Étude de la cristallisation d'une cire paraffinique dans *n*-tétradécane. Comparaison avec le *n*-pentacosane

R. Rakotosaona, M. Bouroukba et M. Dirand

Laboratoire de Thermodynamique des Milieux Polyphasés, 1 rue Grandeville,
BP. 451, 54001 Nancy Cedex, France

Résumé : L'étude de la solubilité d'une cire paraffinique, dite de type « normale », issue de déparaffinage des huiles lubrifiantes et celle d'un *n*-alcane pur dont le nombre de carbones est égal au nombre de carbones moyen de la cire, dans un solvant est réalisée par analyse thermique simple et différentielle. Les résultats obtenus montrent, d'une part, que les deux systèmes (Cire, C₁₄) et (C₂₅, C₁₄) ont des diagrammes de phases superposables dans tout le domaine de composition et d'autre part, les deux diagrammes présentent une solidification eutectique binaire. Ce qui nous a donc amené à considérer la cire comme un pseudo constituant pur ou « composé défini ». La prédiction de température de cristallisation commençante du système (C₂₅, C₁₄) est réalisée à l'aide du modèle de Flory Huggins.

1. INTRODUCTION

La formation des dépôts à basse température lors du transport et du traitement du pétrole brut et ses dérivés pose un problème industriel plus ou moins important. A chaque étape de production, ces dépôts peuvent obturer les conduites et les filtres. Ils entraînent non seulement des pertes de produits mais aussi une augmentation des coûts de production. Ces dépôts sont dus à la cristallisation des *n*-alcane lourds. La prévision des conditions de cristallisation nécessite une étude du comportement des mélanges multiparaffiniques de *n*-alcane dans un solvant organique. L'objectif de ce travail est l'étude de la cristallisation d'une cire paraffinique dans un *n*-alcane léger : le *n*-tétradécane. Cette cire est issue du déparaffinage des huiles lubrifiantes et fournie par la société PROLABO.

L'analyse chromatographique nous indique que la majeure partie de la cire (93.69% en masse) est constituée de *n*-alcane de nombre d'atomes de carbones allant de 20 à 42. Le reste est composé d'isoalcane et de naphthènes. La distribution des concentrations de ces *n*-alcane est de type normal (figure 1). Le nombre moyen d'atomes de carbone dans ce mélange est de 25.6. [5,6]

Ce travail comporte trois étapes : d'abord, nous avons déterminé la solubilité de la cire dans le *n*-tétradécane puis comparé celle-ci à celle d'un *n*-alcane pur (C₂₅) dans le même solvant et enfin calculé le diagramme C₂₅-C₁₄ à l'aide du modèle de Flory Huggins.

Figure.1. Distribution de nombre d'atomes de carbone dans la cire

2. TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les diagrammes de solubilité sont déterminés par analyse thermique simple et différentielle. Cette technique permet de déterminer rapidement et avec une bonne précision les températures de transformation. Le dispositif expérimental (conçu au laboratoire) est composé d'un four programmable, de deux creusets, de deux thermocouples dont l'un mesure la température de l'échantillon et l'autre la différence entre cette température et la température de référence, d'un enregistreur et d'un ordinateur qui permet d'acquérir les données provenant de l'enregistreur. La précision du dispositif est de l'ordre de $\pm 0,5\text{K}$.

3. RESULTATS ET DISCUTIONS

Les résultats expérimentaux sont reportés sur la figure 2 et 3

Figure 2. Diagramme de l'isoplèthe C_{14} - Cire

La figure 2 nous montre que l'allure du diagramme C_{14} - Cire est semblable à celle d'un n-alcane pur dans un solvant léger [8]. Ainsi on peut supposer que la cire se comporte comme un pseudo constituant. Cette hypothèse nous a amené à étudier le système (C_{14} , C_{25}). Le choix du système repose sur le fait que le nombre d'atomes de carbone moyen dans la cire (25,6) est à peu près égal à celui du pentacosane.

La comparaison entre les diagrammes de solubilité du n- C_{25} et de la cire dans le n- C_{14} est donnée sur la figure 3.

Figure 3 : Diagramme C_{14} - C_{25} et de l'isoplèthe C_{14} - Cire (25,6)

On constate que :

- Les deux diagrammes expérimentaux sont pratiquement superposables dans tout le domaine de concentration.
- Les températures de l'eutectique sont quasiment identiques.
- Pour une température donnée, la solubilité de la cire dans le n-C₁₄ est plus grande que celle du n-C₂₅ dans le domaine d'existence de la phase ordonnée. Par contre, elles sont comparables dans le domaine d'existence de la phase désordonnée. La différence de solubilité observée entre la cire et le n-C₂₅ est due au désordre lié à la disparité des longueurs de chaînes des n-alcanes constituants de la cire.

