



HAL
open science

MICROSCOPIE SOUS HAUTE PRESSION POUR LA MESURE DE TEMPERATURE DE FUSION FINISSANTE DE SYSTEMES PARAFFINIQUES

Michel Milhet

► **To cite this version:**

Michel Milhet. MICROSCOPIE SOUS HAUTE PRESSION POUR LA MESURE DE TEMPERATURE DE FUSION FINISSANTE DE SYSTEMES PARAFFINIQUES. Physique [physics]. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2006. Français. NNT : 2 0 0 6 P A U U 3 0 4 4 . tel-00568869

HAL Id: tel-00568869

<https://theses.hal.science/tel-00568869>

Submitted on 23 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE de PAU et des PAYS de l'ADOUR

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES EXACTES ET DE
LEURS APPLICATIONS**

par

Michel MILHET

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : **PHYSIQUE**

**MICROSCOPIE SOUS HAUTE PRESSION
POUR LA MESURE DE TEMPERATURE DE FUSION FINISSANTE
DE SYSTEMES PARAFFINIQUES**

Soutenue le 27 novembre 2006

Après avis des rapporteurs :

M. DIRAND Michel

Professeur – ENSIC de Nancy

M. ROGALSKI Marek

Professeur – Université de Metz

Devant la Commission d'examen formée de :

M. DIRAND Michel

Professeur – ENSIC de Nancy – *Président du Jury*

M. BONED Christian

Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour

M. COUTINHO João A.P.

Professeur – Université d'Aveiro (Portugal)

M. DARIDON Jean-Luc

Professeur – Université de Pau et des Pays de l'Adour

M. ROGALSKI Marek

Professeur – Université de Metz

M. PAULY Jérôme

Maître de Conférences – Université de Pau et des Pays de l'Adour

Remerciements

Cette thèse constitue l'aboutissement d'un long périple, perpétuelle succession de moments d'euphorie et de profondes remises en question. Son achèvement aurait été fortement compromis sans le soutien scientifique et affectif dont j'ai eu la chance de bénéficier.

A ce titre, je souhaiterais remercier en premier lieu mes directeurs de thèse, MM. Jean-Luc DARIDON et Christian BONED, pour la liberté d'action qu'ils m'ont accordée ainsi que pour leurs conseils avisés et leurs critiques constructives.

Que MM. Michel DIRAND et João A. P. COUTINHO trouvent ici l'expression de toute ma reconnaissance pour leur disponibilité exemplaire et l'aide inestimable qu'ils m'ont apportée dans les domaines de la cristallographie et de la modélisation.

Je tiens également à remercier chaleureusement M. Marek ROGALSKI d'avoir accepté de rapporter cette thèse.

Je souhaite exprimer toute mon amitié aux personnes que j'ai eu le plaisir de côtoyer au sein de l'université : Adil, Antoine, David, Isabelle, João Paulo, Marc, *Opérateur*, Pierre, *Poupine*, Richard, Sylvain, Thomas, Valérie ; avec une pensée particulière pour Jérôme PAULY, Hervé CARRIER et Frédéric PLANTIER qui ont fortement contribué à ma réussite par leur bonne humeur et leur capacité d'écoute.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Alain BERTHELOT pour sa disponibilité de tous les instants, à Laurent MARLIN et à son équipe pour leur travail irréprochable, et à Thierry MESPLOU CANDAU pour ses nombreux dépannages.

Je remercie également mes amis proches pour leur soutien et pour les agréables moments passés en leur compagnie : les Acolytes Anonymes, les MASS, Sandra, Aurore, Patricia et Jean-Luc, Karen et Régis, Emilie et Cédric, Aurel, la famille PONTNEAU.

Un grand merci à mes parents et grands-parents pour leur soutien inconditionnel, ainsi qu'à ma sœur pour ses encouragements dans la dernière ligne droite.

Enfin, je souhaite remercier du fond du cœur mon ami Guillaume qui m'a soutenu pendant toutes ces années et sans qui cet ouvrage n'aurait probablement jamais vu le jour.

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| <i>Nomenclature des principaux symboles</i> | 9 |
| <i>Introduction</i> | 11 |
| <i>I. Présentation des différentes techniques expérimentales pour la détermination des équilibres liquide – solide</i> | 17 |
| I.1. Détection directe par observation visuelle | 20 |
| I.2. Détection par transmission d'un signal lumineux | 22 |
| I.3. Détection par mesure de pression différentielle | 23 |
| I.4. Détection par mesure de viscosité | 25 |
| I.5. Détection par mesure acoustique | 26 |
| I.6. Détection par mesure calorimétrique | 28 |
| I.7. Détection par mesure de spectre infrarouge | 30 |
| I.8. Détection par microscopie à polariseurs croisés | 32 |
| I.9. Conclusion | 32 |
| <i>II. Développement de la méthode de mesure de la température de fusion finissante par microscopie sous pression</i> | 35 |
| II.1. Dispositif expérimental | 38 |
| II.1.1. Cellule de mesure à pression atmosphérique | 38 |
| II.1.2. Cellule de mesure sous pression | 40 |
| II.1.3. Matériel d'observation : microscope et capture d'image | 43 |

| | | |
|---|--|-----------|
| II.2. | Protocole expérimental | 47 |
| II.2.1. | Remplissage de la cellule de mesure | 47 |
| II.2.2. | Mesure de température de fusion finissante | 47 |
| II.3. | Validation du dispositif | 53 |
| II.3.1. | Validation des mesures à pression atmosphérique : vérification de la température | 54 |
| II.3.2. | Validation des mesures sous pression | 57 |
| III. Mesure sous haute pression de la température de fusion de corps purs | | 61 |
| III.1. | Etude des n-alcanes, du n-undécane au n-eicosane | 64 |
| III.2. | Etude de naphènes : les alkylcyclohexanes | 73 |
| III.3. | Etude d'aromatiques : les alkylbenzènes | 83 |
| III.4. | Comparaison des différentes familles chimiques | 93 |
| IV. Mesure sous haute pression de la température de fusion finissante de systèmes synthétiques | | 97 |
| IV.1. | Etude de systèmes binaires | 100 |
| IV.1.1. | Etude du système {n-tétradécane + n-hexadécane} | 102 |
| IV.1.2. | Etude du système {n-tétradécane + n-pentadécane} | 112 |
| IV.1.3. | Etude du système {n-tétradécane + n-dodécylcyclohexane} | 117 |
| IV.1.4. | Modélisation des équilibres liquide – solide des systèmes {n-C ₁₄ + n-C ₁₆ } et {n-C ₁₄ + n-C ₁₅ } | 119 |
| IV.2. | Etude d'une distribution de paraffines | 138 |
| IV.2.1. | Résultats expérimentaux | 138 |
| IV.2.2. | Comparaison de la T_f à pression atmosphérique des différents systèmes étudiés en phase rotatoire | 144 |
| IV.2.3. | Modélisation des distributions continues de n-alcanes | 147 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| IV.3. | Etude du comportement d'une cire paraffinique dissoute dans un solvant | 153 |
| IV.4. | Conclusion | 157 |
| V. | <i>Température de fusion finissante de fluides réels complexes</i> | 159 |
| V.1. | Etude d'un fluide de type « diesel » sous pression | 162 |
| V.2. | Etude de condensats sous pression | 164 |
| V.3. | Etude d'une huile opaque à pression atmosphérique | 167 |
| V.4. | Discussion sur la taille des cristaux dans les fluides réels complexes | 169 |
| | <i>Conclusions</i> | 175 |
| | <i>Bibliographie</i> | 181 |
| | <i>Annexe</i> | 199 |
| 1. | Densimètre | 201 |
| 1.1. | Technique de remplissage et de mise en pression de la cellule | 202 |
| 1.2. | Principe et étalonnage du densimètre | 203 |
| 1.3. | Précision des mesures | 205 |
| 2. | Valeur des masses volumiques | 206 |
| 2.1. | Caractérisation des échantillons | 206 |
| 2.2. | Résultats expérimentaux | 206 |
| 2.3. | Représentation par l'équation de Tait | 210 |
| 2.4. | Représentation des quantités dérivées | 212 |
| | Bibliographie de l'annexe | 216 |

Nomenclature des principaux symboles

| | |
|-----------|--|
| AD | Ecart moyen |
| AAD | Déviation absolue moyenne |
| a | Terme attractif de l'équation d'état |
| b | Covolume |
| f | Fugacité |
| g^E | Enthalpie libre d'excès |
| k_{ij} | Coefficient d'interaction binaire dans la règle de mélange sur a |
| l | longueur moléculaire |
| M | Masse molaire |
| M_{eq} | Masse molaire équivalente |
| N_C | Nombre d'atomes de carbone |
| P | Pression absolue |
| P_0 | Pression de référence |
| P_C | Pression critique |
| P_{max} | Pression maximale |
| R | Phase solide rotatoire Constante des gaz parfaits |
| T | Température |
| T_C | Température critique |
| T_{cc} | Température de cristallisation commençante |
| T_f | Température de fusion |
| T_{ff} | Température de fusion finissante |
| T_P | Phase solide triclinique |
| T_{ref} | Température de référence issue de la littérature |
| v | Volume molaire |
| \bar{v} | Volume molaire partiel |
| x | Fraction molaire |

| | |
|-----------------------------|--|
| α_{ls} | Terme correctif de l'énergie d'interaction λ_{ls} |
| β | Phase solide orthorhombique Coefficient de proportionnalité entre le volume molaire partiel en phase solide et le volume molaire en phase liquide |
| ΔC_p | Variation de capacité calorifique entre deux phases |
| ΔH | Enthalpie de transition de phase |
| $\frac{\Delta T}{\Delta P}$ | Pente des courbes de liquidus, calculée entre P_0 et P_{\max} (« pente moyenne ») |
| μ | Potentiel chimique |
| ϕ | Coefficient de fugacité |
| ω | Facteur acentrique |
| γ | Coefficient d'activité |
| λ_{ij} | Energie d'interaction entre les molécules i et j |

Exposants

| | |
|-------|---|
| 0 | Relatif au corps pur |
| L | Relatif à la phase liquide |
| L_0 | Relatif à la phase liquide pure surfondue |
| m | Relatif à la fusion (de l'anglais « <i>melting</i> ») |
| S | Relatif à la phase solide |
| S_0 | Relatif à la phase solide pure |
| tr | Relatif à la transition solide – solide |

Indices

| | |
|-----|--|
| i | Relatif au composé i |
| l | Relatif à la molécule la plus longue |
| R | Relatif à la phase rotatoire |
| s | Relatif à la molécule la plus courte (de l'anglais « <i>shorter</i> ») |
| T | Relatif à la phase triclinique |

Introduction

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire des Fluides Complexes (L.F.C.) de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, membre de l'Unité Mixte de Recherche 5150 avec le Centre National de la Recherche Scientifique et la société TOTAL. Les thèmes abordés y sont variés et concernent plusieurs catégories de fluides, mais la grande majorité des études réalisées est relative aux effluents d'origine pétrolière, ainsi qu'à leurs composants et dérivés. Outre le développement de modèles thermodynamiques, le laboratoire a mis au point de nombreux dispositifs expérimentaux permettant la caractérisation de ces systèmes sous haute pression à travers l'étude de diverses propriétés. C'est le cas, par exemple, de propriétés de transport comme la viscosité ou la conductivité électrique, de propriétés volumétriques tels le coefficient de compressibilité et la masse volumique, ou de grandeurs thermophysiques comme la capacité calorifique et la vitesse de propagation des ondes ultrasonores. Certains dispositifs permettent également l'étude de dépôts solides de différentes natures (paraffines, asphaltènes ou hydrates de gaz) et des équilibres de phase.

