

**ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES *n*-ALCANES
DANS DES MILIEUX HYDROCARBONES COMPLEXES PAR
ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE.
II. DETERMINATION DU TAUX DE *n*-ALCANES CONTENU DANS
UN GAZOLE. DETERMINATION DU POINT DE TROUBLE**

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)*

P. VALENTIN

Centre de Recherche Elf France de Solaize, B.P. 22, 69360 St. Symphorien d'Ozon (France)

(Reçu le 5 avril 1983)

ABSTRACT

The study of the thermal behavior of *n*-alkanes in a hydrocarbon matrix has been carried out by means of a Mettler TA 2000 B heat flow differential scanning calorimeter. A quantitative method to determine the composition in *n*-alkanes contained in a gas oil is described. It is assumed that the determination of the cloud point by means of DSC measurements can be obtained with a good precision.

RÉSUMÉ

Le comportement thermique de mélanges complexes de *n*-alcane à l'état solide ou dans une matrice hydrocarbonée débarrassée des *n*-alcane a été étudié au moyen d'un micro-calorimètre Mettler TA 2000 B. Une méthode de détermination du taux global de *n*-alcane contenus dans un gazole a été mise au point. La détermination du point de trouble des gazoles peut être effectuée par ACD avec une précision supérieure à la norme NFT 60105.

INTRODUCTION

L'étude du comportement thermique des *n*-alcane dans une matrice hydrocarbonée complexe a été poursuivie afin de déterminer par ACD le taux de *n*-alcane contenu dans un gazole industriel. En effet, nous avons représenté Fig. 1 les courbes ACD d'un gazole avant et après avoir été débarrassé des alcane. Ceci met en évidence que l'effet endothermique débutant vers -80°C et s'étalant jusqu'à $+20^{\circ}\text{C}$ correspond à la dissolution

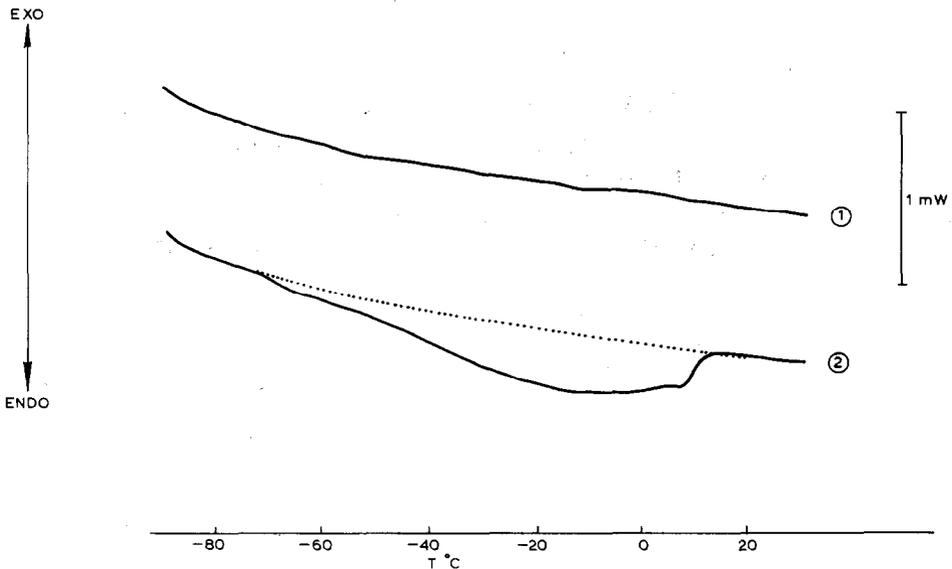


Fig. 1. Courbes ACD d'un gazole débarrassé ou non des n -alcane. 1, Gazole débarrassé des n -alcane. Masse d'échantillon 20,60 mg. 2, Gazole initial. Masse d'échantillon 20,53 mg. Vitesse de chauffe $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

des n -alcane précipités au cours du refroidissement dans la matrice hydrocarbonée. Il est donc possible de déterminer l'enthalpie mise en jeu au cours de la dissolution.

L'accès au taux de n -alcane présents dans le gazole est possible moyennant certaines approximations compte-tenu de la complexité du système étudié. En effet, pour chaque n -alcane P_i , deux équilibres sont à considérer



(1) concerne le n -alcane P_i solide pur en équilibre dans le mélange m solide, et (2) correspond à l'équilibre entre le n -alcane P_i pur solide et à l'état dissout dans la matrice hydrocarbonée.

La grandeur mesurée correspond à la somme $\Delta H_1 + \Delta H_2$. Il est donc évident que l'approximation la plus simple consiste à considérer une loi $\Delta H = f(T)$ pour accéder au taux de n -alcane présents. Cette approximation rend difficile la détermination de la composition locale en n -alcane mais devrait avoir peu d'incidence sur la composition globale. Pour ces études le protocole retenu est le suivant: l'échantillon est refroidi jusqu'à -130°C puis après stabilisation il est réchauffé à une vitesse de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$ jusqu'à 50°C .

