

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES *n*-ALCANES DANS DES MILIEUX HYDROCARBONES COMPLEXES PAR ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE. III. ETUDE EN PROGRAMMATION DISCONTINUE DE TEMPÉRATURE

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

A study of the thermal behavior of *n*-alkanes in the solid state or in a hydrocarbon matrix has been carried out using a stepwise programming of temperature. In the case of pure *n*-alkanes the separation between the transition peak and the melting peak can be easily increased and the enthalpy of each thermal effect can be determined. The precipitated amount of *n*-alkanes contained in middle distillates has been obtained vs. temperature.

RÉSUMÉ

L'étude du comportement thermique des *n*-alcane à l'état solide ou dans une matrice hydrocarbonée a été poursuivie en utilisant une programmation discontinue de température. L'augmentation obtenue du pouvoir séparateur permet de déterminer l'enthalpie de transition et de fusion des *n*-alcane purs. Dans le cas des gazoles cette technique permet d'accéder au taux de *n*-alcane précipités en fonction de la température.

INTRODUCTION

L'étude du comportement thermique des *n*-alcane purs ou en solution dans un milieu hydrocarboné complexe a été conduite en utilisant une programmation de température non plus linéaire mais discontinue. Cette technique a déjà été proposée pour les mesures de chaleur spécifique [1] ou la détermination de pureté d'échantillons [2]. Un tel mode de fonctionnement permet d'attendre le temps nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique de l'échantillon qui ne peut le plus souvent être obtenu par une programma-

tion linéaire de température. Dans le cas de l'appareil Mettler TA 2000 B la masse du produit étudié est faible et le temps de réponse de l'appareil étant court, l'équilibre thermique est rapidement atteint. Nous avons utilisé cette technique dans le cas des gazoles afin de déterminer le taux de *n*-alcane précipités en fonction de la température.

PRINCIPE

Le calorimètre est maintenu à la température T . En un temps t , la température du calorimètre est élevée de $T + \Delta T$ et stabilisée à cette nouvelle valeur. En l'absence de transition le pic de surface S (exprimé en V_s) est proportionnel à la différence des capacités calorifiques; nacelle + échantillon et nacelle de référence, et contient un terme S' dû à la dissymétrie du calorimètre

$$S = K(C_1 - C_2) + S'$$

Dans le cas d'une transition ou d'une dissolution s'ajoute un terme S'' prépondérant vis-à-vis des autres termes, ceux-ci n'intervenant qu'au niveau de correction. Ce travail déjà a été partiellement décrit [3].

Les manipulations étant souvent longues, une automatisation totale a été réalisée. Une télécommande du programmeur est asservie à une horloge. Le schéma synoptique de l'ensemble est représenté Fig. 1. L'horloge peut commander le programme de température (palier-montée) et à des intervalles

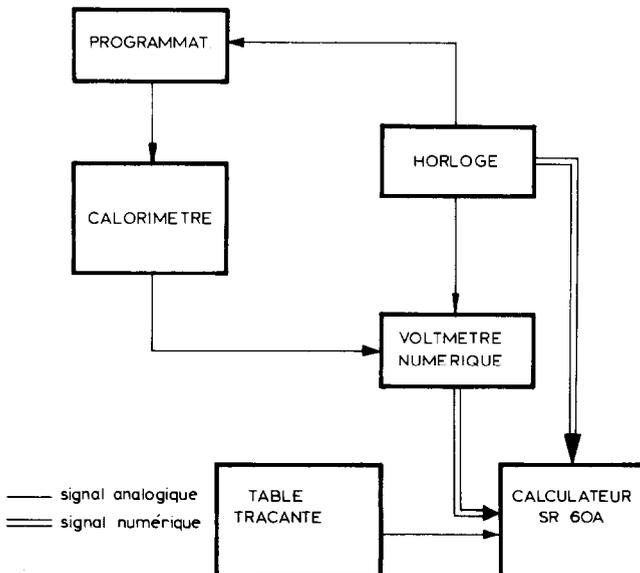


Fig. 1. Schéma synoptique de l'ensemble calorimétrique.

de temps fixes, elle donne les ordres de mesure. Le calculateur reçoit les données et connaissant l'heure et le programme de température, effectue l'intégration du flux de chaleur et tout calcul sous contrôle de son programme.

CALCULS

Pour le calcul de la surface, la procédure suivante a été utilisée (Fig. 2). Avant l'escalier de T de (t_2-t_3) la moyenne du signal U_m est calculée à t_3 . A t_0 débute l'escalier jusqu'à t_1 et l'intégration est effectuée par la méthode des paraboles jusqu'à t_2 et de t_2 à t_3 , U'_m est calculé. La surface du pic est prise comme étant définie par l'effet thermique et les segments ABC. Le fait de ne pas revenir à la ligne de base après l'escalier a été attribué à une dissymétrie thermique du four.