C'est dans ce dernier domaine que s'inscrit le travail exposé dans ce mémoire. Il concerne l'étude des équilibres liquide – solide dans les effluents pétroliers sous pression, et plus généralement, dans les mélanges contenant des paraffines. Rappelons que, dans le génie pétrolier, le terme « paraffine » désigne les alcanes qui sont solides dans les conditions ambiantes de température et de pression. Par extension, il est également utilisé pour les alcanes liquides susceptibles de cristalliser dans les conditions opératoires. Dans ce travail, nous désignerons par « n-paraffine » tous les alcanes linéaires contenant au moins 11 atomes de carbone.

La première étude effectuée au laboratoire sur ce sujet a concerné la formation de dépôts paraffiniques, également nommés « cires », dans les mélanges synthétiques (**Pauly** (2000)). Par la suite, cette étude a été étendue par **Sansot** (2003) aux huiles brutes et aux gaz à condensat.

L'intérêt suscité par les équilibres liquide – solide de paraffines provient des problèmes occasionnés lors de leur cristallisation pendant l'exploitation ou le transport des effluents pétroliers. La nature de ces problèmes dépend en fait de la quantité de paraffine solide présente dans le fluide :

- si la fraction massique des alcanes de haut poids moléculaire est importante et si la température du système descend en deçà d'une certaine valeur que l'on nomme « point d'écoulement », la phase solide est si développée qu'elle emprisonne le liquide en équilibre pour former un gel. L'écoulement du fluide devient alors impossible.
- si les paraffines sont présentes en moindre proportion, la présence de particules de cire au sein du fluide entraîne une augmentation de la viscosité et, de ce fait, un accroissement des pertes de charge. Il devient alors nécessaire d'augmenter la puissance des équipements de pompage pour maintenir un débit constant. En outre, pendant l'écoulement, les cristaux de paraffines ont tendance à se fixer sur les parois plus froides des conduits de transport puis s'agglomèrent entre eux, réduisant ainsi lentement le diamètre offert au fluide, jusqu'à obstruction totale si aucune mesure préventive n'est adoptée suffisamment tôt (Photo 1).



Photo 1 – Dépôt de cire dans un conduit de transport.

Lorsque de tels dépôts se forment dans les conduits, une intervention curative est nécessaire pour éviter la formation d'un bouchon. L'utilisation de solvants ou le chauffage des parois externes des canalisations peuvent faire disparaître les agrégats récents, mais un raclage mécanique avec intervention humaine est requis si le dépôt est trop conséquent,

entraînant l'arrêt de toute la chaîne d'exploitation (Photo 2). Ces solutions s'avèrent efficaces mais sont particulièrement onéreuses, et engendrent des manques à gagner importants.



Photo 2 – Extraction du dépôt de cire formé dans un conduit de transport.

Une alternative à ces méthodes curatives consiste à prévenir la formation des particules solides. Outre l'usage de revêtements internes spécifiques limitant l'accrochage des cristaux, les conduits de transport peuvent être isolés, voire chauffés, pour maintenir le fluide à une température supérieure à la température d'apparition des cires. On peut également avoir recours à des additifs chimiques, comme des inhibiteurs, qui bloquent le phénomène de cristallisation au stade de la nucléation ou qui empêchent l'agrégation des cristaux. Ces méthodes préventives sont coûteuses à mettre en place, et une bonne connaissance du comportement thermodynamique des fluides de gisement est importante afin de n'engager aucune dépense inutile qui résulterait d'un mauvais dimensionnement.

Pour cela, des simulations doivent être effectuées à l'aide de modèles thermodynamiques prédictifs permettant de dresser le diagramme de phase des effluents pétroliers que l'on souhaite exploiter, à partir d'informations précises sur leur composition chimique. Ceci nécessite non seulement des données fiables relatives aux corps purs intervenant dans la composition de ces fluides, mais également des mesures de température d'équilibre liquide – solide de systèmes réels¹ afin de confronter ces dernières aux valeurs obtenues par calcul, et ainsi valider les équations mises en jeu dans les différents modèles.

¹ Les expressions « systèmes réels » ou « fluides réels » désignent, dans ce travail, tous les fluides naturels de composition complexe issus de gisements (comme les huiles brutes, les gaz à condensat, etc.), par opposition aux « systèmes synthétiques » obtenus par le mélange de plusieurs corps purs en laboratoire.

Dans le cadre de cette problématique, le travail présenté dans ce mémoire s'inscrit dans une perspective expérimentale ; son but a été la mise au point d'un nouveau dispositif de microscopie sous haute pression, destiné à la mesure de la température de fusion finissante de fluides paraffiniques dans la gamme 0,1 – 100 MPa.

Rappelons ici que la température de fusion finissante (T_{ff}) désigne la température à laquelle fondent les derniers cristaux d'un système diphasique fluide + solide lors d'un processus de mesure en réchauffement isobare. Il est important de la différencier de la température de cristallisation commençante (T_{cc}), qui correspond à la température à laquelle apparaît le premier cristal lors du refroidissement d'un système initialement à l'état monophasique fluide. Comme nous le verrons par la suite, la pertinence de mesurer une T_{cc} est discutable lorsqu'il s'agit de rendre compte d'un équilibre de phase liquide – solide, en raison des effets de surfusion observés lors d'un processus en refroidissement.

Le premier chapitre de ce mémoire présente les principales techniques expérimentales existantes qui permettent la mesure de température d'équilibre liquide – solide. Il souligne leurs principales lacunes face à la mesure de T_{ff} de fluides réels, lacunes qui nous ont conduit à l'élaboration et l'utilisation d'un microscope haute pression.

Le deuxième chapitre décrit le dispositif expérimental développé au cours de ce travail et, en particulier, la cellule de mesure à hublots en saphir conçue spécialement pour cette application. Il précise également le protocole de mesure permettant l'accès à la température de fusion d'un corps pur ou à la T_{ff} de systèmes synthétiques ou réels au moyen du microscope haute pression. Enfin, l'ensemble des tests de validation auxquels a été soumis le dispositif est présenté.

Dans le troisième chapitre, les températures de fusion de quelques composés appartenant à trois familles chimiques différentes ont été mesurées en fonction de la pression : il s'agit de n-alcanes, responsables de la formation de cire paraffinique, et de n-alkylcyclohexanes et de n-alkylbenzènes, composés également présents dans les effluents pétroliers et suspectés d'avoir une influence sur l'apparition des dépôts. L'effet de la pression sur les courbes de transition liquide – solide de ces corps purs dans le diagramme (T, P) a été plus particulièrement étudié. Indiquons aussi qu'une annexe présente quelques données de masse volumique en fonction de la température et de la pression pour des composés de la famille des n-alkylbenzènes. Ces mesures complètent un travail entrepris au laboratoire dans le cadre des thèses de **Et-Tahir** (1993) et **Dutour** (2000) sur la caractérisation des propriétés volumétriques des corps appartenant à cette famille chimique.

Le quatrième chapitre de ce mémoire concerne l'étude de plusieurs systèmes synthétiques, composés majoritairement de n-alcanes, pour lesquels nous avons mesuré la température de fusion finissante en fonction de la pression. Les résultats obtenus pour chaque système ont été modélisés et nous indiquons comment tenir compte de la présence de phases solides de structures cristallines différentes dans les calculs, notamment en ce qui concerne l'influence de la pression sur la température de fusion finissante.

Enfin, le cinquième et dernier chapitre expose les résultats obtenus pour divers types de fluides réels (diesel, gaz à condensat et huile brute), certains d'entre eux présentant des opacités extrêmes ou des cristaux de très petite taille. Ces conditions d'observation particulièrement défavorables nous ont permis de mieux cerner les possibilités et, de ce fait, les limites du dispositif expérimental développé au cours de ce travail. Pour terminer, nous avons tenté d'expliquer pourquoi les particules solides qui apparaissent dans les effluents pétroliers ont des dimensions si réduites par rapport à ceux que l'on peut voir dans les systèmes synthétiques.

Chapitre I

Présentation des différentes techniques expérimentales pour la détermination des équilibres liquide – solide

Plusieurs techniques expérimentales sont communément utilisées dans les laboratoires afin de déterminer les équilibres de phase au sein d'un système. Certaines sont dites « analytiques » alors que les autres sont qualifiées de « synthétiques ».

Les techniques analytiques consistent à prélever un échantillon du système dans un état d'équilibre thermodynamique donné. Les différentes phases éventuellement en présence sont ensuite séparées, puis analysées afin de connaître leurs compositions respectives. En effectuant plusieurs mesures, il est possible de caractériser de manière précise le comportement de phase du système dans tout le domaine de température et de pression d'étude.

Le principal avantage des techniques analytiques réside dans le fait que le système est réellement à l'équilibre au moment de la mesure, pour peu que l'on ait attendu suffisamment de temps avant de procéder à l'échantillonnage. En revanche, deux inconvénients sont à signaler. D'une part, il est nécessaire de disposer initialement d'une quantité importante de fluide afin d'effectuer les multiples analyses indispensables pour décrire toute la gamme de température et de pression. D'autre part, des difficultés surviennent lorsque l'on s'intéresse aux équilibres liquide – solide car la phase solide est généralement constituée d'agrégats de cristaux disséminés dans la phase liquide. Le mélange initial n'est donc pas homogène, ce qui ne permet pas d'assurer le prélèvement d'un échantillon dont la composition est identique à celle du système initial. De plus, une fraction de liquide reste souvent piégée dans la matrice solide. Il n'est donc pas possible de garantir une séparation parfaite des différentes phases en présence avant leur étude.

Ces techniques analytiques sont donc peu adaptées à la mesure de températures d'équilibre liquide – solide et, de ce fait, nous nous sommes plutôt intéressés aux méthodes synthétiques.

Les méthodes synthétiques sont basées sur l'observation de l'évolution d'un système au cours de sa transformation, en réponse à une modification de température, de pression ou de composition, et à repérer la transition de phase liquide – solide au moment où elle a lieu.