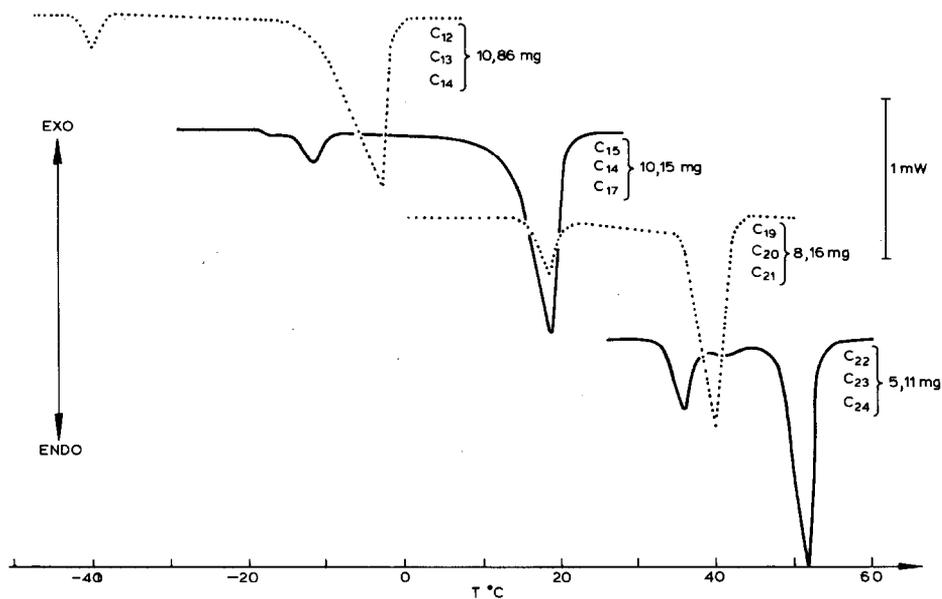


Fig. 2. Courbes ACD des mélanges ternaires de *n*-alcane. Vitesse de chauffe $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DE MELANGE DE *n*-ALCANES DANS UNE MATRIE HYDROCARBONEE COMPLEXE

Afin de se rapprocher au maximum des caractéristiques d'un gazole, des mélanges de *n*-alcane ont été constitués et dissous dans une matrice gazole

TABLEAU 1

Enthalpie de dissolution dans DEPA et enthalpie de transition-fusion de mélange de *n*-alcane

Mélange	%Poids	ΔH_{diss} (J g^{-1})	$\Delta H_{\text{trans.+fusion}}$
1 { C12 C13 C14	24,0 { 7,8 8,1 8,1	182,8	164,0
2 { C15 C16 C17	24,7 { 8,3 8,1 8,3	186,2	186,6
3 { C19 C20 C21	18,6 { 6,2 6,1 6,3	242,7	205,2
4 { C22 C23 C24	17,1 { 5,7 5,7 5,7	246,9	216,0

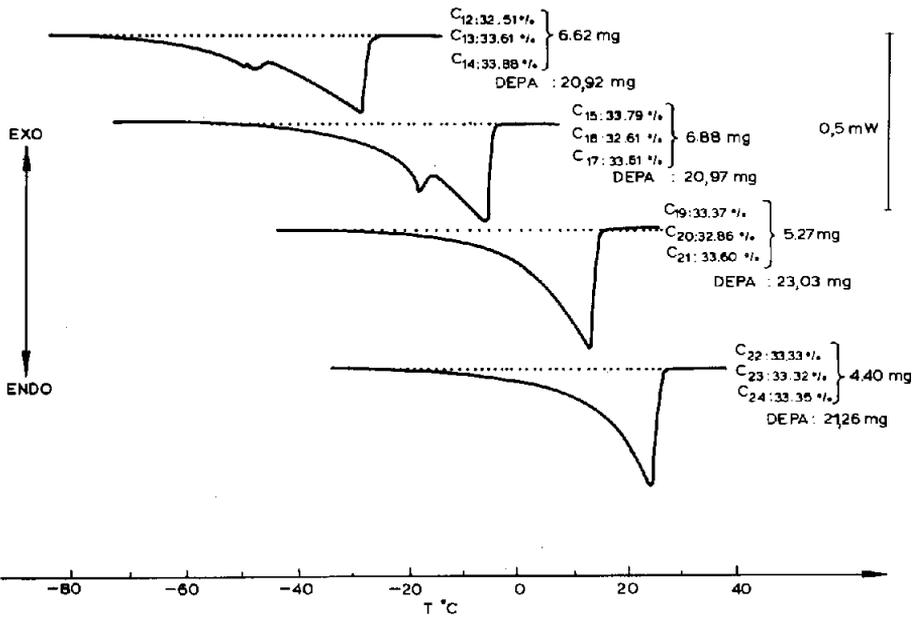


Fig. 3. Courbes ACD des mélanges ternaires de *n*-alcane dans un gazole débarrassé des *n*-alcane (DEPA). Vitesse de chauffe $1^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

débarrassée des *n*-alcane puis contenant une distribution connue de ces *n*-alcane.

(a) Tout d'abord des mélanges ternaires ont été constitués et les enthalpies de dissolution dans DEPA déterminées comme précédemment. Les résultats sont donnés dans le Tableau 1. Les pourcentages en poids de *n*-alcane ont

