

ETUDE DU COMPORTEMENT THERMIQUE DES *n*-ALCANES DANS DES MILIEUX HYDROCARBONES COMPLEXES PAR ANALYSE CALORIMETRIQUE DIFFERENTIELLE IV. ETUDE DE L'ACTION D'ADDITIFS ABAISSANT LE POINT DE TROUBLE DE GAZOLES

F. BOSSELET, J.M. LÉTOFFÉ, P. CLAUDY

Laboratoire de Thermochimie Minérale, associé au C.N.R.S. N° 116, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 69621 Villeurbanne Cedex (France)

B. DAMIN et P. MALDONADO

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

(Reçu le 5 avril 1983)

ABSTRACT

A lowering of the cloud point of middle distillates has been obtained by the use of additives. A study of the cloud point vs. concentration in the additive and the nature of the middle distillate has been carried out. It is assumed that the efficacy of the additives is directly dependent on the amount of *n*-alkanes which are precipitated at the cloud point. Using a stepwise program of temperature the selectivity of additives has been established and a thermodynamic explanation has been proposed.

RÉSUMÉ

L'abaissement du point de trouble des gazoles a été mise en évidence grâce à l'analyse calorimétrique différentielle par l'utilisation d'additifs. L'étude a été effectuée en fonction de la concentration en additif et de la nature du gazole utilisé. L'efficacité de l'additif dépend de la quantité de *n*-alcane susceptibles de précipiter au point de trouble. L'utilisation de la programmation discontinue de température a mis en évidence la sélectivité de l'additif et une explication thermodynamique a été proposée.

INTRODUCTION

Les problèmes de tenue au froid des hydrocarbures liquides correspondant aux fractions de distillation lourde du pétrole (gazoles, fuels...) sont dus essentiellement à la cristallisation des *n*-alcane présents dans ces hydrocarbures. Il est donc important de pouvoir contrôler cette cristallisation et

l'étude d'additifs a fait l'objet de nombreux travaux; en particulier l'amélioration du point d'écoulement (P.e.) des hydrocarbures paraffiniques: huiles lubrifiantes [1-8], gazoles et fuels [9-16]. Des modèles ont même été proposés pour expliquer l'action des additifs sur le point d'écoulement des gazoles [13] et sur la cinétique de croissance des cristaux de *n*-alcane en présence d'additifs [14].

Cependant si l'efficacité d'additifs a été mise en évidence sur le point d'écoulement, en revanche l'action au niveau du point d'apparition des cristaux (point de trouble) reste controversée. Cependant des brevets ont été déposés concernant des additifs abaissant le point de trouble des gazoles [17-19].

Brownawell et Hollyday [20] ont conclu dans leurs travaux à l'impossibilité d'obtenir de tels additifs, la raison avancée étant la suivante: les *n*-alcane qui précipitent au point de trouble forment des solutions solides comme l'ont montré Holder et Winkler [21]. Ces solutions solides précipitent à une température plus basse que celle qui correspondrait au point de trouble en l'absence de solution solide. Cependant d'un aspect strictement thermodynamique, faire varier la température du point de trouble revient à modifier la solubilité des *n*-alcane dans le milieu hydrocarbure. Pour cela il suffit de faire varier l'enthalpie de l'équilibre solide \rightleftharpoons liquide

$$\Delta H = H_{\text{solide}} - H_{\text{liquide}}$$

$$\Delta S = S_{\text{solide}} - S_{\text{liquide}}$$

c'est-à-dire soit modifier

$$- H_{\text{liquide}} S_{\text{liquide}}$$

$$- H_{\text{solide}} S_{\text{solide}}$$

ou deux à la fois.

La possibilité de trouver des additifs répondant à ces critères n'est donc pas exclue d'un point de vue strictement théorique. Un certain nombre de composés de familles de différente nature ont été synthétisés. Ils ont été testés sur deux gazoles de référence A et B à une concentration de 1000 ppm.

ETUDE EN PROGRAMMATION DYNAMIQUE DE TEMPERATURE

Les essais se sont déroulés de deux façons distinctes utilisant la programmation dynamique, l'une au réchauffage selon la méthode décrite précédemment pour la détermination du taux de *n*-alcane [23], l'autre au refroidissement selon la méthode de détermination de la température d'apparition des cristaux de *n*-alcane [22].

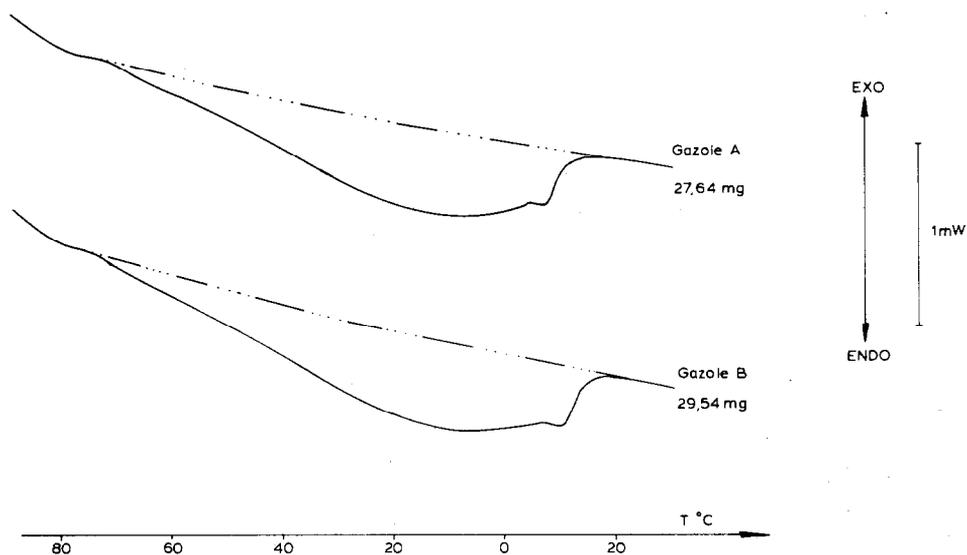


Fig. 1. Courbes ACD des deux gazoles de référence. Vitesse de chauffe $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Etude au réchauffage