ETALONNAGE

L'étalonnage a été réalisé en utilisant une masse connue d'acide benzoïque (NBS) dont la capacité calorifique a été déterminée par calorimétrie adiabatique basse température. Ceci avait pour but de s'assurer si la sensibilité calorimétrique K_2 était affectée par le type de programmation utilisé.

Nous avons représenté Fig. 3 l'évolution de la sensibilité K_2 en fonction de la température dans le domaine -80 à $+30^\circ\text{C}$, les escaliers de température étant de 2°C , la durée de chaque escalier a été fixée à 1200 s afin d'être sûr d'avoir atteint l'équilibre thermique. Nous avons également reporté Fig. 3 les valeurs de K_2 obtenues en programmation dynamique. Il n'y a pas de

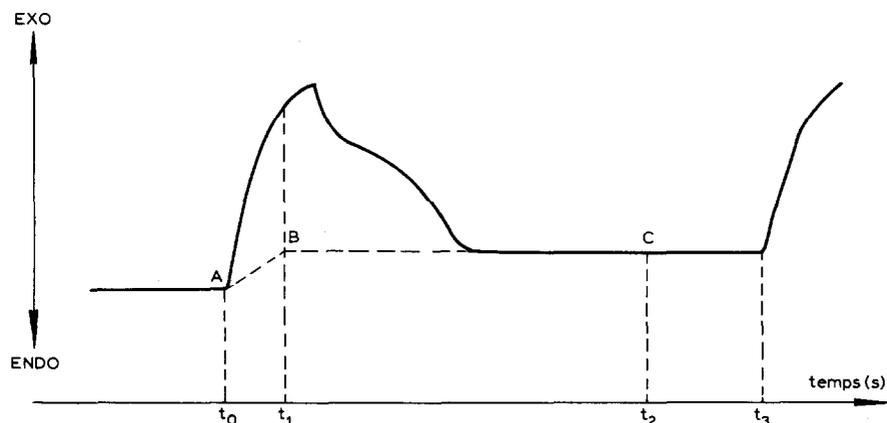


Fig. 2. Détermination de la surface d'un pic.

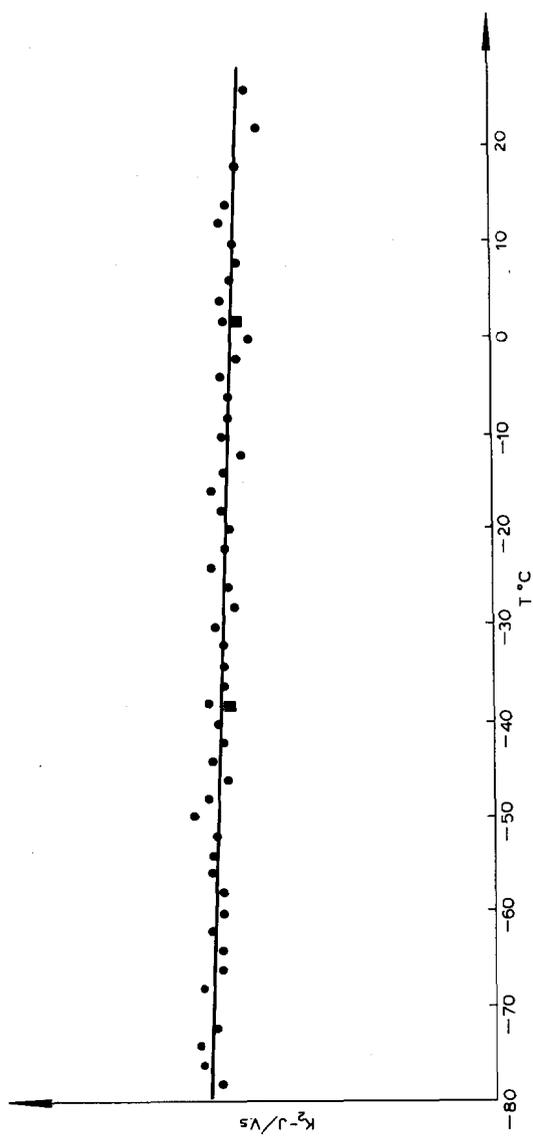


Fig. 3. Courbe de sensibilité calorimétrique en fonction de la température. $\Delta T = 2^\circ C$; $t_1 = 60$ s; $t_2 = 1000$ s; $t_3 = 1200$ s; ■ = valeurs obtenues en programmation dynamique.

différence significative entre les deux méthodes de programmation.

Nous avons cependant contrôlé la validité de la méthode en déterminant l'enthalpie de fusion du mercure ainsi que les enthalpies de transition et de fusion de *n*-alcane pur. Pour le mercure, l'enthalpie de fusion a été trouvée de 2351 J mole^{-1} en bon accord avec la valeur de la littérature [4] 2332 J mole^{-1} .