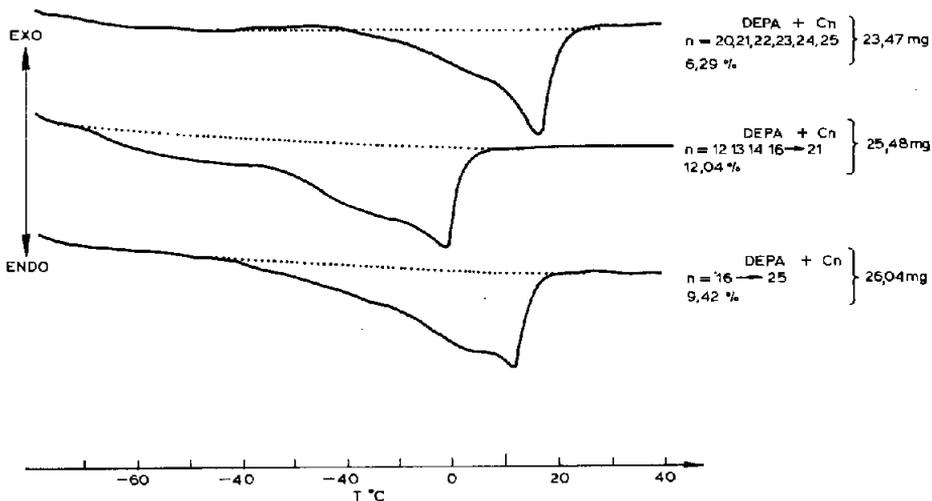


Fig. 4. Courbes ACD des mélanges complexes de *n*-alcane dans un gazole débarrassé des *n*-alcane (DEPA).

TABLEAU 2

Enthalpies de dissolution de mélanges complexes de *n*-alcane dans DEPA

	<i>n</i> -Alcane	% <i>n</i> -Alcane	ΔH (J g ⁻¹)
5	11,48	C12	2,23
		C13	2,23
		C14	2,73
		C16	2,12
		C17	2,17
6	12,59	C16	2,08
		C17	2,02
		C18	2,01
		C19	2,29
		C20	2,13
		C21	2,06
7	6,29	C20	0,97
		C21	1,09
		C22	1,09
		C23	1,03
		C24	1,08
		C25	1,03
8	12,04	C12	1,12
		C13	1,11
		C14	1,36
		C16	2,10
		C17	2,09
		C18	1,01
		C19	1,15
		C20	1,07
		C21	1,03
9	9,42	C16	1,03
		C17	1,00
		C18	1,00
		C19	1,14
		C20	1,55
		C21	1,57
		C22	0,55
		C23	0,52
		C24	0,54
		C25	0,52
10	8,84	C21	1,07
		C22	1,14
		C23	1,12
		C24	1,08
		C25	1,08
		C26	1,15
		C27	1,08
		C28	1,12

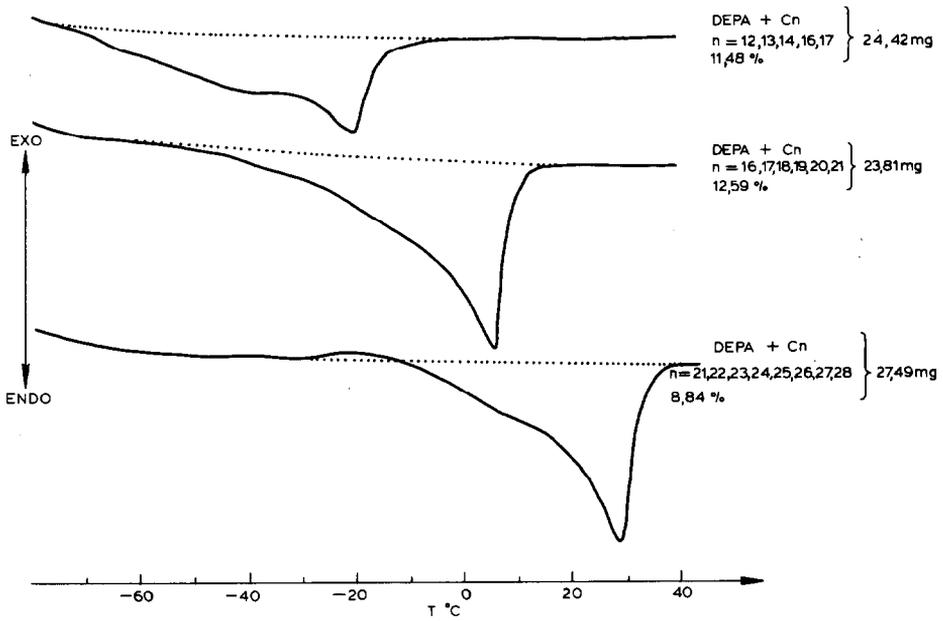


Fig. 5. Courbes ACD des mélanges complexes de *n*-alcane dans un gazole débarrassé de *n*-alcane (DEPA).

TABLEAU 3

Composition pondérale en *n*-alcane du gazole utilisé

C11	0,07
C12	0,18
C13	0,32
C14	0,47
C15	0,64
C16	0,65
C17	1,04
C18	1,33
C19	1,83
C20	2,04
C21	1,66
C22	1,25
C23	0,92
C24	0,71
C25	0,48
C26	0,35
C27	0,23
C28	0,16
C29	0,10
C30	0,06
C31	0,04