Les courbes ACD obtenues sur les deux gazoles A et B non additivés sont représentées Fig. 1 et en présence d'additif Fig. 2. De faibles modifications des courbes ACD sont observées au niveau de la fin de dissolution des *n*-alcanes dans la matrice hydrocarbonée. Cependant si cette technique

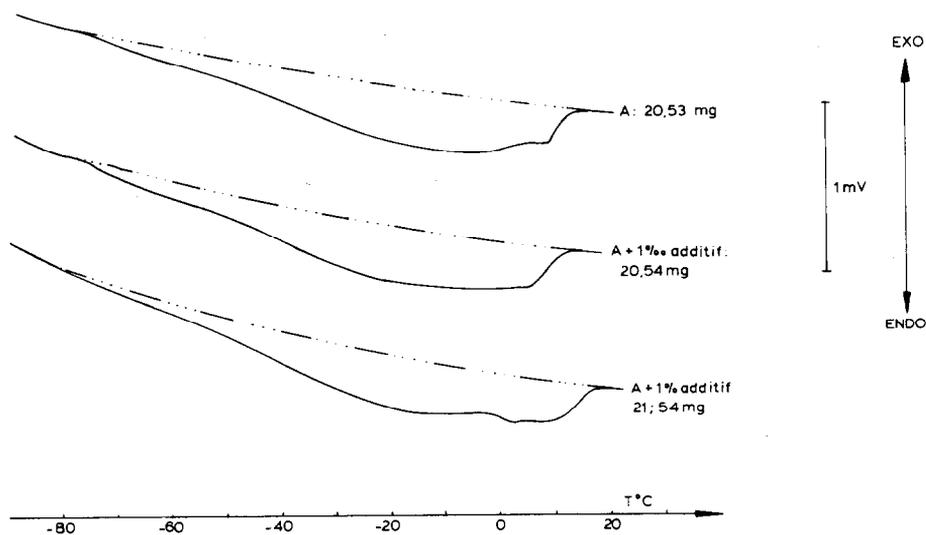


Fig. 2. Courbes ACD du gazole A additivé à 0,1 et 1%. Vitesse de chauffe $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

permet qualitativement de rendre compte de l'activité d'un additif, elle ne permet pas de quantifier son efficacité.

Etude au refroidissement

Les courbes ACD obtenues avec les gazoles A et B additivés ou non sont représentées Fig. 3. Tout d'abord l'activité de l'additif est clairement mise en évidence. Certains additifs ont permis d'abaisser le point d'apparition des cristaux de plus de 5°C. D'autre part l'allure des effets thermiques correspondant à la précipitation des *n*-alcane indique que l'action de l'additif n'est pas de nature cinétique mais correspond à une modification de solubilité de la phase solide.

L'étude en fonction de la concentration de 0 à 1000 ppm a été effectuée systématiquement sur les additifs donnant des gains de l'ordre de 4°C à 1000 ppm. Nous avons rassemblé les résultats obtenus avec l'additif 105 dans le Tableau 1. Figure 4 sont représentées les courbes concentration en additif = f (T d'apparition des cristaux) pour les deux gazoles témoins.

Tous les essais effectués ont donné le même type de courbe: une première partie d'autant plus aplatie que l'additif est efficace. Le rapport efficacité/concentration d'additif étant le plus favorable pour des concentrations en additifs de l'ordre de 220 ppm; une seconde partie où l'évolution est linéaire.

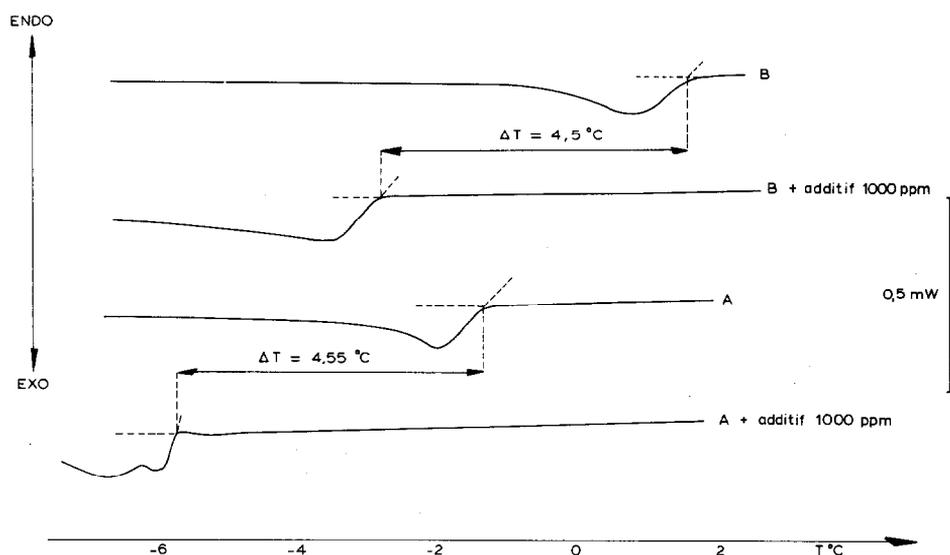


Fig. 3. Courbes ACD des gazoles A et B additivés à 0,1% (additif 105). Vitesse de refroidissement $0,5^\circ\text{C min}^{-1}$.

