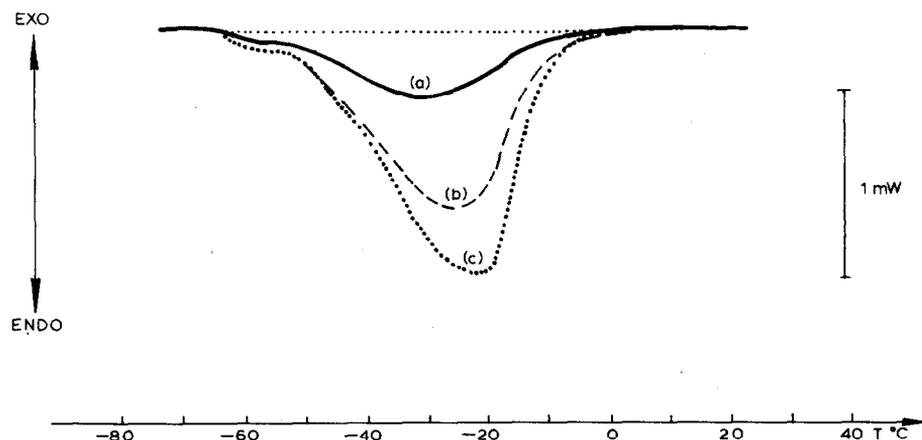


Fig. 7. Courbes différences (Gazole 1 + $x\%$ C14)–Gazole 1. $x =$ (a) 2,02%; (b) 4,78%; (c) 6,56%.

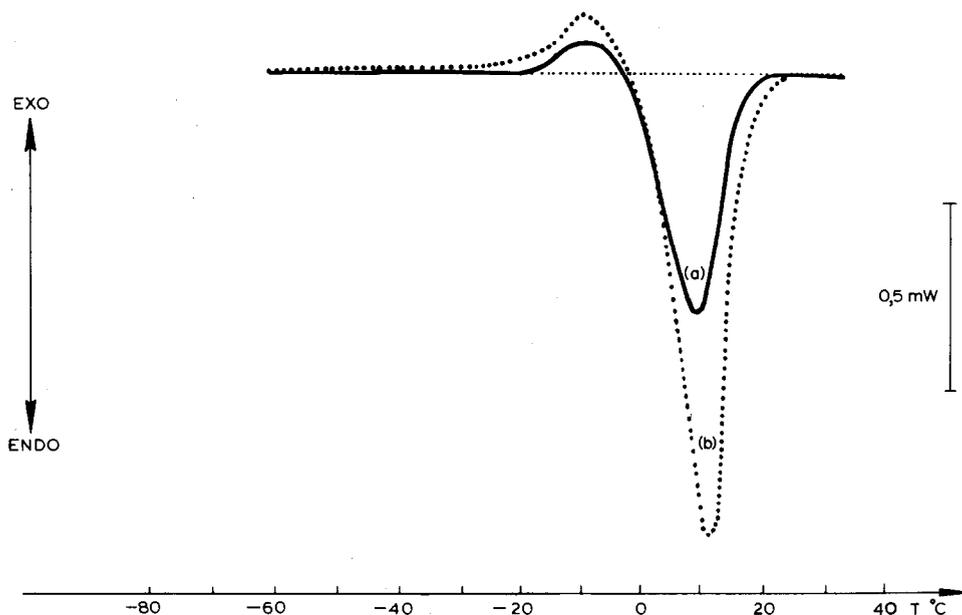


Fig. 8. Courbes différences (Gazole 1 + x % C21)–Gazole 1. $x =$ (a) 2,21%; (b) 4,09%.

(2) une masse la plus proche possible de celle correspondant à Gazole 1 est pesée puis additionnée du *n*-alcane étudié. Les données du voltmètre numérique de la courbe ACD de Gazole 1 + *n*-alcane sont ensuite également stockées sur carte magnétique;

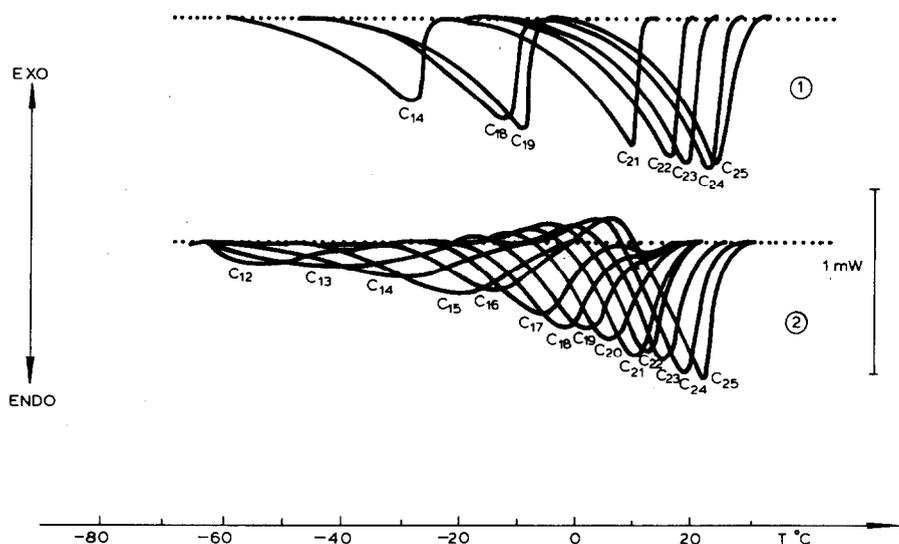


Fig. 9. (1) Courbes ACD DEPA+2% C_n débarrassées de la ligne de base. (2) Courbe différences (Gazole 1 + 2% C_n)–Gazole 1. Vitesse de chauffe 5°C min^{-1} .