Plusieurs dispositifs expérimentaux permettent de détecter ce changement de phase grâce au suivi d'une grandeur mesurable, par exemple un signal calorimétrique ou la valeur de la viscosité. D'autres méthodes, plus subjectives car liées à l'appréciation du phénomène par l'expérimentateur, sont basées sur une observation visuelle, comme c'est le cas pour une cellule à visibilité intégrale.

Nous nous proposons ici de présenter les méthodes synthétiques les plus couramment citées dans la littérature et de discuter de leur efficacité quant à la mesure de températures d'équilibre liquide – solide dans le cas particulier des effluents pétroliers.

1.1. Détection directe par observation visuelle

Les normes ASTM (« *American Society for Testing and Materials* ») D2500 et D3117 préconisent une observation visuelle pour déterminer la température d'apparition des cires dans les effluents pétroliers (**Kruka et al.** (1995)). Ces deux méthodes sont basées sur l'utilisation d'une cellule transparente, d'épaisseur variable selon la norme, dans laquelle est contenu le fluide à étudier, ce dernier étant porté à une température suffisante pour qu'il soit initialement à l'état monophasique liquide.

La norme D2500 consiste à tremper la cellule, d'un diamètre de 4 cm environ, dans un bain régulé à une température inférieure de 30 à 40 K à celle de l'échantillon. Le dispositif ne prévoit pas d'agitateur magnétique, ce qui entraîne des imprécisions évidentes liées à l'hétérogénéité du système, aussi bien au niveau thermique que chimique. De plus, la vitesse de refroidissement n'est absolument pas maîtrisée alors qu'elle joue un rôle important sur la qualité des mesures de température de cristallisation commençante (**Rønningsen et al.** (1991)).

La norme D3117 utilise une cellule de dimension plus réduite, de 2 cm de diamètre, et un agitateur permet d'homogénéiser l'échantillon. Mais la vitesse de refroidissement recommandée, d'environ $1,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, est trop élevée pour donner des valeurs fiables de température de cristallisation commençante, à cause du phénomène de surfusion inhérent à toutes les méthodes par refroidissement.

Une cellule à visibilité intégrale (Figure I-1), permettant l'observation de transitions de phase à l'œil nu, a été conçue au Laboratoire des Fluides Complexes pour l'étude d'équilibres liquide – vapeur sous pression jusqu'à 50 MPa (**Daridon** (1992)). Sa conception permet de

réguler la température de l'échantillon de manière homogène et de travailler en réchauffement avec des rampes plus faibles que $1,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Pauly (2000) a étendu son utilisation à la mesure de températures de fusion finissante de mélanges synthétiques paraffiniques.

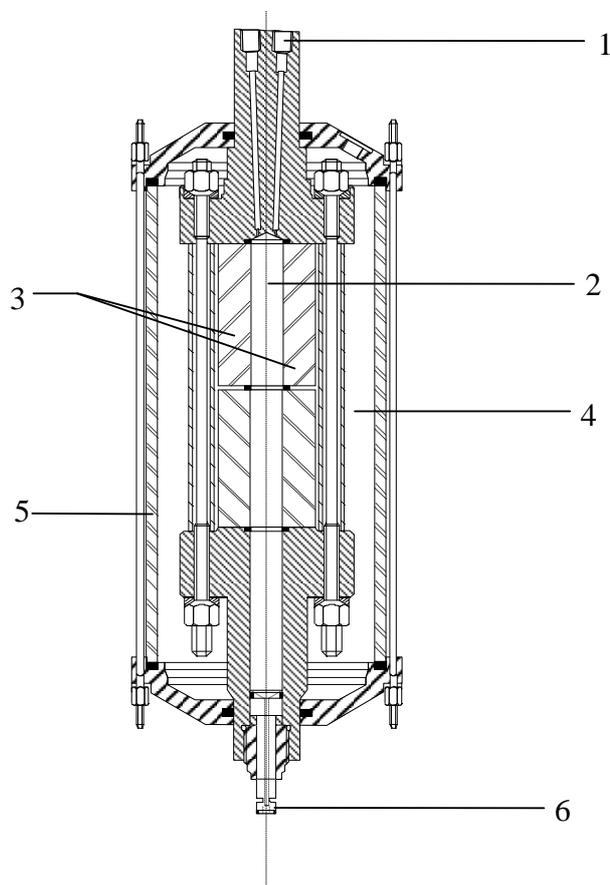


Figure I-1 – Cellule saphir haute pression à visibilité intégrale : (1) Entrée du fluide, (2) Echantillon, (3) Cylindre creux en saphir, (4) Fluide caloporteur, (5) Enceinte en verre, (6) Entrée du mercure (Daridon (1992)).

Cette technique visuelle, bien que subjective, donne de bons résultats lorsqu'il s'agit de mesurer la température de transition liquide – solide de corps purs, de systèmes binaires ou de mélanges synthétiques plus complexes, transparents à l'état monophasique liquide. En revanche, cette technique présente deux inconvénients lorsque l'on s'intéresse à l'étude des transitions liquide – solide de fluides réels. D'une part, la cristallisation des paraffines dans les effluents pétroliers donne naissance à des cristaux de très petite taille, de l'ordre du micromètre. Il est donc impossible de les détecter à l'œil nu avant que leur concentration ne soit suffisamment élevée pour donner un aspect trouble à l'échantillon. La subjectivité de la méthode est alors trop importante pour obtenir des températures d'équilibre reproductibles.

D'autre part, cette technique ne peut être appliquée à des huiles pétrolières de couleur sombre, qui paraissent totalement opaques pour des épaisseurs d'échantillon aussi importantes.

1.2. Détection par transmission d'un signal lumineux

Pour réduire la subjectivité de la technique d'observation visuelle directe indiquée précédemment, il est possible d'utiliser un dispositif optique pour remplacer l'opérateur humain (**Hammami et Raines (1997)**, **Kruka et al. (1995)**, **Pauly (2000)**). Les cellules d'observation sont habituellement constituées de matériaux métalliques pour permettre une utilisation sous pression, et sont munies de deux hublots transparents positionnés en vis-à-vis afin qu'une source lumineuse monochromatique éclaire l'échantillon et que le signal transmis puisse être récupéré par un capteur électronique. Le principe de détection des transitions de phase liquide – solide avec ce genre de dispositif est le suivant : lorsque le système se trouve à l'état monophasique liquide, l'intensité du faisceau transmis est importante ; dès lors que la température d'apparition des cires est atteinte, la cristallisation des paraffines provoque une forte atténuation du signal, car chaque particule solide en suspension diffuse une partie de la lumière (Figure I-2).

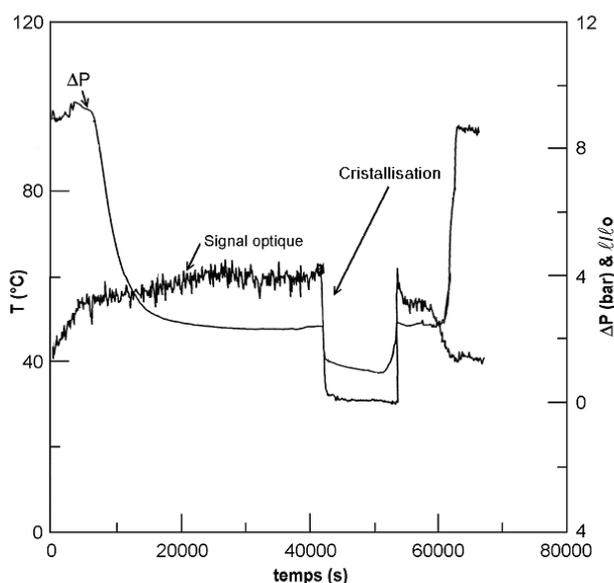


Figure I-2 – Cristallisation détectée par mesure de la transmission d'un signal optique et par mesure de pression différentielle ΔP (cf. § I.3) (Pauly (2000)).

Cette technique permet d'obtenir d'excellents résultats avec les systèmes synthétiques, même complexes, et pourrait être utilisée dans le cas de fluides sombres en choisissant une source laser de couleur rouge et en réduisant suffisamment l'épaisseur d'échantillon que doit traverser le faisceau lumineux.

Néanmoins, s'il est possible de s'affranchir des inconvénients liés à l'opacité des fluides pétroliers, le problème relatif à la taille des cristaux demeure. En effet, pour que l'atténuation du signal lumineux soit perceptible, il est indispensable que les cristaux soient de taille suffisante et forment des agrégats de plus de 10 μm de diamètre, ce qui n'est pas le cas lorsque le système se trouve juste en deçà de sa température de cristallisation commençante. **Hammami et Raines** (1997) ont comparé la sensibilité de cette technique avec celle d'un microscope à polariseurs croisés en mesurant la température de cristallisation commençante d'une huile brute à l'aide des deux méthodes (le dispositif de microscopie à polariseurs croisés est présenté dans le paragraphe I.8). Alors que les premiers cristaux sont visibles au microscope, le faisceau transmis ne présente toujours pas d'atténuation brutale ; il faut atteindre une température inférieure d'environ 10 K pour assister à l'effondrement de l'intensité lumineuse.

Il est donc évident que la technique de mesure par transmission d'un signal lumineux est inadaptée dans le cas d'effluents pétroliers, car la cristallisation n'est pas suffisamment importante à proximité de la température d'apparition des cires. Cette technique permet en réalité de détecter la phase d'accroissement des cristaux et non l'étape de nucléation. Comme nous le verrons par la suite, la majorité des dispositifs discutés dans ce chapitre présentent également ce défaut.

1.3. Détection par mesure de pression différentielle

La méthode dynamique FP (de l'anglais « *Filter Plugging* ») consiste à détecter une variation brutale de la pression différentielle ΔP , mesurée en amont et en aval d'un filtre de faible porosité, lors de l'apparition de cristaux au sein d'un fluide en mouvement (**Monger-McClure et al.** (1999), **Pauly** (2000)). La Figure I-3 présente un schéma du dispositif.

Le système à étudier, initialement à l'état liquide, est contenu dans une cuve de grande capacité régulée en température. L'ensemble est refroidi très lentement de manière à ce que le système passe par une succession d'états d'équilibre thermodynamique. Une boucle de circulation munie d'une pompe prélève une partie du fluide et l'oblige à traverser un filtre de

faible porosité, habituellement de $0,5 \mu\text{m}$. Afin de perturber le moins possible l'équilibre thermodynamique du système, il est important de ne prélever qu'une faible fraction de l'échantillon et d'utiliser un débit réduit, inférieur à $0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, pour minimiser les contraintes de cisaillement subies par le fluide au passage du filtre et favoriser ainsi l'agglomération des cristaux.

Lorsque ces derniers apparaissent et atteignent une taille suffisante, le filtre s'obstrue rapidement, engendrant une augmentation brutale de la pression différentielle ΔP (Figure I-2). La température du système correspond alors à sa température de cristallisation commençante.