TABLEAU 1

Evolution de la température d'apparition des cristaux en fonction de la concentration en additif

Concentration ppm	Gazole A		Gazole B	
	$T^{\circ}\text{C}$	ΔT	$T^{\circ}\text{C}$	ΔT
0	-0,7		1,6	
125	-3,05	2,35	-0,05	1,65
250	-3,55	2,85	-0,55	2,15
500	-4,05	3,35	-1,1	2,7
1000	-4,9	4,2	-2,2	3,8

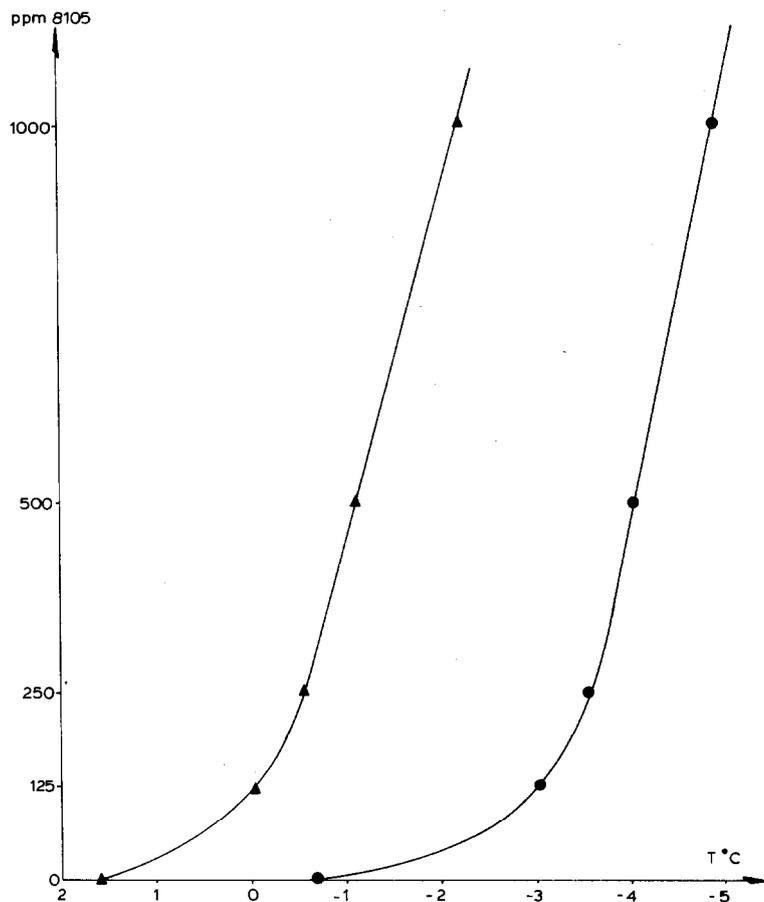


Fig. 4. Evolution de la température d'apparition des cristaux de n -alcane en fonction de la concentration en additif 105. ●, Gazole A; ▲, gazole B.

TABLEAU 2

Evolution de la température d'apparition des cristaux suivant la nature du gazole dopé ou non à 1000 ppm d'additif

Gazole	T(°C)		ΔT
	Non dopé	Dopé	
1	-0,8	-4,55	3,75
3	+2,75	-2,6	5,35
5	-0,45	-4,3	3,85
6	-4,4	-9,5	5,1
7	+1,25	-1,45	2,7
8	-2,65	-6,8	4,15
9	-1,0	-5,1	4,1
10	-4,2	-7,2	3,0

Etude de l'efficacité d'additif en fonction de la nature du gazole utilisé

L'additif 105 a été utilisé, le taux d'additif étant de 1000 ppm. Tout d'abord la température d'apparition des cristaux a été déterminée. Les résultats obtenus avec huit gazoles distincts sont rassemblés dans le Tableau 2.

D'autre part, nous avons représenté Figs. 5 et 6 les courbes ACD obtenues

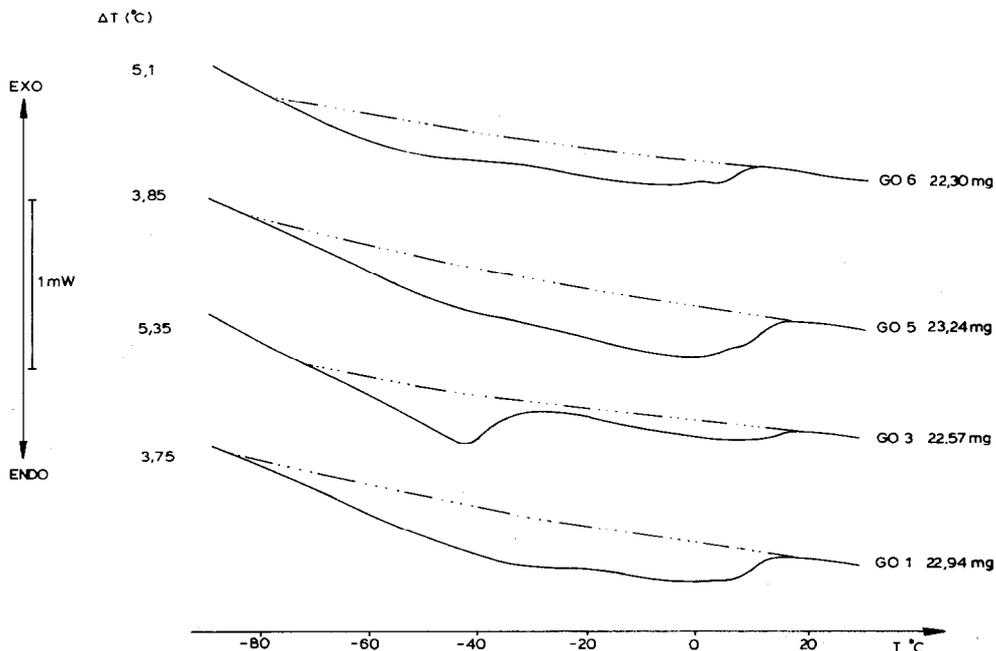


Fig. 5. Courbes ACD de différents gazoles, non additivés. Vitesse de chauffe $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