(3) le calculateur effectue ensuite la différence entre les deux séries de données, celles-ci étant initialisées l'une par rapport à l'autre pour éviter un décalage systématique entre les deux courbes.

Les courbes obtenues sont représentées Figs. 7 et 8 et confirment bien les observations faites sur les courbes ACD directes:

(1) les courbes différences de C14 sont à pourcentage égal beaucoup plus aplaties que celles correspondantes à C21;

(2) les courbes différences de C21 présentent un effet exothermique précédent le phénomène endothermique correspondant à la dissolution.

Les études ont été poursuivies de façon systématique avec l'ensemble des *n*-alcane de C12–C25, un même pourcentage massique de *n*-alcane étant utilisé, comparable aux quantités habituellement présentes dans un gazole commercial: 2%.

L'ensemble des courbes ACD différences obtenues est représenté Fig. 9. Nous avons également reporté Fig. 9 les courbes ACD de la plupart des *n*-alcane en solution dans DEPA à une concentration massique de 2%. Ces courbes ont été débarrassées de la ligne de base correspondant à DEPA seul pour plus de clarté.

Nous avons ensuite quantifié l'effet thermique dû à la dissolution du *n*-alcane ($\approx 2\%$) dans le Gazole 1. On connaît les effets thermiques dus au Gazole 1 ainsi que ceux dus aux mélanges Gazole 1 + *n*-alcane, en prenant comme ligne de base DEPA. Ainsi, par correction de la quantité de chaleur due au Gazole 1 contenu dans chaque mélange et par soustraction à l'effet thermique global Gazole 1 + *n*-alcane, nous avons pu remonter à la quantité de chaleur due à la dissolution de chaque *n*-alcane.

Le calcul pour des pourcentages massiques plus élevés 4 et 6% pour C14 et

TABLEAU 3

Enthalpies de dissolution des *n*-alcane dans un gazole

<i>n</i> -Alcane	ΔH_{diss} dans Gazole 1 (J g^{-1})
C13	217,2
C14	226,2
C15	231,9
C16	235,2
C17	234,0
C18	232,4
C19	231,8
C20	228,5
C21	224,2
C22	221,3
C23	216,8
C24	211,5
C25	204,3

4% pour C21 ont été effectués. Les effets thermiques dus à la dissolution ramenés en $J\ g^{-1}$ ne sont pas significativement différents à ceux annoncés pour 2%. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3.

L'enthalpie de dissolution croît depuis C13 jusqu'à C16, C17, puis décroît jusqu'à C25 qui est le dernier *n*-alcane étudié. Ce phénomène s'explique par la présence du phénomène exothermique précédant la dissolution.

CONCLUSION

En ce qui concerne les courbes ACD obtenues pour chaque *n*-alcane dans DEPA, leur profil essentiel correspond à un comportement quasi idéal en solution d'où pas d'interaction avec la matrice hydrocarbonée.

Dans une matrice hydrocarbonée contenant des *n*-alcane légers (C10–C13) tel un kérosène, les *n*-alcane de nombre de carbone élevé (C_n ; $n > 19$) conservent un comportement idéal. En revanche pour l'utilisation d'une matrice hydrocarbonée gazole, les *n*-alcane ont un comportement très éloigné de l'idéalité:

(1) au niveau des *n*-alcane légers C12–C17 par un effet thermique de forme symétrique très aplati et étalé sur un large domaine de température: l'augmentation du pourcentage massique de *n*-alcane se traduisant par une amplitude plus grande du signal, le domaine de température restant inchangé. Ce dernier peut se retrouver d'ailleurs pour tous les *n*-alcane étudiés;

(2) à partir de C19 un effet exothermique précédant le phénomène de dissolution a été mis en évidence, vraisemblablement dû à une forte non idéalité de la phase solide, le liquide étant certainement proche de l'idéalité. Des essais en cours avec l'autres matrices hydrocarbonées telles que des bruts ou des bitumes contenant des *n*-alcane allant jusqu'à $n\ C_{40}H_{82}$ confirment la généralité du phénomène;

(3) depuis C14 jusqu'à C25 le domaine de température correspondant à chaque *n*-alcane va décroissant, passant de 55°C pour C14 à 30°C pour C25, d'où le tassement des effets thermiques de chaque *n*-alcane lorsque la température croît.

Cet aspect qualitatif étant considéré, l'exploitation quantitative des courbes ACD différences obtenues peut être envisagée afin de déterminer à partir de la courbe ACD d'un gazole le pourcentage massique de chaque *n*-alcane présent dans le mélange. Cette étude est en cours et fera l'objet d'une publication ultérieure.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 W.R. Turner, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 10 (1971) 238.
- 2 G. Giraud, Thèse, Aix, Marseille 1980.

- 3 J.C. Petinelli, *Rev. Inst. Fr. Pét.*, 34 (1979).
- 4 S. Ilnycky et C.O. Cole, U.S. Pat. 3,961,916 (1976).
- 5 C. Eber et P. Valentin, *Rapport technique ELF ERAP No. 432* (1976) 42.
- 6 P. Claudy, B. Bonnetot, G. Chahine et J.M. Letoffe, *Thermochim. Acta*, 38 (1980) 75.
- 7 A.A. Schaerer, C.J. Busso, A.E. Smith et L.B. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2017.