RESULTATS

n-Alcane pur

L'intérêt de la programmation discontinue pour les *n*-alcane pur réside dans l'augmentation du pouvoir séparateur. En effet Fig. 4 sont représentées les courbes ACD obtenues sur C19, C22 et C25 en programmation dynamique et la séparation entre transition solide₁ \rightleftharpoons solide₂ et solide₂ \rightleftharpoons liquide n'est pas bonne d'où une difficulté à évaluer les enthalpies mises en jeu pour chaque transition. La programmation discontinue permet d'obtenir des escaliers de température choisis selon les nécessités en amplitude de tempéra-

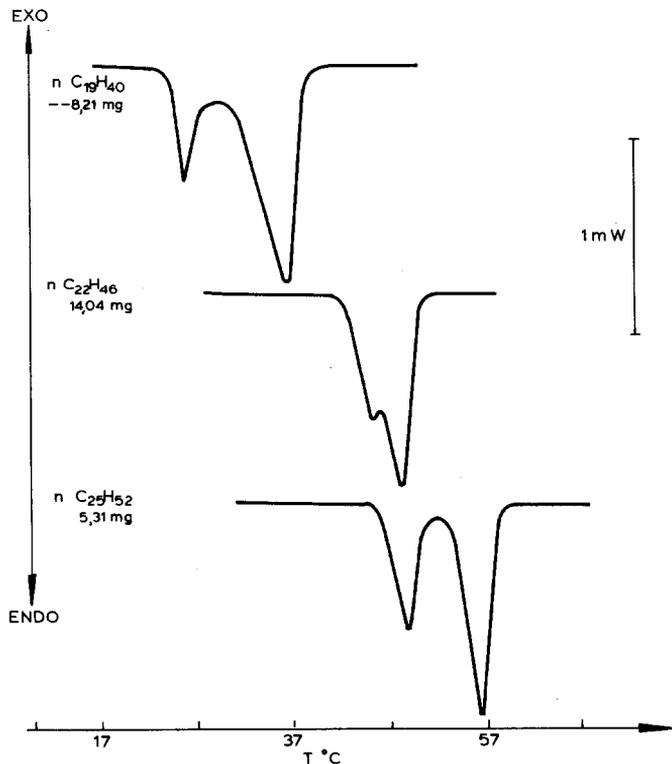


Fig. 4. Courbes ACD de *n*-alcane. Vitesse de chauffe $2^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

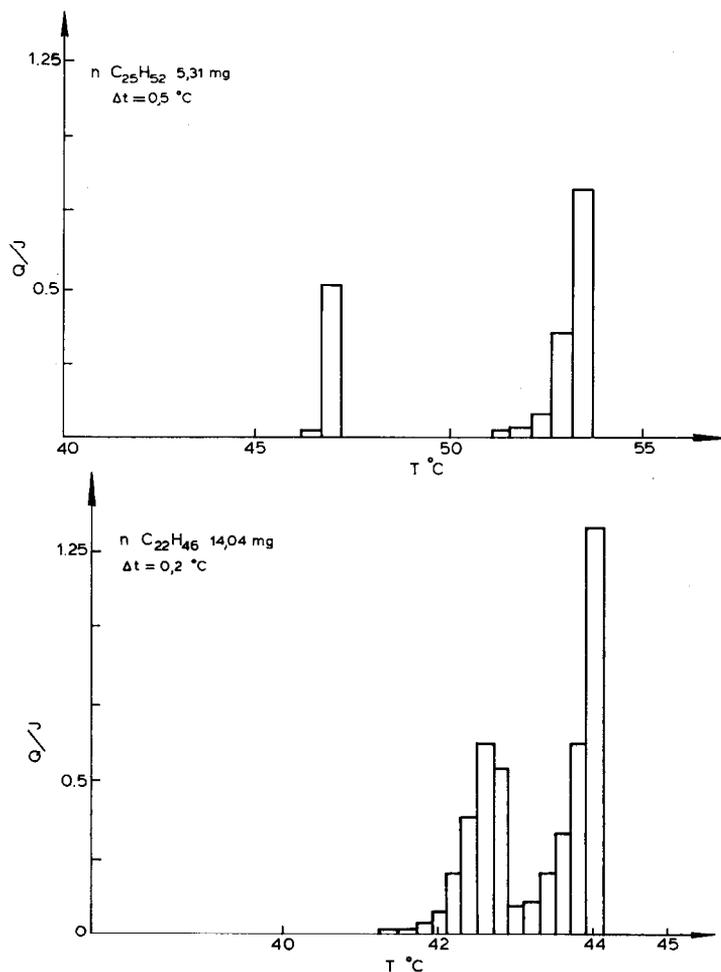


Fig. 5. Courbes ACD de n -alcanes obtenues en programmation discontinue.

ture ou en durée la limite inférieure étant essentiellement fonction de la précision de la régulation thermique du four.