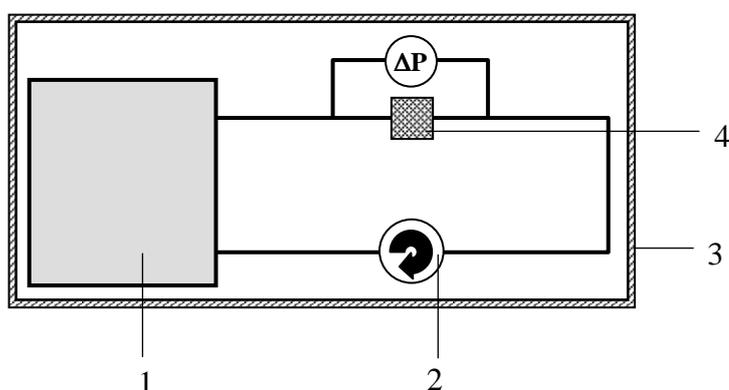


Figure I-3 – Schéma du dispositif de mesure de pression différentielle : (1) Réservoir tampon, (2) Pompe de mise en circulation, (3) Enceinte thermostatée, (4) Filtre de faible porosité.

Cette technique peut être appliquée aussi bien à des fluides transparents qu'à des huiles opaques, dans des gammes de température et de pression relativement étendues, qui dépendent principalement des limites d'utilisation des pompes de mise en circulation. Toutefois, plusieurs inconvénients sont à prendre en considération :

- afin de garantir l'équilibre thermodynamique du fluide, il est essentiel de disposer d'un volume d'échantillon important, ce qui peut se révéler particulièrement onéreux dans certains cas;
- lorsque le fluide présente une viscosité élevée, il est difficile d'utiliser des filtres d'aussi faible porosité ;
- cette méthode ne peut fonctionner qu'en refroidissement et un décalage de la température d'équilibre liquide – solide est susceptible d'apparaître en raison du phénomène de surfusion ;

- une quantité significative d'agrégats solides doit être présente pour pouvoir obstruer le filtre de manière efficace. Cette contrainte n'est généralement satisfaite, dans le cas de fluides pétroliers, que pour des températures très inférieures à la température de cristallisation commençante.

Dans le cas d'effluents pétroliers, ces deux derniers points sont particulièrement défavorables à une mesure correcte de la température d'équilibre liquide – solide à l'aide d'un dispositif de pression différentielle.

1.4. Détection par mesure de viscosité

Il est également possible de détecter une transition liquide – solide dans un fluide pétrolier au moyen de mesures de viscosité (**Kruka et al.** (1995), **Rønningsen et al.** (1991)). La plupart des huiles brutes présentent un caractère newtonien lorsque leur température est au-dessus du seuil de cristallisation, exception faite des huiles extrêmement riches en asphaltènes, et leur viscosité dynamique peut généralement s'écrire sous forme exponentielle, suivant l'équation d'Andrade :

$$\eta = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{I-1})$$

Par contre, en dessous de la température de cristallisation, l'apparition de particules de cire en suspension dans la phase liquide confère aux huiles un comportement qui ne vérifie plus l'équation (I-1). Ceci est facilement mis en évidence par une représentation graphique, en traçant les viscosités dynamiques apparentes mesurées expérimentalement en fonction de l'inverse de la température dans un diagramme semi-logarithmique. La température de cristallisation correspond au point à partir duquel la courbe $\eta = f(1/T)$ n'est plus linéaire.

Il est possible d'utiliser cette méthode pour mesurer la température de cristallisation commençante de fluides transparents ou opaques, mais comme pour les techniques précédentes, une certaine quantité de solide doit se former avant que l'on puisse observer un

écart significatif à l'équation d'Andrade. En effet, pour des suspensions diluées, la viscosité dynamique peut s'écrire, d'après l'équation d'Einstein :

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (\text{I-2})$$

où ϕ est la fraction volumique de la phase solide et η_0 la viscosité de la phase liquide.

Comme les masses volumiques des phases liquide et solide sont de valeurs voisines, la fraction volumique ϕ de la phase solide peut être assimilée en première approximation à sa fraction massique. Ainsi, si l'on suppose qu'une déviation de 2,5% par rapport à l'équation d'Andrade est nécessaire pour déterminer la transition liquide – solide, cela correspond au moment où une fraction de 1% de solide est déjà présente dans le système. Ce pourcentage paraît faible de prime abord mais une fraction massique de solide entre 1 et 2% est suffisante pour bloquer totalement l'écoulement du fluide (**Coutinho et al.** (2002), **Fogler et al.** (1999), **Holder et Winkler** (1965), **Roehner et Hanson** (2001)). La température de cristallisation mesurée de cette manière est donc inévitablement sous-estimée, et correspond davantage au point d'écoulement.

1.5. Détection par mesure acoustique

L'étude de la propagation d'ondes acoustiques dans un milieu fournit de nombreuses informations sur les propriétés thermodynamiques de ce dernier et permet notamment de détecter d'éventuels changements de phase liquide – solide.

La technique la plus simple consiste à mesurer la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores au sein d'un échantillon monophasique liquide, tout en modifiant les paramètres pression ou température. Lorsque la courbe de transition liquide – solide est traversée, les propriétés du système sont modifiées du fait de l'apparition de la phase solide.

Dans le cas d'un corps pur, la cristallisation massive de l'échantillon crée une discontinuité dans le tracé de la célérité ultrasonore en fonction de la température. Malheureusement, pour un système plus complexe pour lequel la formation de la phase solide est plus progressive, cette technique n'est pas suffisamment précise pour mesurer la température de cristallisation commençante.

Une amélioration utilisant une technique de comparaison de phase sous haute pression a été mise au point au laboratoire (**Plantier** (2002)) à partir des travaux de **Lu et al.** (1998). Un transducteur piézoélectrique, excité par un générateur de tension sinusoïdale, génère des ondes acoustiques qui traversent l'échantillon à étudier. Un second transducteur réceptionne les perturbations et les convertit en signal électrique. Ce dernier est comparé à la tension du générateur afin de calculer le déphasage entre les deux signaux. Lorsque les propriétés du système varient de manière importante, comme par exemple lors d'une transition liquide – solide, le signal de phase obtenu montre un décrochage (Figure I-4).

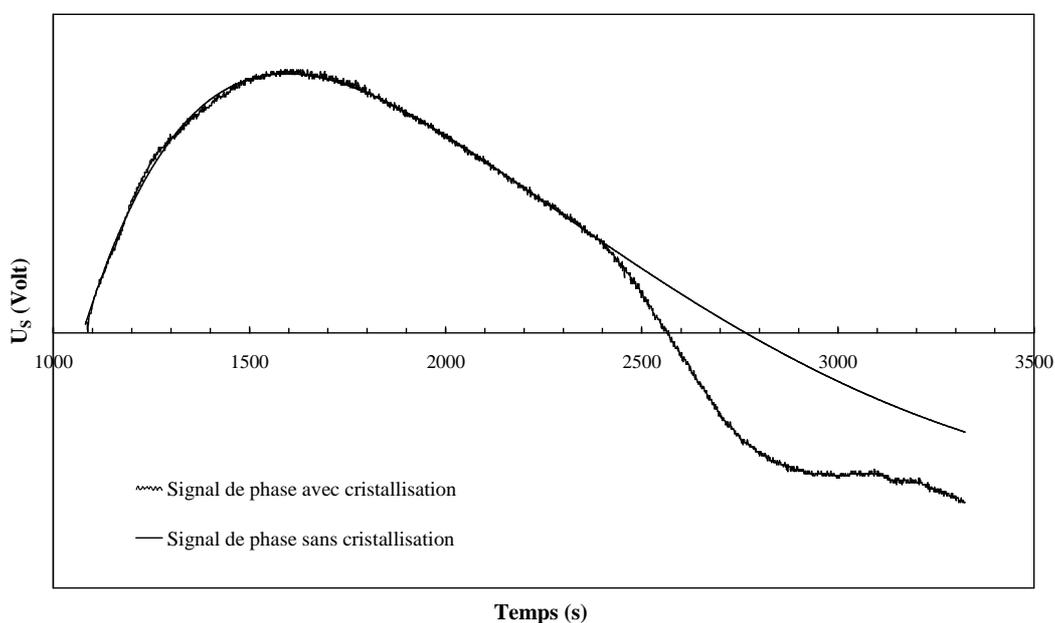


Figure I-4 – Décrochage du signal de phase obtenu par méthode acoustique lors de la cristallisation d'un système binaire dissymétrique (Plantier (2002)).

Cette méthode très précise a été utilisée pour la mesure d'équilibres liquide – liquide (**Lu et al.** (1999)) ainsi que pour la détection de seuils de floculation d'asphaltènes dans des huiles brutes (**Carrier et al.** (2000)). L'usage d'un tel dispositif est également possible pour la mesure de températures de transition liquide – solide (**Plantier** (2002)), mais seul le système binaire {n-heptane + n-octadécane}, fortement dissymétrique, a été étudié. L'efficacité de cette méthode reste donc incertaine quant à la capacité de déceler la cristallisation de paraffines dans une huile brute. D'après **Coutinho et Daridon** (2005), l'interprétation du signal de sortie est loin d'être évidente et, comme pour toutes les

techniques décrites précédemment dans ce chapitre, une quantité importante de phase solide doit se former pour que le signal acoustique soit modifié de manière significative.

1.6. Détection par mesure calorimétrique

Les techniques calorimétriques font partie des méthodes les plus utilisées pour mesurer les températures de transition liquide – solide de systèmes paraffiniques, en raison des fortes enthalpies de cristallisation de ces composés. Elles permettent également de mesurer les températures d'éventuelles transitions solide – solide et d'accéder aux enthalpies de toutes ces transformations. En outre, elles ne nécessitent qu'une quantité particulièrement faible d'échantillon. La technique la plus répandue est l'analyse enthalpique différentielle, plus communément désignée par l'acronyme DSC (de l'anglais « *Differential Scanning Calorimetry* »). Elle repose sur le fait qu'un système qui subit une transition de phase absorbe ou dégage de la chaleur selon le caractère endothermique ou exothermique de la transformation. Comme nous l'avons déjà vu, il est préférable d'éviter les processus de mesure en refroidissement pour s'affranchir des effets de surfusion. Nous nous limiterons ici à la description d'un protocole en réchauffement : le système initialement à l'état solide sera amené jusqu'à son point de fusion, jusqu'à transformation complète.