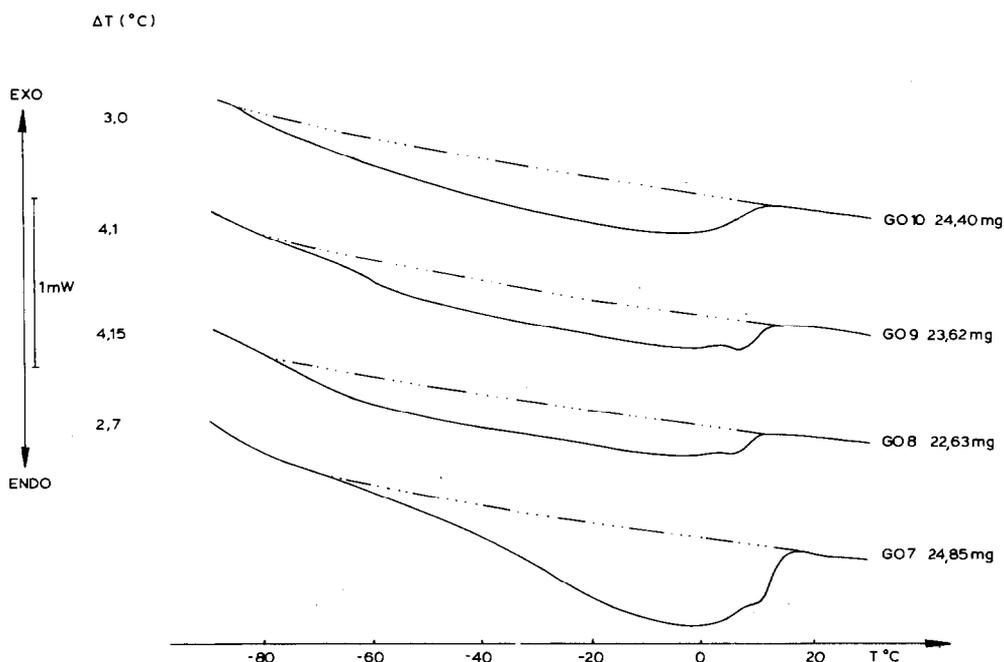


Fig. 6. Courbes ACD de différents gazoles non additivés. Vitesse de chauffe $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

au réchauffage pour chacun des gazoles utilisés avec l'abaissement de température obtenu en présence d'additif. Les valeurs les plus importantes sont obtenues avec les gazoles 3 et 6 qui présentent le profil le plus plat au niveau de la fin de dissolution des *n*-alcane. L'amplitude du signal étant directement fonction de la quantité de *n*-alcane présents; il apparaît donc que l'efficacité de l'additif est liée à la quantité de *n*-alcane précipitant au point de trouble.

ETUDE EN PROGRAMMATION DISCONTINUE DE TEMPERATURE

Dans le paragraphe précédent la mise en évidence de l'action d'additifs abaissant la température d'apparition des cristaux a été effectuée en utilisant une programmation dynamique de température au réchauffage. Afin d'approfondir le mécanisme d'action de ces additifs, l'étude s'est poursuivie à l'aide de la programmation discontinue de température. Nous avons utilisé DEPA comme matrice hydrocarbonée, un *n*-alcane pur et un additif en solution dans le xylène à 50% en poids. Ceci a été effectué afin de préciser si l'additif a une action spécifique sur un ou plusieurs *n*-alcane du mélange présent dans un gazole.

L'étude a débuté par un *n*-alcane léger *n*-C14. Les courbes obtenues sont représentées Figs. 7 et 8. Sur chaque Fig. sont donnés deux types de courbes:

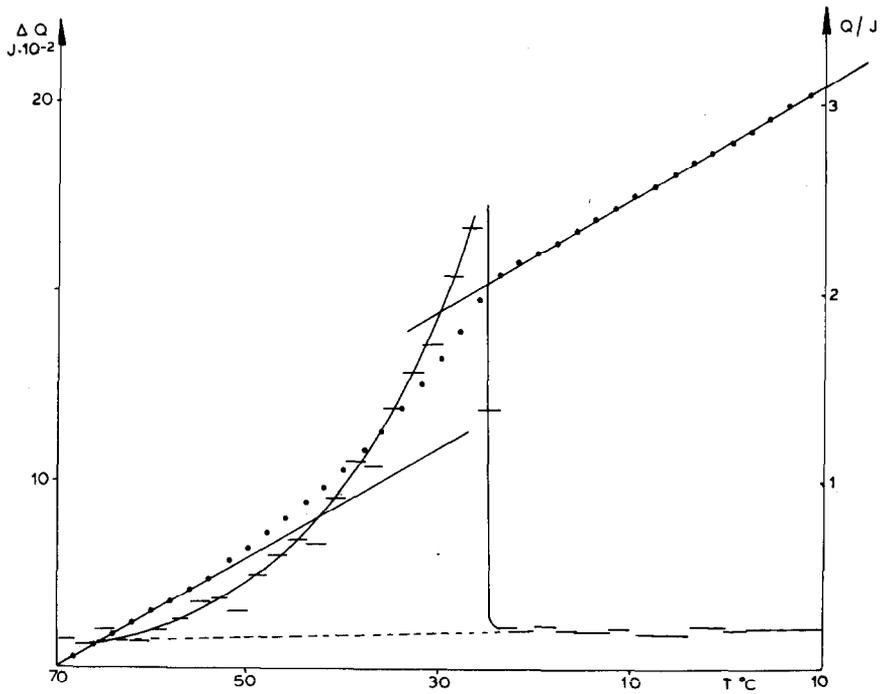


Fig. 7. Courbe ACD obtenue en programmation discontinue de la dissolution de *n* C14 dans DEPA. C14: 2,94 mg; DEPA: 23,39 mg.