4. MODELISATION DU DIAGRAMME C₁₄ – C₂₅

La courbe de solubilité du n-C₂₅ dans le n-C₁₄ s'obtient en résolvant la condition d'équilibre liquide-solide. Sur chaque point de la courbe, on peut écrire l'égalité du potentiel chimique de chaque constituant dans les deux phases solide et liquide.

$$\mu_i^s = \mu_i^l$$

Le diagramme de solubilité du n-C₂₅ montre que le solide déposé est constitué de l'alcane pur. Dans ces conditions, on peut écrire pour le n-C₂₅ (constituant 1)

$$\mu_1^s = \mu_1^{*s} = \mu_1^l = \mu_1^{*L} + RT \ln \gamma_1^l + RT \ln x_1^l$$

d'où

$$x_1^l = \frac{1}{\gamma_1^l} \exp \left[-\frac{\Delta G^{s \rightarrow L}}{RT} \right]$$

avec $\Delta G^{s \rightarrow L} = \mu_1^{*s} - \mu_1^{*L}$: l'énergie de Gibbs de fusion du n-C₂₅.

En ce qui concerne l'écart à l'idéalité de la phase liquide, nous avons choisi le modèle prédictif de Flory Huggins. Ce modèle prend en compte, uniquement les effets entropiques, dus à la différence de taille entre les constituants du mélange et à la répartition du soluté dans le solvant. Dans ce modèle, le coefficient d'activité s'exprime, en fonction de la fraction volumique, par la relation suivante :

$$\ln \gamma_i = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i} \quad \text{avec} \quad \Phi_i = \frac{x_i V_i}{\sum_i x_i V_i}$$

V_i est le volume molaire du constituant i

Le choix de ce modèle est guidé par le fait que les mélanges de n-alcanes présentent des enthalpies de mélange liquide-liquide très faible et par le fait que ce modèle n'exige que les données des corps purs.

Les résultats obtenus sont comparés aux résultats expérimentaux sur la figure 4.

Figure 4 : Comparaison des courbes de solubilité $C_{25}-C_{14}$ calculées et expérimentales

On observe que les températures de cristallisation commençante calculées sont en bon accord avec celles mesurées expérimentalement. L'écart moyen absolu entre la température mesurée et calculée est de 1.1K.

5.CONCLUSION

La similitude entre les deux diagrammes de phases cire- C_{14} et $C_{25}-C_{14}$ montre que la cire se comporte comme un pseudo constituant et par conséquent, peut être représentée par un n-alcane ayant un nombre d'atomes de carbone égal au nombre d'atomes de carbone moyen de la cire.

Le modèle de Flory -Huggins permet de calculer les températures de cristallisation commençantes du système alcane-solvant avec un bon accord avec la mesure, en faisant appel aux seules données des corps purs .

Référence

1. M. Dirand, V. Chevallier, E. Provost, M. Bouroukba, D. Petitjean, Fuel, 77, 12, 1253, (1998).
2. V. Chevallier, E. Provost, M. Bouroukba, M. Dirand, Polymer, 40, 2129 (1999).
3. B. Jouti, J.B.Bourdet, M. Bouroukba, M. Dirand, Mol. Cryst., Liq. Cryst. 270 ; 159-173 (1995).
4. V. Chevallier, M. Bouroukba, D. Petitjean, D. Barth, P. Dupuis, M. Dirand, J. Chem. Eng. Data 2001, 46, 1114-1122.
5. V. Chevallier, A. J. Briard, D. Petitjean, N. Hubert, M. Bouroukba, M. Dirand, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2000,350,273-291.
- 6- V. Chevallier, M. Bouroukba, D. Petitjean, M.Dirand, J.Pauly, J. L. Daridon, V.Ruffier-Meray, Fuel, 2000,79, 1743-1750.
- 7- P.M. Ghogomu, M. Bouroukba, M.Dirand, M.Hoch, J. Thermal analysis, 1998, 53, 49-56.
- 8- E. Provost, V. Chevallier, M. Bouroukba, D. Petitjean, M. Dirand, J. Chem. Eng. Data, 1998, 43, 745-749.
- 9- E. Provost, D.Balesdent, M. Bouroukba, D. Petitjean, V. Ruffier-Merray, M.Dirand, 1999, J. Chem. Thermodyn, 31, 1135-1149.