Le système à étudier est placé dans un creuset scellé, à l'intérieur du calorimètre DSC. Un deuxième creuset, appelé creuset de référence, est vide ou rempli d'un composé exempt de toute transformation dans la gamme de température d'étude. Le calorimètre chauffe alors de manière indépendante les deux contenants suivant une rampe de température imposée, en ajustant les flux thermiques fournis à chacun des creusets de manière à ce que ces derniers soient à la même température. Une fois que le régime permanent est atteint, ces flux sont constants. Lorsque la transformation de phase de l'échantillon débute, le calorimètre augmente la puissance de chauffe du creuset correspondant afin de compenser l'absorption de chaleur liée à la fusion. Ce phénomène se manifeste sur le signal de sortie par un pic endothermique et il est possible de déterminer la température de transition par l'intersection de la ligne de base avec la tangente au premier point d'inflexion (Figure I-5). Par intégration de la courbe, on peut également avoir accès à la valeur de l'enthalpie de fusion de l'échantillon.

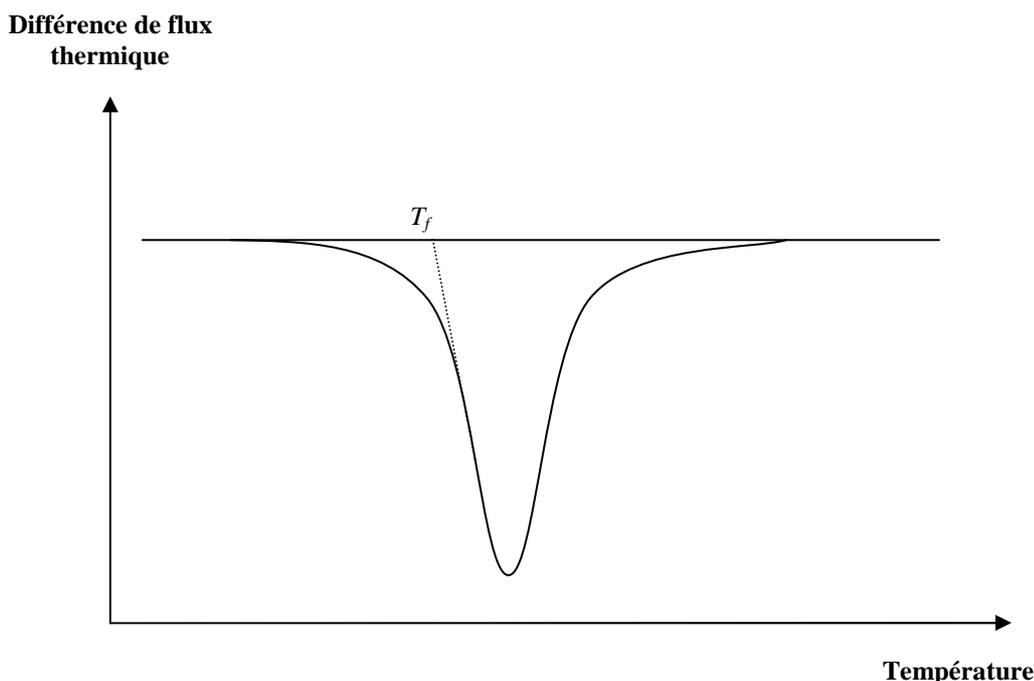


Figure I-5 – Thermogramme représentant un pic endothermique, obtenu lors de la fusion d'un corps pur par DSC.

Les travaux de **Kok et al.** (1996) semblent montrer que les températures de fusion finissante de certaines huiles mesurées au moyen d'un dispositif de DSC sont plus précises que celles obtenues par viscosimétrie (cf. § I.4) ou par microscopie à polariseurs croisés (cf. § I.8). Pourtant, l'analyse enthalpique différentielle présente quelques inconvénients lorsqu'il s'agit d'étudier les températures de fusion finissante sous haute pression d'effluents pétroliers.

Tout d'abord, la transmission de la pression à l'échantillon au sein du calorimètre n'est pas toujours possible, à moins de disposer d'un calorimètre de type Calvet par exemple (**Bessières** (1999)). En général, ces derniers ne peuvent fonctionner en deçà de la température ambiante, sauf équipement particulier. Indiquons que le laboratoire s'est doté tout récemment d'un dispositif capable de fonctionner sous pression et à basse température (jusqu'à 238,15 K).

Ensuite, les techniques calorimétriques sont obligatoirement dynamiques et les conditions d'équilibre thermodynamique ne peuvent être toujours garanties. Ce problème est accentué lors de l'étude d'huiles pétrolières, dont les cinétiques de transformation sont souvent très faibles. Pour obtenir des mesures plus précises, il faudrait réduire la vitesse de chauffe, au risque de noyer totalement le signal correspondant à la transformation de phase dans le bruit de la ligne de base.

Enfin, le taux de cristallisation au voisinage du point de fusion finissante est un paramètre déterminant pour caractériser la précision d'une mesure de T_{ff} par DSC. Ainsi, en fonction de la composition de l'échantillon et de l'allure de sa distribution en n-alcanes, une quantité plus ou moins importante de phase solide sera présente juste en dessous du point de fusion finissante. Comme le montrent les travaux de **Coutinho et Daridon** (2005), plus la distribution est longue, plus la température de fusion finissante mesurée par calorimétrie est sous-estimée par rapport à la température d'équilibre réelle. En effet, la fraction de phase solide présente au voisinage du point de transition est trop faible pour que le signal calorimétrique dévie de manière significative de la ligne de base.

1.7. Détection par mesure de spectre infrarouge

La méthode FTIR, de l'anglais « Fourier Transform Infrared », consiste à éclairer l'échantillon avec un faisceau infrarouge et à mesurer le spectre d'absorption correspondant, associé aux vibrations moléculaires du système. L'étude de mélanges paraffiniques se fait à l'aide d'un faisceau dont les multiples radiations permettent de balayer l'espace des nombres d'onde compris entre 735 et 715 cm^{-1} . En fonction du nombre de phases présentes dans l'échantillon, le spectre d'absorption est différent, comme l'illustre la Figure I-6 extraite des travaux de **Roehner et Hanson** (2001). A l'état liquide, on distingue un seul pic d'absorption aux alentours de 720 cm^{-1} ; lorsqu'une phase solide orthorhombique se forme, un second pic est visible autour de 730 cm^{-1} .

La détermination de la température de fusion finissante de l'échantillon requiert le calcul de l'absorbance totale à chaque température. Par intégration des spectres présentés sur la Figure I-6, on obtient la courbe de la Figure I-7, représentant l'absorbance totale en fonction de la température. La transition de phase est alors facilement repérée par la rupture de pente à 20°C.

L'exemple présenté ci-dessus correspond à un mélange synthétique, pour lequel la mesure ne pose pas de problème : la rupture de pente est nette et la valeur de la température d'équilibre liquide – solide peut être donnée sans ambiguïté. En revanche, la variation de l'absorbance totale en fonction de la température dans le cas d'huiles brutes (**Roehner et Hanson** (2001)) est sensiblement plus délicate à interpréter. En effet, lorsque la formation de la phase solide est très progressive, les points expérimentaux ne présentent pas une telle

linéarité et la rupture de pente n'est plus aussi facilement décelable. La détermination de la température de liquidus peut alors devenir imprécise voire impossible.

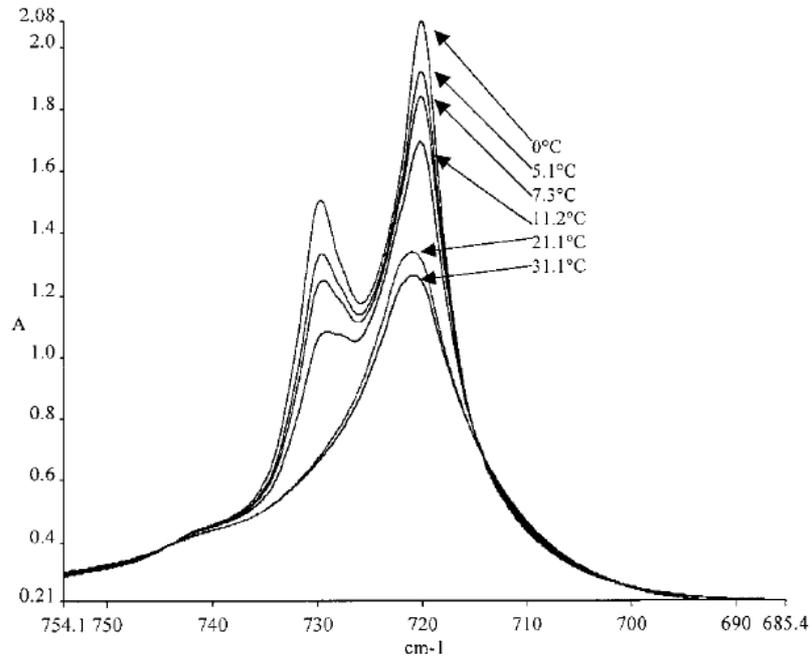


Figure I-6 – Spectre d'absorption d'un mélange synthétique (Roehner et Hanson (2001)).

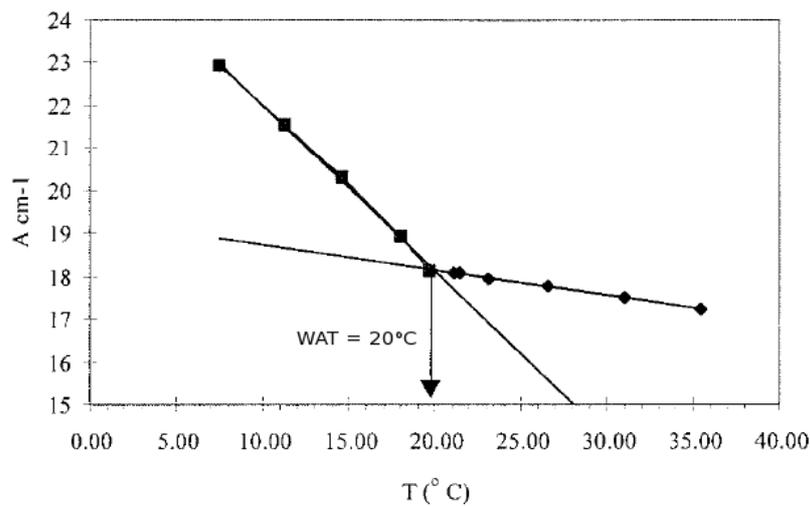


Figure I-7 – Absorbance en fonction de la température, obtenue par intégration des courbes présentées sur la Figure I-6. La température de cristallisation commençante est donnée par l'intersection des deux parties linéaires (Roehner et Hanson (2001)).

1.8. Détection par microscopie à polariseurs croisés

La technique de microscopie à polariseurs croisés ou CPM (de l'anglais « Cross Polarization Microscopy »), habituellement employée à pression atmosphérique, est une amélioration des techniques visuelles présentées au début de ce chapitre (cf. §§ I.1 et I.2). L'observation de l'échantillon à étudier est facilitée par l'utilisation d'un microscope optique doté d'un jeu de polariseur – analyseur. Le dispositif expérimental et le protocole permettant la mesure de températures d'équilibre liquide – solide sont décrits plus en détail dans le chapitre II de ce mémoire.