Figure 5 sont représentés les effets thermiques obtenus avec C25 et C22 pour lesquels les amplitudes des escaliers de température ont été respective-

TABLEAU 1

Enthalpies de transition et de fusion de n -alcanes obtenus en programmation discontinue

	$T_{\text{trans.}}(^{\circ}\text{C})$		$T_{\text{fusion}}(^{\circ}\text{C})$		$\Delta H_{\text{trans.}}(\text{J mole}^{-1})$		$\Delta H_{\text{fusion}}(\text{J mole}^{-1})$	
	Obtenu	Réf. 5	Obtenu	Réf. 5	Obtenu	Réf. 5	Obtenu	Réf. 5
C19 H40	22,8	22,8	30,8	32,0	13665	13810	47395	45825
C22 H46	42,0	43,0	42,9	44,0	29505	28505	47835	48965
C25 H52	46,7	47,0	53,1	53,5	25235	26070	56605	57750

ment de 0,5 et 0,2°C. Les valeurs d'enthalpies obtenues sont rassemblées dans le Tableau 1 et comparées avec les valeurs obtenues par calorimétrie adiabatique par Skinner et collaborateurs [5]. L'accord entre les deux méthodes est satisfaisant.

Applications aux gazoles

L'étude a été poursuivie avec les gazoles car en procédant en programmation discontinue, il est possible d'accéder à la quantité de *n*-alcanes précipitée à chaque température. Cette grandeur est difficilement accessible dans la pratique car la séparation solide liquide en milieu hydrocarbure est très malaisée à réaliser; des quantités importantes de la matrice hydrocarbonée restent occluses dans le précipité. D'autre part, les propriétés de tenue à froid pour un gazole sont directement fonction de la quantité de *n*-alcane précipitée d'où une corrélation possible entre cette grandeur et les normes d'utilisation telles que la température limite de filtrabilité (TLF) ou le point d'écoulement.

Nous avons d'abord utilisé des gazoles synthétiques utilisés précédemment et constitués à partir de DEPA et de *n*-alcanes purs. La composition globale en poids de ces gazoles étant connue, l'étude permettra de contrôler la validité de la méthode ainsi que d'évaluer sa précision. Puis des gazoles dont les profils de répartition de *n*-alcanes sont très différents ont été utilisés.

Mode opératoire

Tout d'abord la recherche de l'amplitude de chaque escalier de température a été effectuée. Des essais avec $\Delta T = 5,2$ et 1°C montrent que la valeur 2°C est la mieux adaptée à l'étude de l'ensemble des gazoles. D'autre part la durée de temps t_3 d'équilibre a été fixée à 1200 s en raison de l'absence de transition. Les déterminations ont toutes été effectuées en montée de température de -80°C à +30°C, le gazole étant refroidi à 10°C min⁻¹ jusqu'à -80°C.

Détermination du taux de n-alcanes précipité à chaque température

Pour accéder aux fractions de *n*-alcanes précipités, plusieurs facteurs correctifs sont à considérer:

le calculateur fournit la surface corrigée du pic correspondant à chaque escalier de température. Pour obtenir la quantité de chaleur correspondante il faut tenir compte de la variation de la sensibilité calorimétrique; un terme correctif tenant compte de la dissymétrie de l'ensemble calorimétrique doit être retranché;

l'obtention des taux de *n*-alcanes est effectuée en utilisant pour chaque palier la valeur de l'enthalpie de dissolution calculée à partir de l'expression utilisée en programmation dynamique.

Les résultats expérimentaux obtenus sont donnés dans le Tableau 2

TABLEAU 2

Valeurs expérimentales du taux de *n*-alcanes précipités en fonction de la température

Mélange 5 <i>n</i> = 12 → 17		Mélange 9 <i>n</i> = 16 → 25		Mélange 7 <i>n</i> = 20 → 25	
<i>T</i> (°C)	10 ⁻¹ %	<i>T</i> (°C)	10 ⁻¹ %	<i>T</i> (°C)	10 ⁻¹ %
-72	0,59	-50	0,07	-22	1,78
-70	4,84	-48	0,66	-18	0,38
-68	1,59	-46	0,58	-16	1,29
-66	2,54	-44	1,32	-14	1,60
-62	3,37	-42	0,85	-12	1,99
-60	0,95	-40	1,34	-10	1,89
-58	4,00	-38	1,56	-8	2,67
-56	2,66	-36	1,67	-6	2,95
-54	4,22	-34	1,90	-4	3,20
-52	3,25	-32	2,26	-2	4,07
-50	5,02	-30	2,39	0	4,14
-48	3,72	-28	2,03	2	4,69
-46	4,07	-26	2,64	4	6,17
-44	3,92	-24	2,82	6	7,48
-42	4,91	-22	2,54	8	9,89
-40	4,93	-20	3,28	10	9,93
-38	3,55	-18	3,48	12	1,10
-36	5,35	-16	3,74		
-34	5,71	-14	3,92		
-32	6,53	-12	4,73		
-30	6,00	-10	5,09		
-28	8,07	-8	5,78		
-26	8,13	-6	6,15		
-24	5,23	-4	6,55		
-22	0,86	-2	6,80		
-20	0,32	0	7,03		
-18	0,88	2	7,05		
		4	7,45		
		6	2,69		
% Cumulé 10,65		% Cumulé 9,89		% Cumulé 6,55	
% Réel 11,49		% Réel 9,41		% Réel 6,29	