Soit au total 14,53%

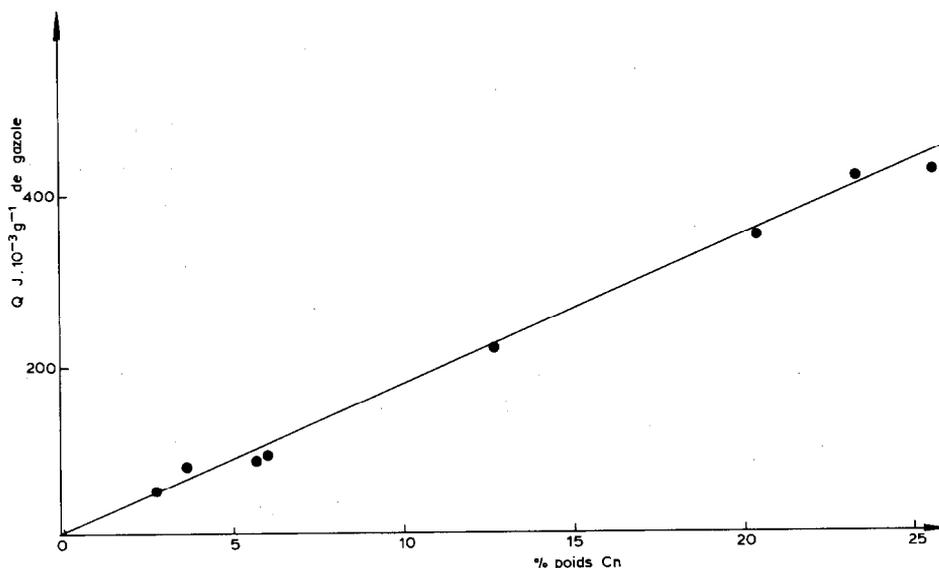


Fig. 6. Enthalpie de dissolution du mélange de *n*-alcane dans le gazole débarrassé des *n*-alcane.

été calculés de façon à être de l'ordre de ceux des gazoles de raffineries. Figure 2 sont représentées les courbes ACD correspondant à ces quatre mélanges à l'état solide puis dans DEPA (Fig. 3). Un accident est visible sur les courbes ACD de dissolution des mélanges 1 et 2 (Fig. 2). Il est dû à la transition solide \rightleftharpoons solide de chaque mélange ternaire nettement séparée de la fusion alors que sur les mélanges 3 et 4 transition et fusion sont beaucoup plus proches. Compte-tenu des interactions importantes existant à l'état solide entre les *n*-alcane, les enthalpies de dissolution des mélanges di-

TABLEAU 4

Evolution de l'enthalpie de dissolution du mélange de *n*-alcane en fonction de la concentration

% Pondéral	$\Delta H \times 10^{-2}$ (J g ⁻¹ de gazole)	ΔH_{diss} (J g ⁻¹)
2,85	5,65	198,2
5,86	9,54	163,8
4,65	8,58	184,5
6,09	9,92	162,9
12,86	22,93	178,3
23,31	44,03	188,9
25,63	44,74	174,6

$$\overline{\Delta H}_{\text{diss}} = 179,75 \text{ J g}^{-1}$$

minuent de façon sensible par rapport aux enthalpies de dissolution des *n*-alcane pris séparément.

(b) Mélanges complexes des *n*-alcane. Six mélanges ont été constitués par dissolution directe dans DEPA, chaque *n*-alcane ayant comme précédemment un pourcentage poids du même ordre que les autres *n*-alcane du mélange. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 2. Ces résultats appellent plusieurs remarques:

l'enthalpie de dissolution d'un mélange complexe de *n*-alcane est nettement inférieure à l'enthalpie de dissolution de un et même de trois *n*-alcane en mélange;

d'autre part pour les mélanges de *n*-alcane lourds ($n > 20$), l'enthalpie de dissolution est plus faible que celle correspondant à des mélanges de *n*-alcane légers. Nous avons représenté Figs. 4 et 5 les courbes ACD des mélanges étudiés. Pour les mélanges 7 et 10 un effet exothermique se produit avant la dissolution endothermique. Ce phénomène avait déjà été décrit pour les *n*-alcane purs à partir de C20 dans un milieu gazole [1];

enfin nous avons utilisé une autre matrice hydrocarbonée sans noter de différences significatives entre les courbes ACD obtenues. Ceci étant prévisible, composition et masse molaire des matrices variant peu.

D'un gazole de raffinerie a été extrait les *n*-alcane et l'analyse chromatographique a été conduite pour obtenir la composition (Tableau 3). Cette étude a été effectuée afin de s'assurer si les valeurs trouvées avec des mélanges de 5 à 11 *n*-alcane étaient comparables à celles du mélange de *n*-alcane contenu dans un gazole. Nous avons également fait varier la concentration de 0–25% poids. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4 et représentés Fig. 6.

Ici encore une variation linéaire de l'enthalpie mise en jeu est observée. Un lissage des points par la méthode des moindres carrés fournit l'enthalpie de dissolution du mélange. La valeur faible de cette enthalpie de dissolution comparée aux valeurs obtenues pour les autres mélanges peut s'expliquer par le processus d'obtention du mélange des *n*-alcane où de faibles quantités de matrice hydrocarbonée peuvent rester occluses dans le solide obtenu. Ceci nous a conduit à toujours utiliser des gazoles synthétiques formulés à partir d'une matrice débarrassée des *n*-alcane et de *n*-alcane purs.