D'après plusieurs auteurs (**Coutinho et Daridon** (2005), **Ji et al.** (2004), **Monger-McClure et al.** (1999), **Rønningsen et al.** (1991), **Young et Schall** (2001)), cette technique est considérée comme étant l'une des plus précises pour l'étude des transitions liquide – solide. Les températures de fusion finissante mesurées au moyen d'un microscope sont supérieures à celles obtenues par d'autres techniques, parfois de plus de 10 K. Le principal avantage de la détection par microscopie à polariseurs croisés est de permettre la visualisation de particules solides de très petite taille, de l'ordre du micromètre, en utilisant un dispositif optique adapté. Ainsi, il est possible d'observer des cristaux proches de leur stade de nucléation, alors que la plupart des autres techniques ne permettent de repérer qu'un stade avancé de croissance cristalline, généralement à une température plus basse (**Hammami et Raines** (1997)). En théorie, il est également possible de détecter une transition liquide – solide dès l'apparition du tout premier cristal, contrairement aux autres techniques qui nécessitent une fraction plus importante de phase solide. Mais en réalité, le seuil de perception de l'œil humain limite quelque peu ces possibilités (**Young et Schall** (2001)) et la subjectivité de la mesure engendre inéluctablement des erreurs liées à l'opérateur. **Rønningsen et al.** (1991) ont estimé que la reproductibilité des mesures réalisées avec cette méthode par des opérateurs différents était de l'ordre de 2 K.

1.9. Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons décrit succinctement les principales techniques utilisées dans le cadre de l'étude des équilibres liquide – solide. Leur efficacité n'est pas à

mettre en doute quant à la mesure de températures de fusion de corps purs ou de systèmes synthétiques. Mais lorsqu'il s'agit d'étudier des systèmes aussi complexes que les fluides pétroliers, elles s'avèrent limitées en raison de deux problèmes récurrents :

- d'une part, l'**opacité souvent extrême** des huiles brutes limite rapidement l'usage des techniques élaborées pour les systèmes translucides. C'est le cas, par exemple, de la technique visuelle utilisant une cellule saphir, qui devient totalement inefficace pour un système trop opaque. La technique de détection par transmission de lumière peut également souffrir de ce handicap quand la cellule de mesure utilisée a des dimensions trop importantes.
- d'autre part, les techniques permettant des mesures « en aveugle » comme la calorimétrie ou la viscosimétrie sont imprécises à cause de la **taille très réduite des particules solides** dans les effluents pétroliers et de leur cristallisation trop progressive en dessous de la température de liquidus. A moins que le fluide étudié soit très paraffinique et que la distribution en n-alcanes ne soit pas trop large, ces techniques sous-estiment le véritable point de fusion finissante, car elles ne détectent la transition liquide – solide qu'au moment où une quantité importante de solide est formé au sein du fluide.

Au vu de ces considérations, il nous a semblé important de palier en priorité le second point, lié à la taille réduite des cristaux. Pour cela, une méthode basée sur l'utilisation d'un microscope optique semble être une solution convenable car la détection des particules solides est possible juste après le stade de nucléation, même si elles sont présentes en faible quantité. De plus, l'opacité des huiles brutes n'est pas réellement un problème car l'épaisseur de l'échantillon contenu entre lame et lamelle est suffisamment fine pour que la lumière puisse la traverser. En revanche, la mise sous pression du système n'est pas possible dans la configuration habituelle d'un microscope commercial usuel.

Nous nous proposons donc, au cours de ce travail, de développer un dispositif de microscopie à polariseurs croisés permettant d'étudier des fluides pétroliers sous pression grâce à l'élaboration d'une cellule de mesure spécifique. L'intégralité de ce dispositif est présentée dans le chapitre suivant.

Chapitre II

Développement de la méthode de mesure de la température de fusion finissante par microscopie sous pression

L'utilisation d'un microscope optique est commune en chimie physique pour observer les transitions liquide – solide à pression atmosphérique, dans le but de mieux comprendre les mécanismes de formation des cristaux : taille et forme des particules solides, croissance dendritique (**Hollander et al.** (2001)), transition de phase solide – solide (**Honda et al.** (2003)), migration du solvant (**Cordoba et Schall.** (2001)), etc. Outre le dispositif optique, il est nécessaire d'avoir une cellule de mesure adaptée qui, suivant le phénomène que l'on souhaite mettre en évidence ou la grandeur que l'on cherche à quantifier, permet d'imposer au système soit un gradient thermique, soit une température variable mais homogène. C'est cette dernière contrainte qui a été choisie dans ce travail afin d'élaborer une cellule destinée à la mesure de températures d'apparition ou de disparition des cires au sein d'un fluide. D'autre part, si l'on souhaite rendre compte aussi de l'effet de la pression sur les courbes de transition de phase, il est indispensable de concevoir le dispositif de sorte qu'il soit capable de supporter des pressions élevées. Il faut également que la cellule d'étude soit résistante à l'agressivité chimique des composés corrosifs présents dans les effluents pétroliers et qu'elle puisse permettre l'observation d'échantillons d'huiles brutes par transmission de lumière, malgré leur aspect opaque.

La première partie de ce chapitre décrit l'intégralité du dispositif expérimental mis au point au cours de ce travail (**Daridon et al.** (2002)). La cellule dédiée à la mesure des températures d'équilibre liquide – solide à pression atmosphérique est d'abord détaillée puis son adaptation sous haute pression est présentée. Les caractéristiques techniques du microscope, liées non seulement aux systèmes à observer, mais aussi aux contraintes imposées par la géométrie des cellules de mesure, sont précisées dans le paragraphe relatif au matériel d'observation, dans lequel sont également décrits les équipements vidéo et informatique.

Le protocole expérimental associé au dispositif de microscopie sous pression est exposé dans une deuxième partie de ce chapitre. Bien que la démarche reste globalement la même quelle que soit la nature du système étudié (corps pur, mélange synthétique ou fluide réel), certaines modifications y sont apportées pour adapter la mesure à chacun des cas cités.

Enfin, la troisième et dernière partie de ce chapitre présente l'ensemble des tests auxquels a été soumise la cellule de mesure sous pression afin de valider la technique. En effet, lorsqu'un nouveau dispositif expérimental est mis au point, il est primordial d'en vérifier la validité en effectuant des mesures de contrôle dont les résultats sont disponibles dans la littérature. Dans le cas présent, il a fallu s'assurer que les paramètres température et pression étaient correctement maîtrisés, en travaillant dans un premier temps sur des systèmes binaires à pression atmosphérique, et dans un second temps sur des corps purs sous pression.

II.1. Dispositif expérimental

II.1.1. Cellule de mesure à pression atmosphérique

La première exigence requise pour une cellule destinée à la mesure de températures d'équilibre liquide – solide est de pouvoir réguler la température de l'échantillon de manière homogène. En effet, si un trop fort gradient thermique apparaît au sein du système, il n'est plus possible de caractériser sa température d'ensemble avec précision. Il faut également, pour des raisons pratiques, que toute modification de la température de consigne effectuée sur le régulateur thermique soit répercutée sur le fluide étudié avec un temps de réponse relativement court. Dans ce but, la cellule de mesure à pression atmosphérique, dont le schéma est présenté sur la Figure II-1, a été conçue par l'assemblage de deux blocs de laiton, dans lesquels ont été usinés des canaux permettant la circulation d'un liquide caloporteur chargé de la régulation thermique de l'ensemble. L'alliage choisi (cuivre majoritaire + zinc) pour la fabrication de la cellule permet, de par sa forte conductivité thermique, d'assurer un bon transfert de chaleur entre tous les composants. La température du fluide caloporteur est contrôlée par un cryothermostat à immersion de stabilité 0,01 K. La mesure de la température du système se fait au moyen d'une sonde Pt 100 Ω , de précision $\pm 0,2$ K, logée dans un doigt de gant réalisé dans le corps de la cellule.

L'échantillon à étudier est placé entre un jeu de lame et lamelle en verre, et l'ensemble est inséré entre les deux blocs de laiton, dans une encoche prévue à cet effet. L'observation au microscope se fait alors par deux ouvertures traversant chaque bloc de part en part et permettant le passage de la lumière au travers de l'échantillon. Il est à noter que, pour mesurer correctement des températures d'équilibre liquide – solide, les deux lames de verre ne doivent

pas être accolées entre elles : sans cette précaution, la température de transition de phase serait anormalement élevée en raison d'effets de surface (**Monger-McClure et al. (1999), Rønningsen et al. (1991)**). Il est d'usage d'écarter les deux lames à l'aide d'un élément séparateur, appelé « spacer », dont les dimensions varient d'un auteur à l'autre. Dans notre cas, nous utiliserons une lame porte-objet à cavité. En effet, la courbure du creuset présenté par la lame réduit l'étalement du liquide et empêche ce dernier de s'échapper par capillarité. La lamelle couvre-objet, quant à elle, réduit l'évaporation de la fraction la plus volatile de l'échantillon et garantit une composition constante pendant toute la durée de la mesure.

Cette cellule de mesure à pression atmosphérique doit être considérée comme une cellule prototype, réalisée dans le but de tester si un dispositif avec une telle géométrie permettait d'observer les cristaux paraffiniques dans de bonnes conditions et donnait accès de manière précise aux températures d'équilibre liquide – solide. Les essais menés sur divers composés purs de la famille des n-alcanes ont été satisfaisants et nous ont permis de réaliser par la suite la cellule de mesure sous haute pression selon un principe et une géométrie similaires.

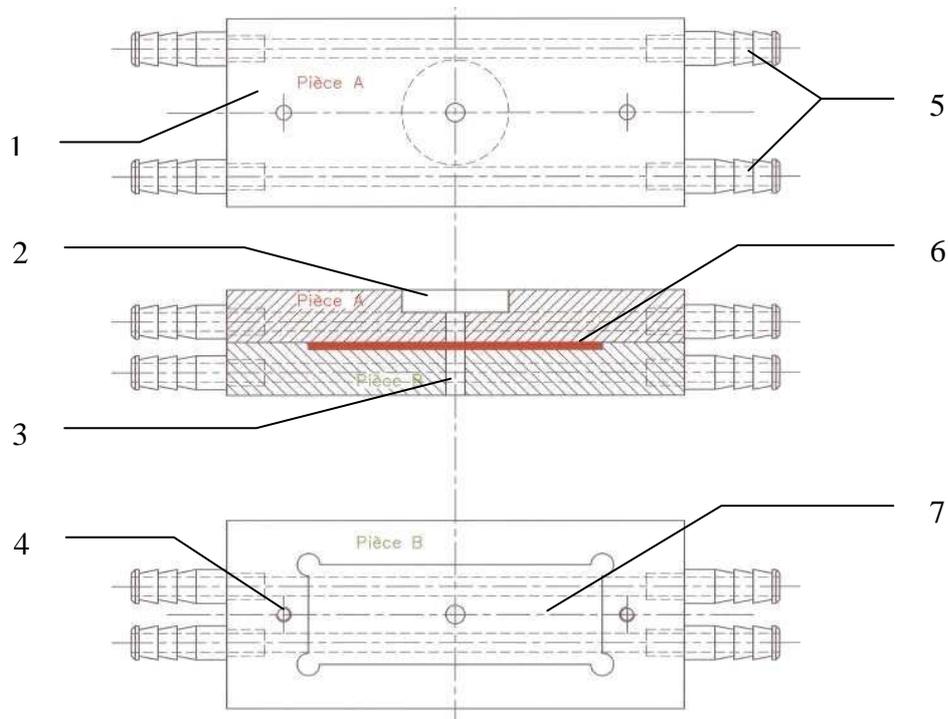


Figure II-1 – Schéma de la cellule de mesure à pression atmosphérique : (1) Corps de la cellule en laiton constituée de deux pièces A et B, (2) Passage de l'objectif du microscope, (3) Orifice permettant le passage de la lumière, (4) Vis de maintien, (5) Canaux de régulation thermique, (6) Jeu de lame et lamelle contenant l'échantillon, (7) Emplacement de la lamelle porte-objet.