ci-après et représentés Figs. 6–8. Sur chaque Fig., trois courbes sont représentées:

une correspondant aux effets thermiques successifs obtenus à chaque palier de température;

la deuxième donnant les quantités de *n*-alcanes correspondant à l'effet thermique (en % poids);

la troisième est la courbe cumulée des quantités de *n*-alcanes.

Plusieurs remarques peuvent être faites:

le taux global de *n*-alcane comparé à la valeur réellement introduite

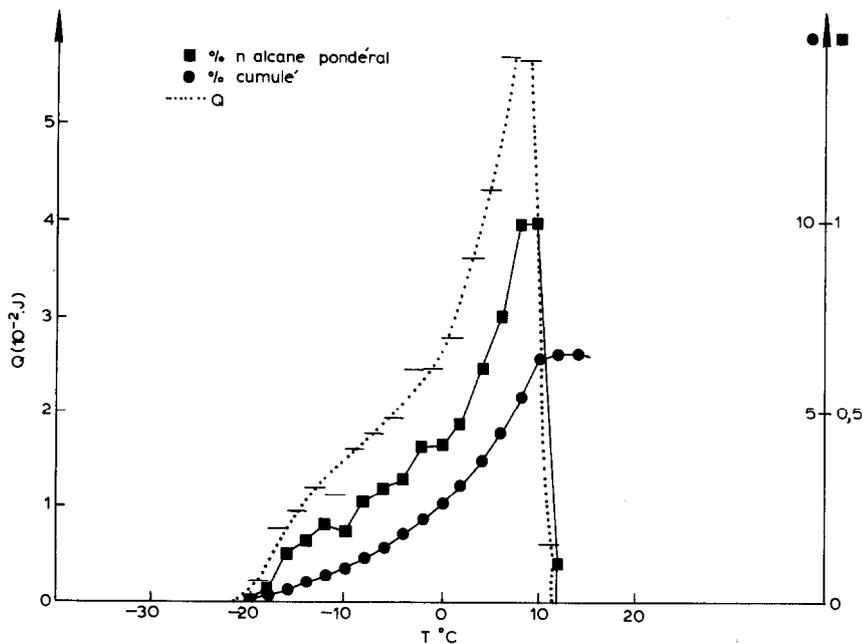


Fig. 6. Courbes ACD obtenues en programmation discontinue sur le gazole synthétique 7 (C20 → C25). Masse d'échantillon 28,58 mg.

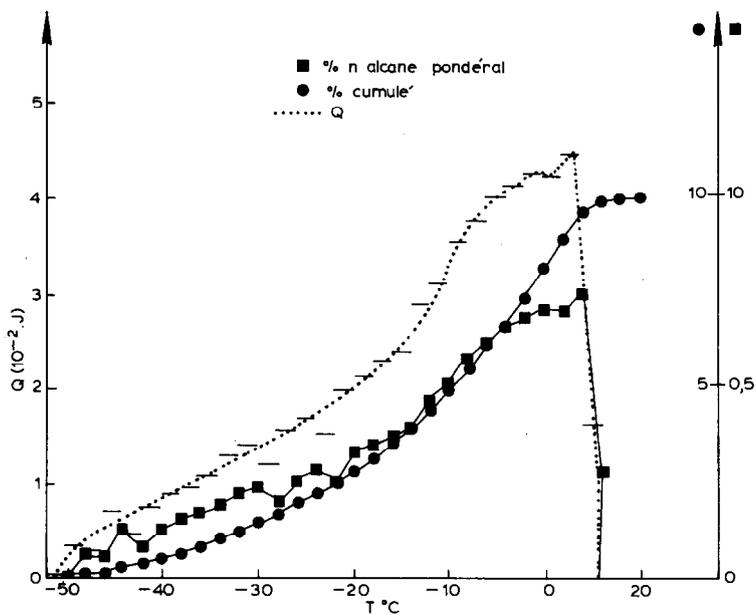


Fig. 7. Courbes ACD obtenues en programmation discontinue sur le gazole synthétique 9 (C16 → C25). Masse d'échantillon 28,94 mg.