DETERMINATION DU TAUX DE *n*-ALCANES CONTENU DANS UN GAZOLE

(a) Le but de l'étude est de disposer d'une méthode thermoanalytique de détermination du taux de *n*-alcane quelles que soient les caractéristiques du gazole étudié, c'est-à-dire indépendante de la concentration et de la composition en *n*-alcane. A partir de la mesure de l'effet thermique dû à la dissolution du mélange de *n*-alcane, l'accès au taux de *n*-alcane présents nécessite l'utilisation d'une loi enthalpie de dissolution–température. En

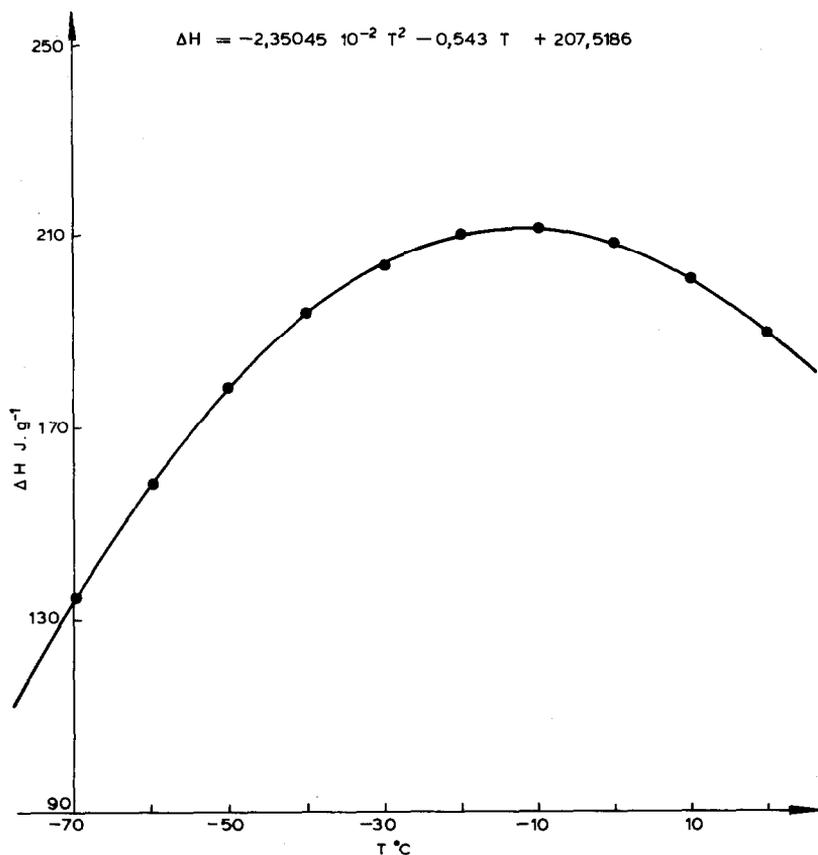


Fig. 7. Variation de l'enthalpie de dissolution des mélanges de *n*-alcane en fonction de la température.

TABLEAU 5

Evolution de l'enthalpie de dissolution du mélange de *n*-alcane en fonction de la concentration

Mélange	Concentration en <i>n</i> -alcane		
	% Réel	% Pondéral trouvé	Ecart %
5	11,48	11,26	-1,9
C12 → C17			
6	12,59	13,15	+4,4
C16 → C21			
7	6,29	6,22	-1,1
C20 → C25			
8	12,04	12,51	+3,9
C12 → C21			
9	9,42	9,15	-2,9
C16 → C25			
10	8,84	9,12	+3,2
C21 → C28			

effet, des essais effectués avec une valeur constante montrent un écart important entre le taux réel et calculé surtout sur des gazoles riches en n alcanes légers. Les manipulations précédentes montrent que l'enthalpie de dissolution des six mélanges utilisés est croissante en partant des mélanges de n -alcanes légers, passant par un maximum, puis décroissante en raison de l'effet exothermique observé (mélange 7-10). C'est pourquoi une loi de variation enthalpie de dissolution, température de forme parabolique a été choisie. Les ajustements ont été effectués par approximations successives sur des mélanges de composition connue. Nous l'avons représentée Fig. 7 et testée. Le traitement des données calorimétriques et le calcul de l'effet thermique dû à la dissolution des n -alcanes a déjà été décrit [1]. Pour accéder au taux de n -alcanes, le calculateur pour chaque intervalle Δt (ici 5 s) recalcule la température moyenne T_i et par suite la valeur de l'enthalpie de dissolution ΔH_i . Connaissant l'énergie mesurée Q_i et la masse de gazole utilisée, la fraction de n -alcanes dissout sur chaque intervalle t_i est calculée, puis sommée d'où l'obtention du taux global de n -alcanes. Les résultats obtenus sur les mélanges synthétiques 5-6-7-8-9-10 sont donnés dans le Tableau 5 et sont en bon accord quelle que soit la distribution de n -alcanes.

(b) Détermination de la ligne de base $Ud = f(t)$. Précédemment nous avons évoqué le problème de la ligne de base et celle utilisée jusqu'alors était la courbe ACD de DEPA. Malheureusement pour un gazole quelconque, il est nécessaire de définir une ligne de base qui peut être différente de celle utilisée pour l'étude précédente car la matrice hydrocarbonée peut être différente. Afin de faire une exploitation rigoureuse des résultats micro-