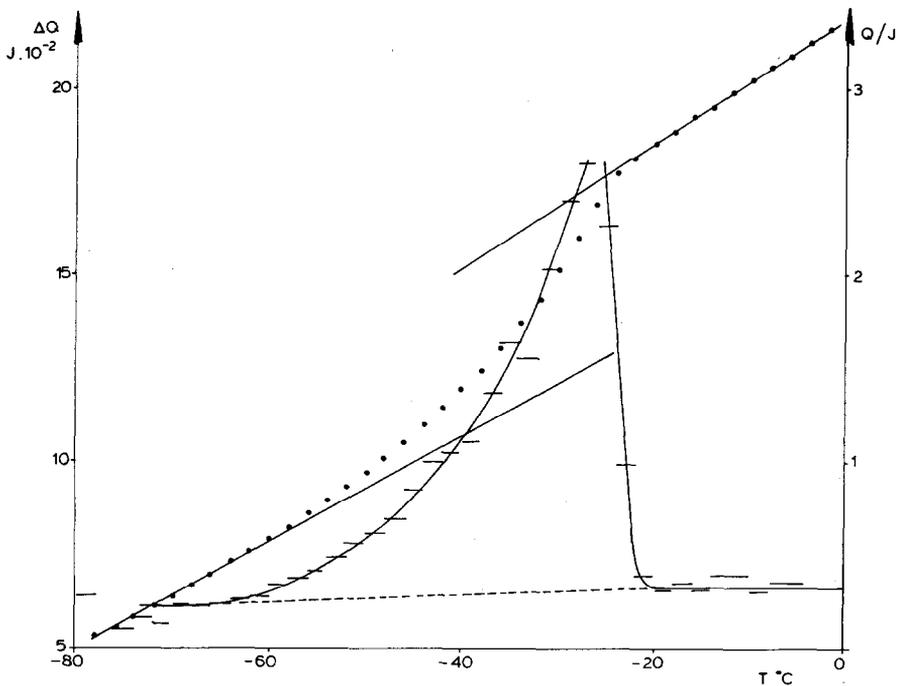


Fig. 8. Courbes ACD en programmation discontinue de *n*-C14 dans DEPA en présence d'additif. Additif: 1,19 mg; C14: 3,67 mg; DEPA: 23,23 mg.

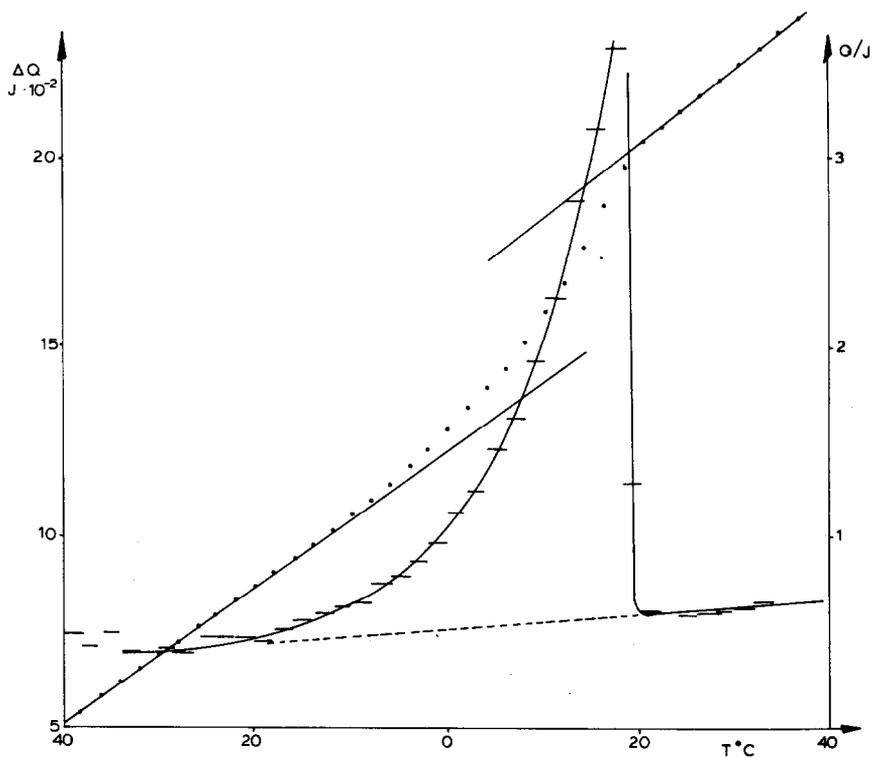


Fig. 9. Courbe ACD de C22 dans DEPA en programmation discontinue. C22: 3,49 mg; DEPA: 25,49 mg.

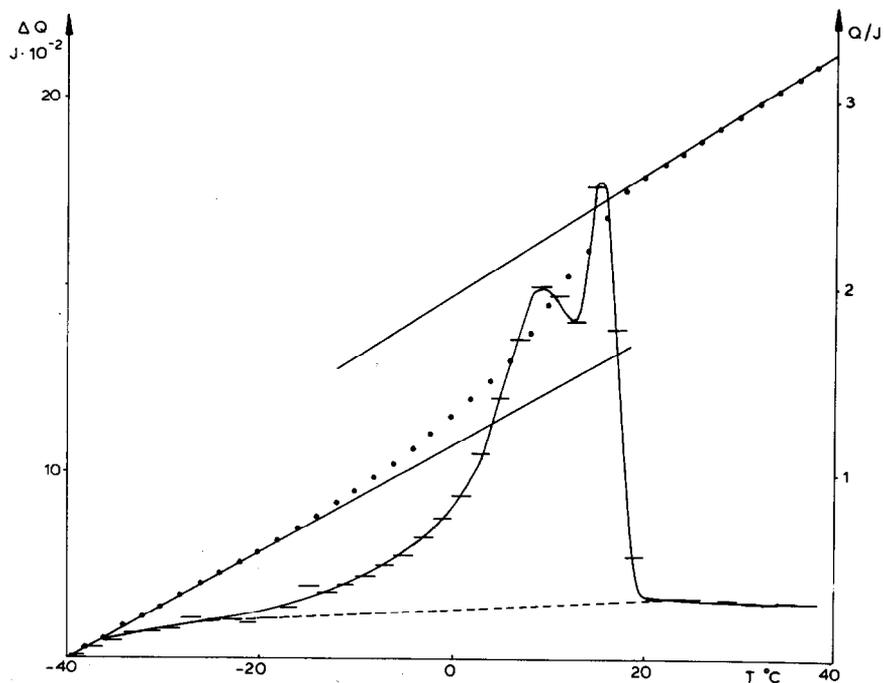


Fig. 10. Courbes ACD de *n*-C22 dans DEPA en présence d'additif. Additif: 0,23 mg; C22: 3,31 mg; DEPA: 24,42 mg.