II.1.2. Cellule de mesure sous pression

Pour adapter le dispositif précédent au domaine des hautes pressions, il est nécessaire de concevoir une cellule spécifique capable de résister aux contraintes de déformation imposées par la pressurisation du système, tout en permettant l'observation de l'échantillon au moyen d'un microscope optique.

Pour garantir la robustesse de la cellule de mesure, cette dernière (Figure II-2) a été façonnée dans un seul bloc en acier inoxydable Z6CND160401 selon la norme AFNOR (16% de chrome, 4% de nickel et 1% de molybdène). L'ajout de nickel et de molybdène confère au matériau une meilleure résistance chimique et mécanique aux températures élevées.

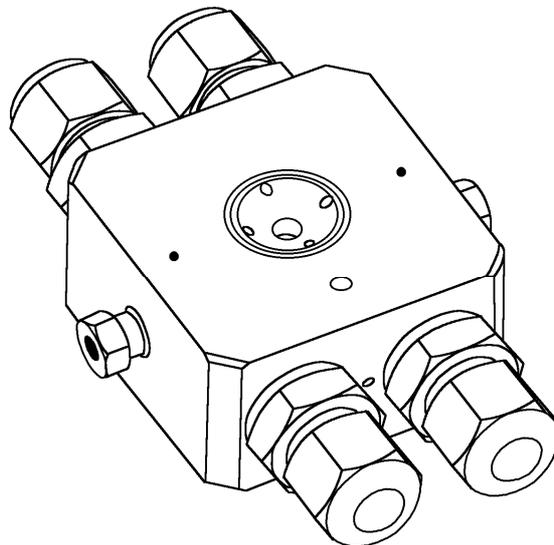


Figure II-2 – Schéma en perspective cavalière de la cellule à hublots en saphir.

Pour que l'observation par transmission de lumière soit possible, deux hublots transparents sont positionnés face à face, comme indiqué sur la Figure II-3. Leur dimensionnement a été réalisé de manière à ce qu'ils puissent supporter une pression d'utilisation maximale de 100 MPa. Chaque hublot est constitué d'un cylindre en saphir de 10 mm de diamètre et 8 mm d'épaisseur, maintenu par un bouchon en acier inoxydable percé d'un orifice conique de 6 mm de diamètre, par lequel se fait le passage de la lumière. Le saphir possédant des propriétés biréfringentes, les hublots sont taillés de manière à ce que leur axe géométrique coïncide avec leur axe optique pour permettre une observation en lumière polarisée. L'étanchéité entre les fenêtres et le bloc métallique est assurée par des joints

toriques en Viton qui résistent mieux à l'agressivité chimique de certains composés comme, par exemple, le dioxyde de carbone dissous dont la présence est fréquente dans les effluents pétroliers.

Entre les deux fenêtres, distantes de 1 mm l'une de l'autre, est aménagé un volume utile de 30 mm³ dans lequel le fluide à étudier est introduit directement sous pression par des canaux capillaires. Ce volume est suffisamment réduit pour garantir l'homogénéité de l'échantillon mais la relative proximité des hublots pourrait, a priori, être susceptible d'engendrer des retards au changement de phase. Il sera donc important de vérifier ce dernier point en tout premier lieu lors de la validation du dispositif expérimental (§ II.3).

Signalons que pour les huiles brutes très sombres, cette épaisseur de 1 mm entre les fenêtres s'est avérée trop grande, et l'intensité lumineuse transmise à travers l'échantillon n'était plus suffisante pour permettre l'observation au microscope. Une deuxième cellule a donc été conçue sur le même principe, mais avec un écartement de hublots réduit à 0,3 mm.

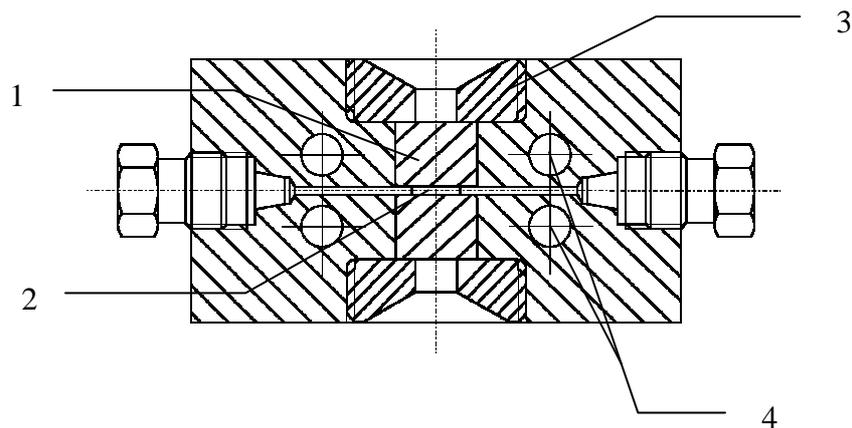


Figure II-3 – Schéma de la cellule à hublots en saphir, vue de face : (1) Hublot en saphir de 8 mm d'épaisseur, (2) Echantillon, (3) Bouchon en acier à ouverture conique, (4) Canaux de régulation thermique dédoublés à l'intérieur de la cellule.

La pressurisation du fluide, réalisée en amont de la cellule, se faisait initialement grâce à une pompe pneumatique, dont la pression hydraulique était transmise à l'échantillon par le biais d'un séparateur. Pour diverses raisons pratiques, notamment liées à l'encombrement et à la souplesse d'utilisation, ce moyen de pressurisation a été avantageusement remplacé par une pompe manuelle en acier inoxydable de marque TOP INDUSTRIE. Elle est munie d'un piston qui, par l'intermédiaire d'un volant, permet de faire varier le volume offert au fluide étudié et, de ce fait, de modifier sa pression. Le fluide pressurisé est alors acheminé jusqu'à la cellule par un tube capillaire. La mesure de la pression est effectuée directement au niveau de

la pompe grâce à un capteur à membrane affleurante DYNISCO, régulièrement étalonné à l'aide d'une balance manométrique BUDENBERG. On peut estimer que l'incertitude sur les relevés de pression est de $\pm 0,1$ MPa. Le choix d'un capteur à membrane affleurante a été motivé par le fait que les capteurs classiques présentent l'inconvénient de créer un volume mort supplémentaire, difficile d'accès et, par conséquent, délicat à nettoyer sans démontage. Lorsque l'on étudie les équilibres liquide – solide, les volumes morts favorisent le dépôt des particules de cire et sont donc à éviter. Outre les risques de contamination des échantillons que cela présenterait, une cristallisation massive à l'intérieur du manomètre conduirait à des mesures de pression erronées et pourrait même rendre le dispositif expérimental extrêmement dangereux en cas de surpression trop importante non contrôlée.

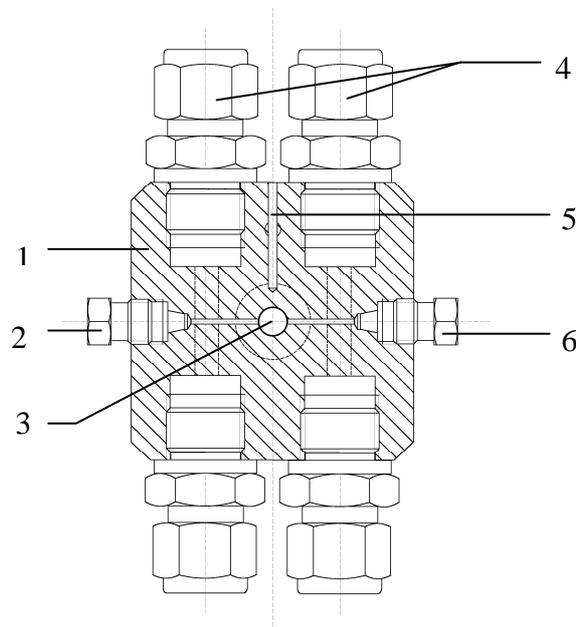


Figure II-4 – Schéma de la cellule à hublots en saphir, vue du dessus : (1) Corps de la cellule en acier inoxydable, (2) Entrée de l'échantillon, (3) Hublot en saphir, (4) Canaux de régulation thermique, (5) Emplacement de la sonde Pt 100Ω, (6) Purge.

De manière générale, pour que les mesures de pression soient caractéristiques de la pression réelle régnant au sein de l'échantillon, ainsi que pour garantir l'homogénéité de ce dernier, il est important de s'assurer que le fluide stocké en amont de la cellule à hublots soit dans un état monophasique liquide. Dans ce but, la pompe est équipée d'une jaquette thermostatée, régulée par la circulation d'un fluide caloporteur maintenu à une température supérieure à la température de cristallisation estimée du système quelle que soit la pression appliquée. Le tube capillaire reliant la pompe à la cellule de mesure est une zone particulièrement sensible, à cause de sa géométrie qui favorise son refroidissement par

échange convectif avec l'air. Pour y éviter des solidifications intempestives, sa longueur est réduite au maximum ; il est ensuite gainé de fil chauffant puis recouvert d'une épaisseur d'isolant.

La régulation thermique de la cellule de mesure, entre 243 K et 373 K, est réalisée par un dispositif identique à celui présenté dans le paragraphe II.1.1. Quatre canaux spécifiques ont également été conçus dans le corps métallique de la cellule pour permettre le passage du liquide caloporteur et assurer une régulation rapide et homogène. Un doigt de gant permet de mesurer la température au plus près de l'échantillon (Figure II-4).