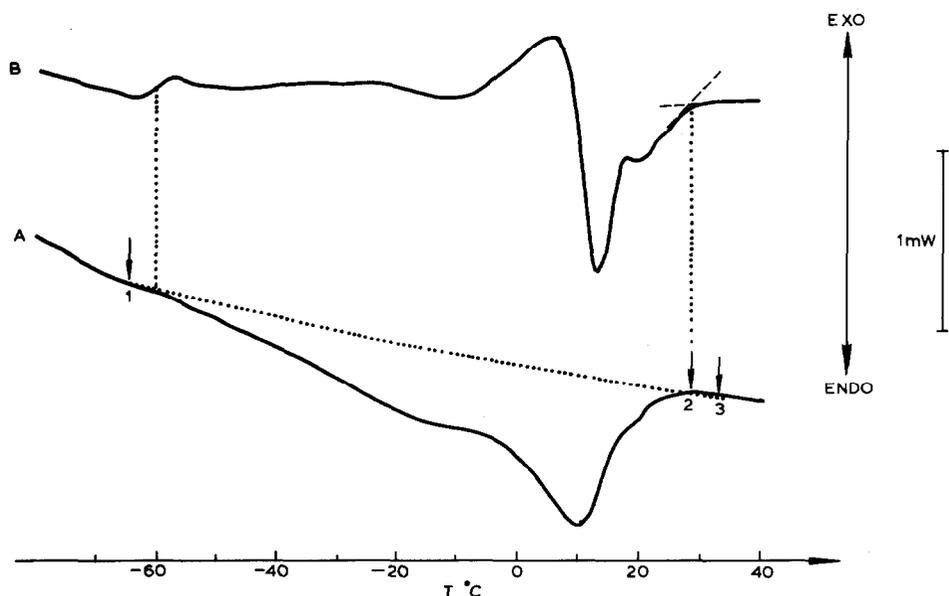


Fig. 8. Détermination de la ligne de base pour un gazole de raffinerie. A, Signal calorimétrique. B, Dérivée du signal calorimétrique.

TABLEAU 6

Répétabilité des résultats obtenus en programmation dynamique

Valeur moyenne $\overline{\Delta H} = \Sigma \Delta H_i / N = 5,752 \text{ cal g}^{-1}$ et l'écart type: $\sigma^2 = 1/N \Sigma \Delta H_i^2 - \overline{\Delta H}^2$.
 $\sigma = 0,213 \text{ cal g}^{-1}$

Masse d'échantillon (mg)	ΔH (J)	ΔH (J g^{-1})
23,86	0,552	23,14
23,79	0,554	23,32
23,48	0,537	22,87
23,58	0,579	24,59
23,44	0,548	23,39
24,12	0,618	25,66
23,90	0,587	24,60
23,47	0,557	23,74
23,65	0,555	23,51

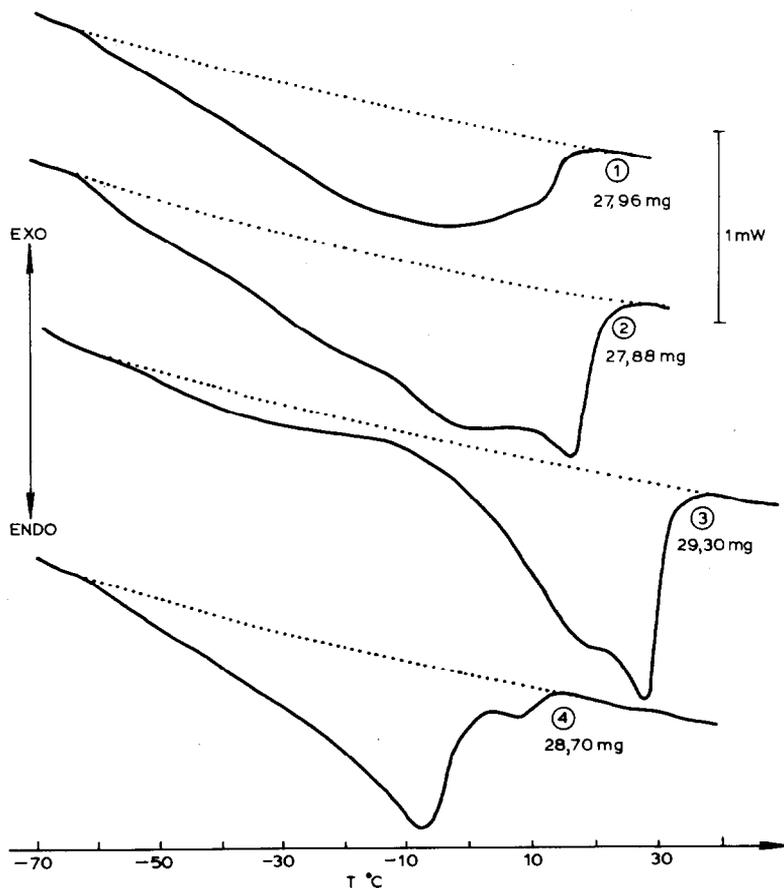


Fig. 9. Courbes ACD des différents gazoles synthétiques.

calorimétriques, nous avons tracé la dérivée du signal calorimétrique afin de mettre en évidence les points singuliers de la courbe ACD. Après différents essais, nous avons décidé d'utiliser cinq points. Les coordonnées de ces points sont:

$$\begin{array}{ll} U_{i-2}, & -2\Delta t \\ U_{i-1}, & -\Delta t \\ U_i, & 0 \\ U_{i+1}, & \Delta t \\ U_{i+2}, & 2\Delta t \end{array}$$

avec $U = at^2 + bt + c$ et toujours $(dU/dt)_{t=0} = b$, il vient la méthode des moindres carrés

$$b = \frac{\begin{vmatrix} \sum t^2 & \sum U & n \\ \sum t^3 & \sum tU & \sum t \\ \sum t^4 & \sum t^2U & \sum t^2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \sum t^2 & \sum t & n \\ \sum t^3 & \sum t^2 & \sum t \\ \sum t^4 & \sum t^3 & \sum t^2 \end{vmatrix}}$$