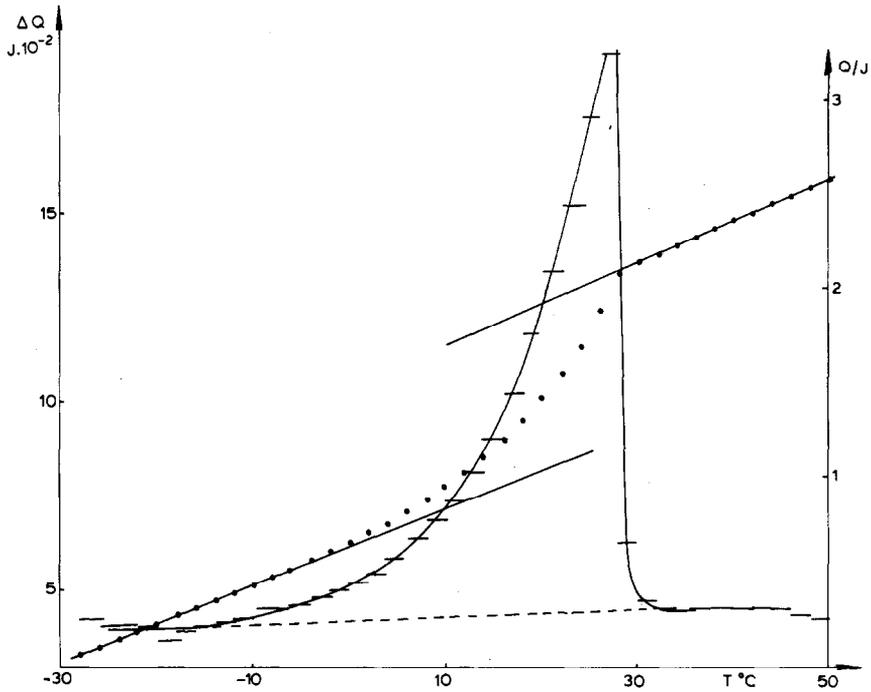


Fig. 11. Courbes ACD en programmation discontinue de *n*-C24 dans DEPA. C24: 3,15 mg; DEPA: 21,77 mg.

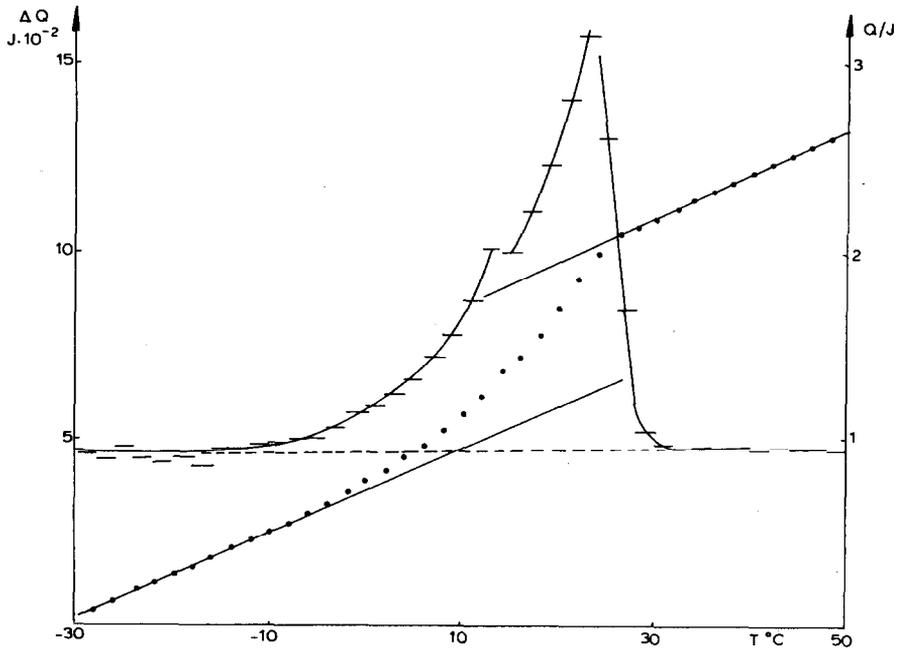


Fig. 12. Courbes ACD en programmation discontinue de *n*-C24 dans DEPA en présence d'additif. Additif: 0,65 mg; C24: 2,99 mg; DEPA: 21,49 mg.

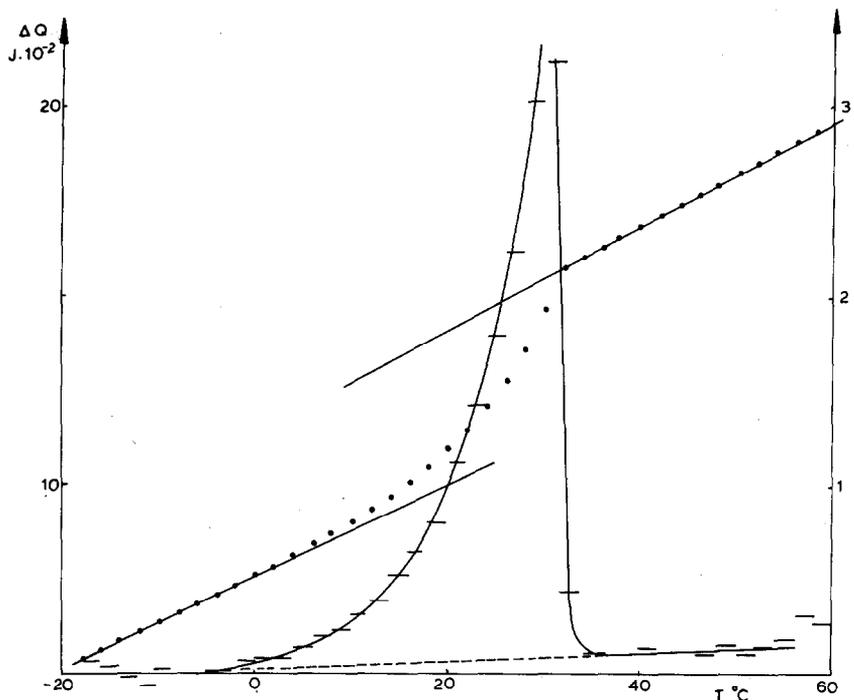


Fig. 13. Courbes ACD en programmation discontinue de *n*-C26 dans DEPA. C26: 3,15 mg; DEPA: 20,45 mg.