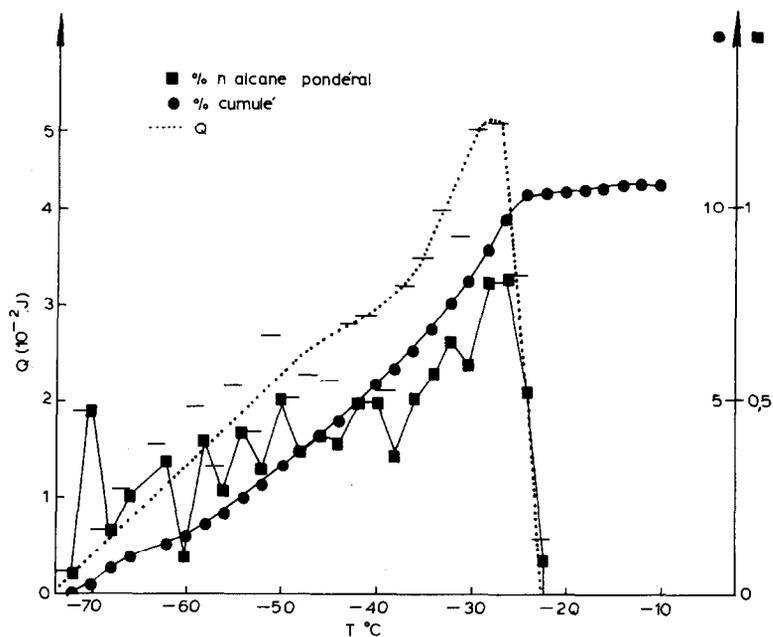


Fig. 8. Courbes ACD obtenues en programmation discontinue sur le gazole 5 (C12 → C17).
Masse d'échantillon 30,38 mg.

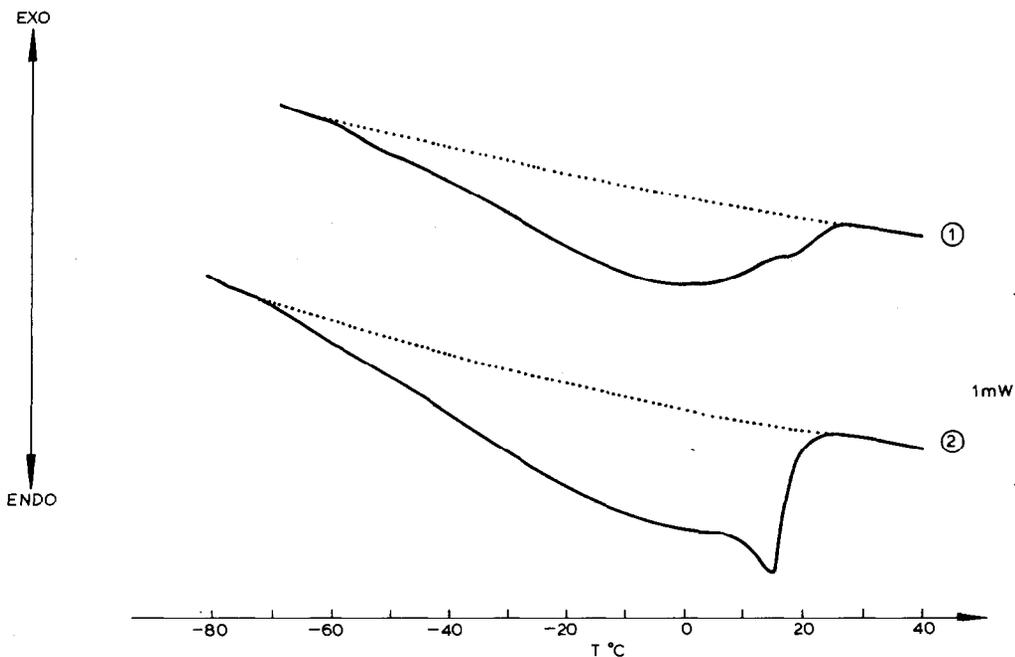


Fig. 9. Courbes ACD des gazoles utilisés. 1, Masse d'échantillon 26,81 mg. 3, Masse d'échantillon 27,21 mg. Vitesse de chauffe $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

TABLEAU 3

Valeurs expérimentales et lissées du taux de *n*-alcanes précipités en fonction de la température