Notre choix des coordonnées conduit à une grande simplification puisque

TABLEAU 7

Composition des gazoles synthétisés et résultats obtenus en programmation dynamique

n-Alcanes	1 (%)	2 (%)	3 (%)	4 (%)
C13	1,60	2,63	0,37	2,00
C14	2,34	2,69	0,34	2,16
C15	1,91	2,62	0,36	2,06
C16	1,94	2,42	0,38	2,08
C17	1,62	2,22	0,34	2,09
C18	1,37	2,81	0,31	2,03
C19	1,12	1,78	0,31	1,04
C20	0,97	1,65	0,30	0,19
C21	0,78	1,49	1,97	0,17
C22	0,62	1,37	2,02	0,24
C23	0,45	1,20	2,04	0,19
C24	0,36	0,96	1,01	0,21
C25	0,24	0,56	1,00	0,19
C26	0,18	0,24	1,02	0,19
C27	0,08	0,07	1,03	
C28	0,07		1,03	
	Soit 15,65%	Soit 24,71%	Soit 13,83%	Soit 14,84%
	% Calculé 15,46	% Calculé 23,88	% Calculé 14,46	% Calculé 14,42
	Ecart % -1,2	Ecart % -3,35	Ecart % +4,5	Ecart % -2,8

toutes les sommes de puissances impaires de t sont nulles et il reste

$$b = \frac{[(\sum t^2)^2 - n\sum t^4] \sum ty}{(\sum t^2)^3 - n\sum t^2 \sum t^4}$$

soit tous calculs faits avec $\Delta t = 5$ s

$$\left(\frac{dU}{dt}\right)_{t=0} = 4 \times 10^{-3} (10U_{i+2} + 5U_{i+1} - 5U_{i-1} - 10U_{i-2})$$

Un signal dérivé acceptable est obtenu dont le bruit ramené au signal calorimétrique réel (sensibilité $100 \mu\text{V}$) est de 20×10^{-9} V. Les trois points choisis sont:

(1) à basse température, situé à une température 5°C plus basse que le point correspondant au changement de pente observé sur la dérivée première;

(2) situés après la fin de dissolution des n -alcanes;

d'autre part une faible courbure est imposée à la parabole choisie. Les calculs ne s'effectuent que si la valeur du coefficient du terme de degré 2 est inférieure à 5×10^{-8} . Un exemple est représenté Fig. 8.

(c) Répétabilité des résultats. Neuf manipulations successives ont été réalisées sur une gazole de raffinerie afin de tester la méthode et de quantifier l'erreur possible sur la quantité de chaleur correspondant à la dissolution des n -alcanes dans la matrice hydrocarbonée. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 6.

(d) Applications à des gazoles. Quatre gazoles ont été synthétisés. Les courbes ACD sont représentées Fig. 9. Les compositions sont données dans

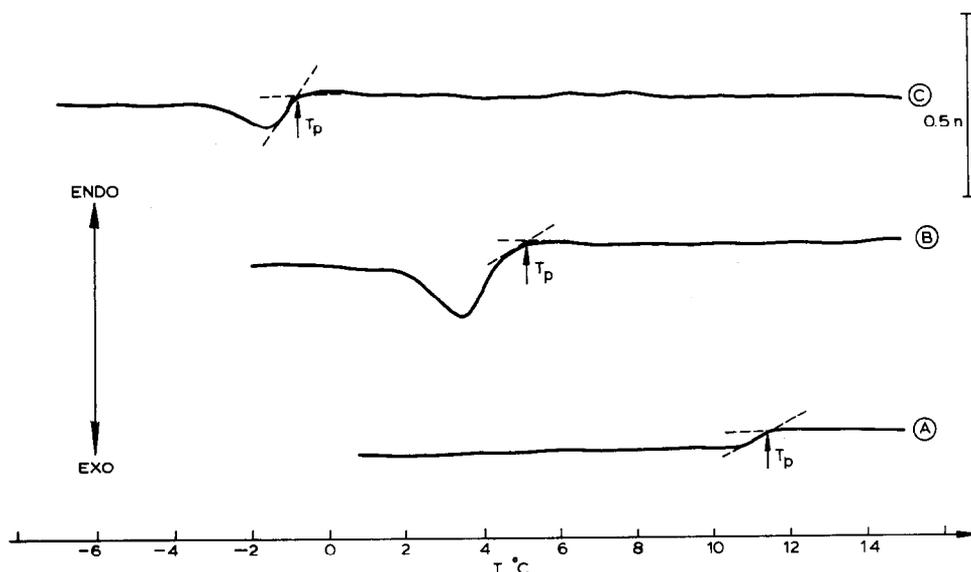


Fig. 10. Courbes ACD obtenues avec différents gazoles. Détermination de la température d'apparition des cristaux des n -alcanes. A, 23,57 mg; B, 23,35 mg; C, 24,01 mg.

TABLEAU 8

Répétabilité obtenue sur deux gazoles de la température d'apparition des cristaux

T(°C)	
Gazole A	Gazole B
11,6	5,25
11,65	5,3
11,5	5,2
11,5	5,2
11,55	5,2
11,35	5,2
11,35	5,25

le Tableau 7. Les gazoles 1 et 2 ont été formulés de façon à être le plus proche possible de gazoles de raffinerie, les gazoles 3 et 4 ont été volontairement constitués avec davantage de *n*-alcane légers pour 4 et de *n*-alcane lourds pour 3 afin de s'écarter notablement d'une distribution équipondérale. L'écart maximal obtenu reste inférieur à 5%. Ceci montre bien que l'ACD permet d'obtenir le taux de *n*-alcane dans un gazole avec une précision satisfaisante compte-tenu de la durée de l'analyse (1/2 h).