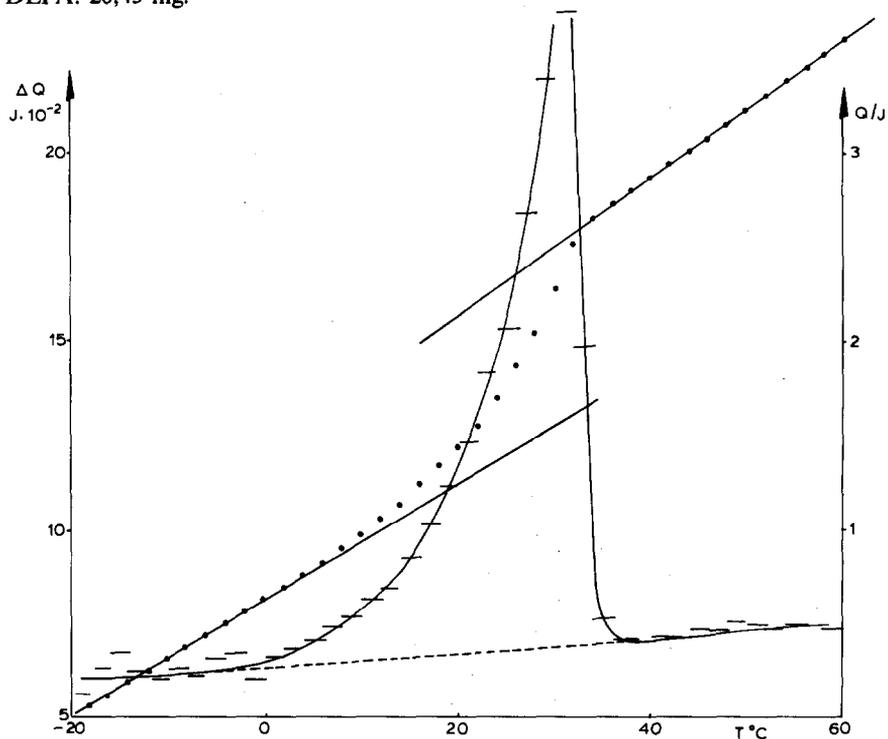


Fig. 14. Courbes ACD en programmation discontinue de *n*-C26 dans DEPA en présence d'additif. Additif: 1,75 mg; C26: 3,50 mg; DEPA: 23,24 mg.

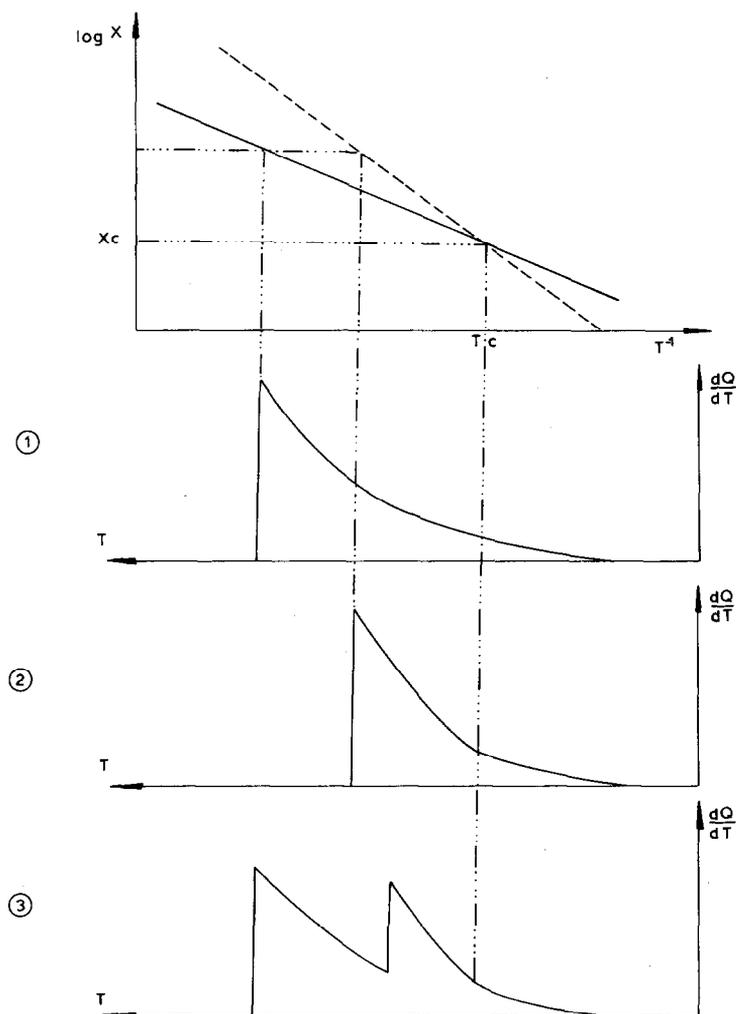


Fig. 15. Courbes ACD de dissolution d'un *n*-alcane dans DEPA en présence (-----) et en l'absence (——) d'additif.

(a) celle correspondant aux effets thermiques successifs obtenus, avec en traits discontinus la ligne de base retenue;

(b) la courbe cumulée des effets thermiques en pointillé.