Gazole 3				Gazole 1			
T(°C)	10 ⁻¹ %		% Cumulé	T(°C)	10 ⁻¹ %		% Cumulé
	Exp.	Lissé			Exp.	Lissé	
-66	3,07	1,30	0,13	-60	0,74	0,75	0,07
-64	0,37	1,69	0,27	-58	2,91	1,15	0,12
-62	1,58	2,08	0,48	-56	2,90	1,45	0,26
-60	4,14	2,45	0,72	-54	0,32	1,72	0,43
-58	1,74	2,80	1,00	-52	3,55	1,99	0,63
-56	2,02	3,14	1,32	-50	1,64	2,25	0,86
-54	4,22	3,47	1,66	-48	1,60	2,50	1,11
-52	1,90	3,78	2,04	-46	1,87	2,74	1,38
-50	6,11	4,08	2,45	-44	1,85	2,96	1,68
-48	3,50	4,37	2,89	-42	4,48	3,18	1,99
-46	3,80	4,64	3,35	-40	1,96	3,39	2,33
-44	4,40	4,90	3,84	-38	4,42	3,59	2,69
-42	5,68	5,14	4,35	-36	2,29	3,77	3,07
-40	7,79	5,37	4,89	-34	2,47	3,95	3,46
-38	5,21	5,59	5,45	-32	6,05	4,12	3,88
-36	4,53	5,79	6,03	-30	3,91	4,27	4,30
-34	5,58	5,98	6,63	-28	3,87	4,41	4,74
-32	6,21	6,16	7,24	-26	4,39	4,55	5,20
-30	8,50	6,32	7,87	-24	5,08	4,68	5,67
-28	5,57	6,47	8,52	-22	4,88	4,89	6,16
-26	5,56	6,60	9,18	-20	5,20	5,00	6,66
-24	7,00	6,72	9,85	-18	5,48	5,09	7,17
-22	8,07	6,83	10,54	-16	4,85	5,14	7,68
-20	6,41	6,92	11,23	-14	7,38	5,16	8,20
-18	6,03	7,00	11,93	-12	4,31	5,15	8,71
-16	7,14	7,06	12,63	-10	3,82	5,10	9,22
-14	9,19	7,11	13,35	-8	4,87	5,02	9,72
-12	6,58	7,15	14,06	-6	5,01	4,91	10,21
-10	6,40	7,17	14,78	-4	4,23	4,77	10,69
-8	6,74	7,18	15,50	-2	4,65	4,60	11,15
-6	7,49	7,18	16,21	0	4,55	4,40	11,59
-4	6,86	7,16	16,93	2	4,40	4,16	12,01
-2	7,84	7,13	17,64	4	3,77	3,89	12,40
0	6,66	7,09	18,35	6	3,82	3,59	12,75
2	7,63	7,63	19,11	8	1,89	1,76	12,93
4	8,77	8,76	19,99	10	1,51	1,84	13,11
6	9,86	9,86	20,98	12	1,93	1,73	13,29
8	6,29	6,29	21,61	14	1,61	1,46	13,34

% <i>n</i> -Alcane précipité:	% <i>n</i> -Alcane précipité:
exp. 21,64	exp. 13,37
lissé. 21,61	lissé 13,34
Méthode dynamique 21,71	Méthode dynamique 13,01

trouvée est en bon accord avec la valeur réelle, ce qui confirme la validité de la méthode;

Figs. 6–8 les courbes correspondant aux effets thermiques successifs des trois mélanges utilisées ont un profil comparable avec les courbes ACD obtenues en programmation dynamique. Seul un décalage de température est observable. Pour les mélanges 7 et 9 constitués de *n*-alcane à nombre de carbones supérieurs à 16 les points sont faiblement dispersés. En revanche pour le mélange 8 constitué de *n*-alcane légers (12–17) les points sont plus dispersés surtout à des températures inférieures à -50°C . Ce phénomène est vraisemblablement dû à une difficulté de dissolution en raison de la viscosité de la matrice hydrocarbonée. Cette hypothèse est corroborée par le fait qu'une valeur anormalement faible est immédiatement suivie d'une valeur anormalement élevée. C'est pourquoi un lissage selon la méthode des moindres carrés est effectué et les différents taux de *n*-alcane recalculés.

Nous avons enfin utilisé les gazoles 1 et 3 dont les courbes ACD obtenues en programmation dynamique sont rappelées Fig. 9 et présentent des différences importantes. Les résultats expérimentaux puis lissés sont rassemblés dans le Tableau 3. Seuls les résultats lissés sont représentés Figs. 10 et 11.