DETERMINATION DU POINT DE TROUBLE

Le point de trouble d'un gazole correspond à l'apparition des premiers cristaux de *n*-alcane. Il paraît donc possible de déterminer ce point par microcalorimétrie de façon rigoureuse puisque toute apparition de cristaux s'accompagnera d'un effet exothermique.

Afin de se rapprocher des conditions expérimentales dans lesquelles le point de trouble est déterminé (norme NFT 60105) nous avons procédé en descente de température à une vitesse de $0,5^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Trois gazoles A, B, C

TABLEAU 9

Evolution de la température d'apparition des cristaux en fonction de la vitesse de refroidissement

Vitesse de refroidissement (°C min ⁻¹)	T(°C)	
	Gazole A	Gazole B
5	8,5	
3,5	9,5	3,75
2	10,5	4,70
1	11,25	5,15
0,5	11,65	5,25
0,2		5,45

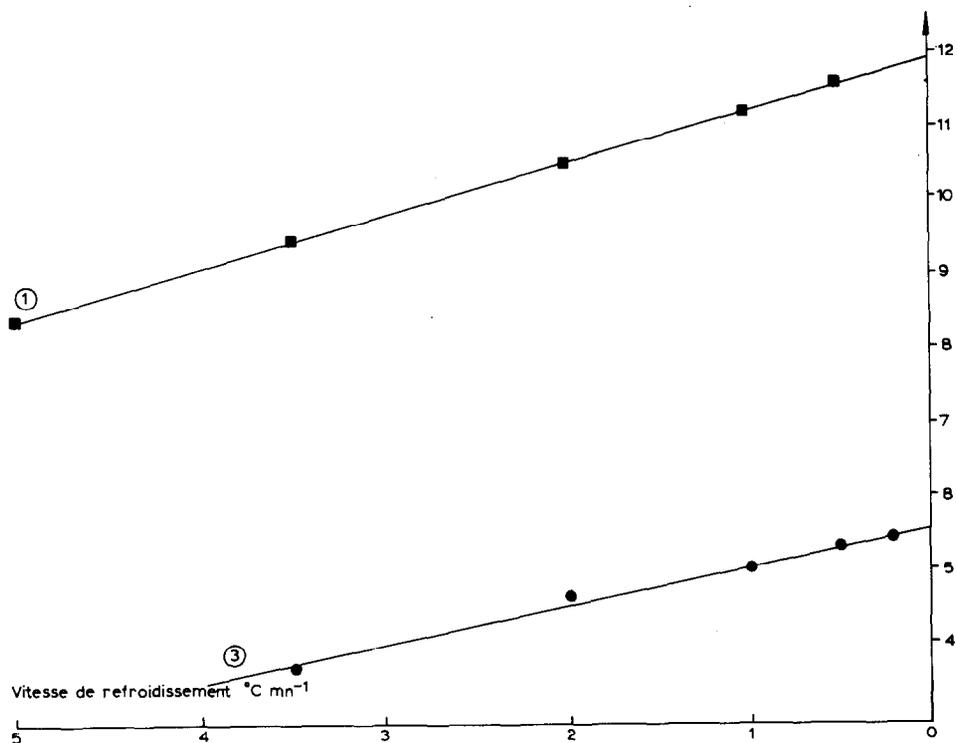


Fig. 11. Evolution de la température d'apparition des cristaux en fonction de la vitesse de refroidissement du gazole.

ont été utilisés, les quantités de n alcanes susceptibles de précipiter au point de trouble étant très différentes. Les courbes ACD obtenues sont représentées Fig. 10.

(a) Répétabilité

Des essais de répétabilité sur les gazoles A et B ont été effectués.

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau 8. Afin de comparer la répétabilité obtenue avec celle de la norme NFT 60105 (2°C), une analyse statistique a été effectuée sur le gazole A donnant les valeurs les plus dispersées. La répétabilité est alors de 0,4°C, valeur bien inférieure à celle de la norme.

(b) Influence de la vitesse de refroidissement

Quelle que soit la vitesse de refroidissement utilisée, un retard à la cristallisation est toujours observé. Nous avons donc procédé à des déterminations de la température d'apparition des cristaux sur les deux gazoles A et B en utilisant différentes vitesses de refroidissement. Les

résultats sont donnés dans le Tableau 9 et représentés Fig. 11. Une évolution linéaire de la température d'apparition des cristaux est observée en fonction de la vitesse de refroidissement. En extrapolant à vitesse de refroidissement nulle, la température d'apparition des cristaux est respectivement pour le gazole A de 11,90°C et pour le gazole B de 5,55°C.

CONCLUSION

Ce travail a permis de mettre en évidence les possibilités de l'ACD pour la résolution des problèmes posés par les produits pétroliers. En effet, la détermination précise (5% <) du taux de *n*-alcanes dans un gazole peut être obtenue en un temps relativement court (1/2 h). Les essais effectués avec des gazoles de distribution en *n*-alcanes ou de composition globale très différentes ont montré que la méthode était toujours applicable. La détermination de la température d'apparition des cristaux (point de trouble) peut être obtenue facilement avec une répétabilité bien supérieure à celle de la norme NFT 60105 quelles que soient la quantité et la distribution de *n* alcanes susceptibles de précipiter.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 F. Bosselet, J.M. Letoffe, P. Claudy, S. Esson et P. Valentin, *Thermochim. Acta*, 70 (1983) 7.