Si nous comparons les deux courbes des effets successifs en présence et en l'absence d'additif peu de différences significatives apparaissent. Les deux présentent la même allure exponentielle correspondant au phénomène de dissolution du *n*-alcane dans la matrice hydrocarbonée. Seule une retombée moins brutale de la courbe est observée en présence d'additif.

Nous avons ensuite fait l'étude avec un *n*-alcane de nombre de carbone plus élevé *n* C22. Les courbes sont représentées Figs. 9 et 10. De profondes

différences apparaissent entre les deux courbes des effets thermiques. Une nette accélération est observable à partir de 0°C en présence d'additif puis une cassure nette apparaît à +10°C. Ici encore la retombée correspondant à la fin de dissolution est moins brutale en présence d'additif. L'hypothèse d'une phase solide différente donc d'une solubilité différente peut être avancée. Le même phénomène est observé avec *n* C24 (Figs. 11 et 12) mais déjà plus atténué. Enfin avec *n* C26 la présence d'additif ne modifie plus la courbe de dissolution observée (Figs. 13 et 14).

Il se confirme donc que l'additif a une action spécifique, agissant sur des *n*-alcane dont le nombre de carbone se situe vers 22–24. Des études antérieures [23] ont d'ailleurs montré que ces *n*-alcane constituent la principale part du précipité apparaissant au point de trouble. Une explication peut être avancée concernant le dédoublement de pics observés. Nous avons schématisé Fig. 15 les différentes courbes ACD pouvant être obtenues:

en l'absence d'additif [cas (1)] et en supposant l'idéalité des solutions, la relation liant *x* fraction molaire du *n*-alcane utilisé à la température est la suivante

$$\log x = \frac{-\Delta H_{\text{fus}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{fus}}}{R}$$

d'où la représentation linéaire $\log x = f(1/T)$ de la Fig. 15. La courbe ACD dans ce cas présente une allure exponentielle en fonction de *T*;

en présence d'additif [cas (2)] s'il se forme une liaison entre ce dernier et le *n*-alcane utilisé, le "complexe" formé possédant une enthalpie de fusion plus grande, la représentation $\log x = f(1/T)$ pour ce complexe est toujours une droite, de pente plus grande qu' en l'absence d'additif.

Lorsque *T* croît la dissolution s'effectue suivant la droite pleine puis à partir d'une transition *T_c*, la dissolution suit la loi de variation de la droite pointillée. Une accélération est alors observée sur la courbe ACD et la température de fin de dissolution se trouve abaissée;

le cas (3) correspond à la superposition des cas (1) et (2) précédemment décrits.

CONCLUSION

La mise en évidence de l'efficacité d'additifs abaissant la température d'apparition des cristaux dans les gazoles a été effectuée en programmation linéaire et discontinue de température. En programmation linéaire, l'étude de l'influence de la concentration de l'additif ainsi que la nature du gazole utilisé a permis de déterminer la concentration optimale d'additif pour un gain de température fixé. D'autre part, l'efficacité de l'additif est directement fonction de la quantité de *n*-alcane qui précipite. En utilisant la programmation discontinue de température, la sélectivité de l'additif a été mise en

évidence et une explication thermodynamique des phénomènes observés proposée.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.C. Zimmer, G.H.B. Davis et P.K. Frolich, Pa. State Univ., Coll. Miner. Ind. Expt. Stn. Bull., 12 (1933) 57.
- 2 G.H.B. Davis et J.C. Zimmer, in A.E. Dunstan, G.T. Nash, R.T. Brooks and H.T. Tizard, Science of Petroleum, Vol. IV, Oxford University Press, New York, 1938, p. 2673.
- 3 A. Bondi, Pet. Refiner, 22 (1943) 287.
- 4 R.A. Ruehrwein, Proc. 3rd World Pet. Congr., La Hague, E.J. Brill, Leiden.
- 5 J.P. Zhuse, Kolloidn. Zh., 13 (I) (1951) 27.
- 6 G. Gavlin, E.A. Swive et S.P. Jones, Ind. Eng. Chem., 45 (1953) 10, 2327.
- 7 N.J. Cernozukov, V.V. Vajnstok, B.N. Kavtinin et V.J. Zezekalo, Khim. Tekhnol. Topl. Masel, 14 (3) (1969) 15.
- 8 L.E. Lovensen, Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem., Prepr., 7 (1962) B-61.
- 9 S. Ilnyckyj, U.S. Pat. 3,048,479 (1962).
- 10 J.L. Tiedje, Proc. 6th World Pet. Congr., Sect. IV, Paper I.
- 11 D.D. Saratovkin, Dendritic Crystallization, Russ. Trans. Consultants Bureau Inc., New York, 1959.
- 12 G.A. Holder et J. Winkler, Symposium on Additives in the Petroleum Industry, Am. Chem. Soc., Division of Petroleum Industry, Detroit, 4-9 April, 1965, p. D46.
- 13 R.C. Palmer et J. Bachelor, International Crystallization Symposium, London, Institution of Chemical Engineers, 14-16 April, 1969, p. 227.
- 14 B. Simon, A. Grassi et R. Boistelle, J. Cryst. Growth, 26 (1974) 90.
- 15 S. Ilnyckyj et C.O. Cole, U.S. Pat. 3,961,916 (1976).
- 16 J.C. Petinelli, These, Univ. Aix-Marseille III, 1977.
- 17 U.S. Pat. 2,900,322 (1959).
- 18 U.S. Pat. 2,403,267 (1946).
- 19 U.S. Pat. 2,435,619 (1948).
- 20 P.W. Brownawell et W.C. Hollyday, Jr., J. Inst. Pet., 48 (1962) 463.
- 21 G.A. Holder et J. Winkler, J. Inst. Pet., 51 (1965) 499.
- 22 F. Bosselet, J.M. Letoffe et P. Claudy, Thermochim. Acta, 70 (1983) 19.
- 23 Elf Erap, Rapport Technique No. 600 RCH, 1981.