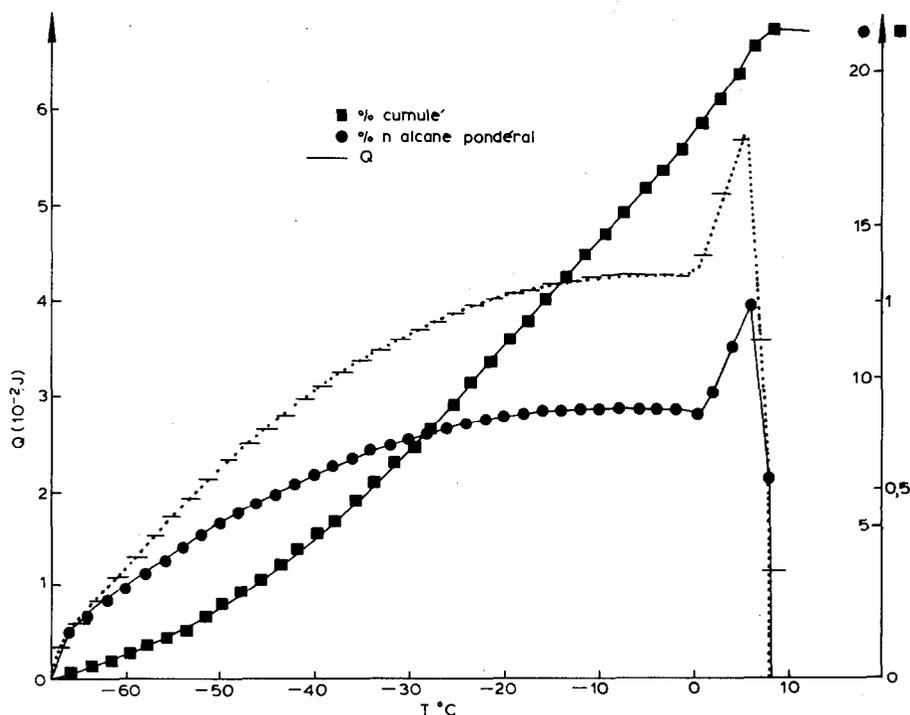


Fig. 10. Courbes ACD de gazole 3 obtenues en programmation discontinue après lissage. Masse d'échantillon 28,25 mg.

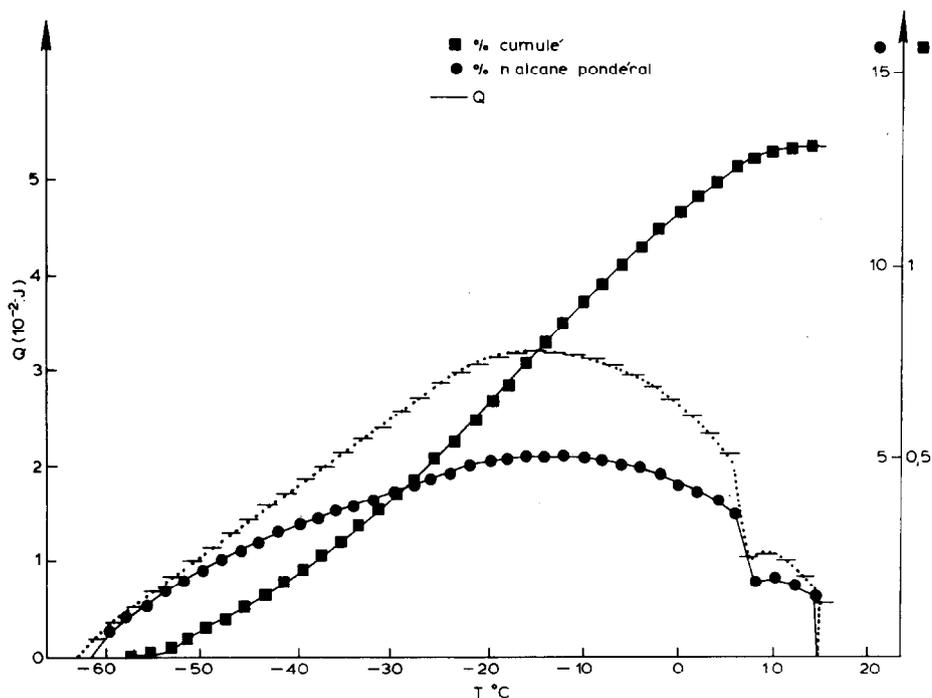


Fig. 11. Courbes ACD de gazole 1 obtenues en programmation discontinue après lissage. Masse échantillon 29,32 mg.

CONCLUSION

En conclusion, l'accord entre les deux méthodes programmation linéaire et discontinue de température, en ce qui concerne la détermination du taux global de *n*-alcanes est excellent. La programmation discontinue permet en outre d'accéder à toute température au taux de *n*-alcanes précipité dans le gazole utilisé, son principal inconvénient étant de nécessiter un temps de 12–15 h suivant le gazole utilisé. Enfin ces deux types de programmation ont été appliqués dans cette étude aux gazoles mais l'étude d'autres produits pétroliers tels kérosène et pétroles bruts par cette technique est parfaitement envisageable.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 M. Bernard, Thèse, Lyon, 1977.
- 2 H. Staub et W. Perron, *Anal. Chem.*, 46 (1974) 128.
- 3 P. Claudy, J.M. Letoffe et J. Bousquet, *JCAT*, Marseille, 10–11 mai 1979.
- 4 R.C. Weast (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland, OH, 53rd edn., 1972–1973.
- 5 A.A. Schaerer, C.J. Busso, A.E. Smith et L.E. Skinner, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2017.