Ce qui précède décrit la cellule de mesure ainsi que le système de pressurisation et de régulation thermique. La Figure II-5 de la page suivante propose un schéma d'ensemble des différents éléments qui composent le dispositif de microscopie sous pression. La suite du texte détaille le matériel d'observation, en particulier le microscope optique à polariseurs qui a nécessité quelques adaptations afin d'être compatible avec la cellule à hublots en saphir.

II.1.3. Matériel d'observation : microscope et capture d'image

L'observation des cristaux se fait à l'aide d'un microscope photonique NACHET muni d'un objectif plan semi-apochromatique corrigé à l'infini, de grossissement 20x, d'ouverture numérique 0,3 et de longue distance frontale. Habituellement, les objectifs présentant un tel grossissement ont une distance de travail de l'ordre de quelques millimètres à peine, ce qui implique que l'objectif doit se trouver très proche de l'échantillon pour que l'opérateur puisse effectuer une mise au point correcte. Dans le cas présent, les cellules de mesure utilisées ont des géométries incompatibles avec ce genre de systèmes optiques. En particulier, la cellule d'étude sous pression dispose de hublots de 8 mm d'épaisseur ; en ajoutant à ceci la hauteur des bouchons de serrage, il est impossible d'approcher l'objectif de l'échantillon à moins de 15 mm. Il est alors indispensable d'avoir recours à un objectif à longue frontale, ici 17 mm. De plus, l'objectif corrige les aberrations géométriques (courbure de champ) inhérentes à la traversée par les rayons lumineux d'une lame couvre-objet de 8 mm d'épaisseur.

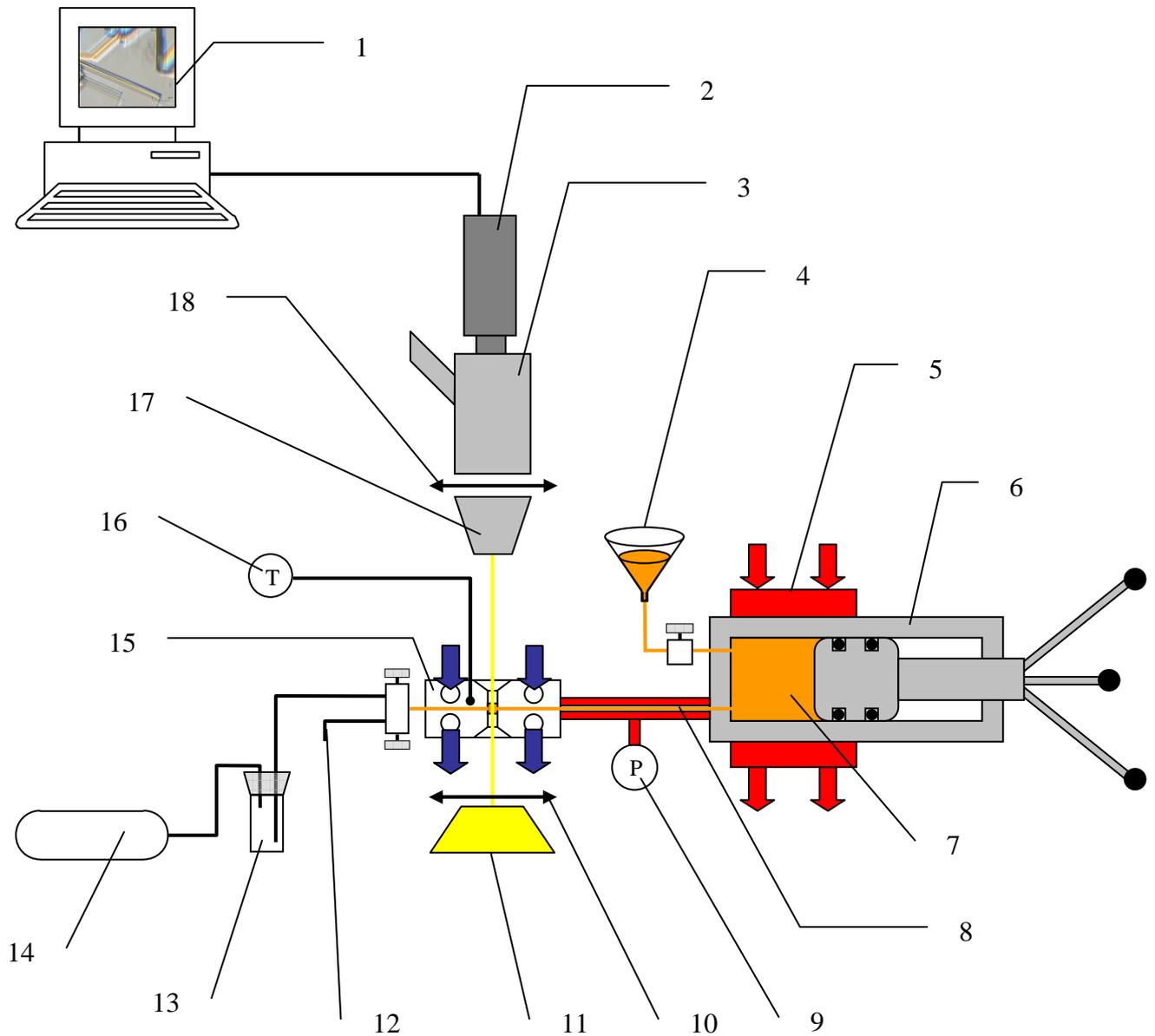


Figure II-5 – Schéma d’ensemble du dispositif de microscopie sous pression : (1) Ordinateur, (2) Caméra vidéo, (3) Microscope trinoculaire, (4) Entonnoir d’introduction du fluide, (5) Jaquette thermostatée, (6) Pompe manuelle de pressurisation, (7) Réservoir de fluide sous pression, (8) Capillaire transmetteur de pression, gainé de fil chauffant et d’isolant, (9) Manomètre à membrane affleurante, (10) Polariseur, (11) Source lumineuse, (12) Purge, (13) Piège à vide, (14) Pompe à vide, (15) Cellule à hublots en saphir, (16) Sonde Pt 100Ω, (17) Objectif à longue frontale, (18) Analyseur.

L'ouverture numérique O_n , qui caractérise le demi angle maximal sous lequel l'échantillon peut être observé par l'objectif, reflète également le pouvoir de résolution de ce dernier. Elle diminue lorsque la distance frontale augmente, et du fait de la contrainte géométrique évoquée précédemment, elle vaut seulement 0,3 dans notre cas. L'objectif permet toutefois, d'après le critère de Rayleigh

$$r = \frac{0,61 \lambda}{O_n} \quad (\text{II-1})$$

de distinguer deux objets séparés d'une distance r légèrement supérieure à $1 \mu\text{m}$, en supposant que l'éclairage de l'échantillon par l'ampoule halogène se fasse avec une lumière de longueur d'onde moyenne $\lambda = 0,55 \mu\text{m}$. En ce qui concerne la résolution longitudinale, la profondeur de champ est faible ($3\mu\text{m}$) et permet une mise au point facile, malgré la répartition spatiale du fluide dans la cellule de mesure sous pression.

La correction à l'infini de l'objectif permet, entre autres, d'incorporer facilement dans le tube optique des accessoires permettant d'améliorer l'image visible à travers les oculaires : films polarisants, prismes de contraste interférentiel, filtres d'épifluorescence, etc. Pour l'étude de la cristallisation de paraffines, on peut faciliter l'observation en intégrant au microscope un jeu de polariseur – analyseur. En effet, dans la majorité des mélanges complexes, les cristaux de cire se distinguent difficilement au sein de l'environnement liquide lorsqu'ils sont éclairés par une lumière blanche non polarisée, car ils sont non seulement de petite taille, mais également translucides. Heureusement, si les mélanges d'alcanes à l'état monophasique liquide sont optiquement inactifs, c'est-à-dire qu'ils ne font pas tourner le plan de polarisation de la lumière qui les traverse, les phases solides issues de ces mélanges présentent un pouvoir rotatoire non nul. Ainsi, en croisant le polariseur et l'analyseur après refroidissement, il est possible de voir les cristaux de manière très contrastée : ils apparaissent en effet comme des taches blanches ou irisées sur fond noir (Photo II-1).

Le microscope est également muni d'un tube trinoculaire sur lequel est raccordée une caméra analogique couleur SONY Exwave HAD, dont le capteur CCD à haute sensibilité permet de travailler dans des conditions de luminosité faible ($0,8 \text{ lx}$). Cette caméra est reliée par un câble coaxial à un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition vidéo analogique

PINNACLE Studio DC10 Plus. On peut ainsi, grâce au logiciel commercial fourni avec cette dernière, capturer les images des échantillons étudiés et filmer de courtes séquences de transitions de phase. Ces images sont un atout considérable pour rendre la technique de microscopie moins subjective, faciliter les mesures et sauvegarder l'évolution temporelle du phénomène sur disque dur. Il faut noter, toutefois, que ce dispositif d'acquisition n'est pas supérieur à l'observation directe au microscope : les images obtenues sont de moins bonne résolution, et certains détails qui sont encore visibles par l'oeil à travers les oculaires peuvent ne plus apparaître sur l'écran de l'ordinateur. On estime tout de même que des éléments de $2\ \mu\text{m}$ sont discernables sans difficulté.

Les captures d'image, au format bitmap, sont transférées vers un logiciel de traitement photo suffisamment élaboré pour gérer les calques (GIMP² par exemple), au moyen duquel une échelle est ajoutée de manière à pouvoir quantifier la taille des éléments observés (Photo II-1). Cette échelle, réalisée en noir et blanc pour être visible sur n'importe quel fond, a été conçue grâce à une lame de microscope étalon graduée.

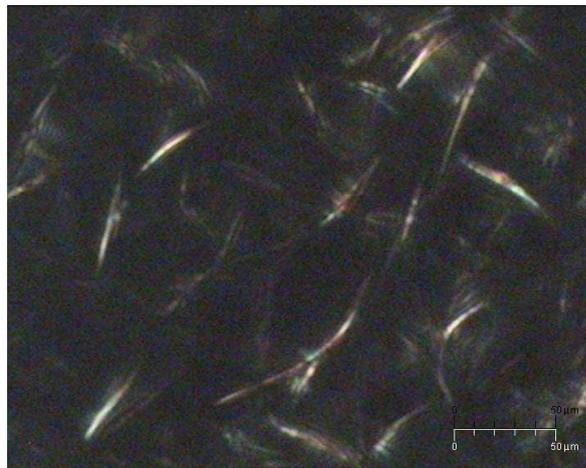


Photo II-1 – Observation d'un échantillon en lumière polarisée. Les paillettes blanches révèlent la présence de cristaux au sein de la phase liquide (en noir).

² Logiciel de traitement d'images gratuit : <http://www.gimp-fr.org/>

II.2. Protocole expérimental

II.2.1. Remplissage de la cellule de mesure

Lorsque l'on introduit l'échantillon dans la cellule de mesure, on doit pouvoir garantir que sa composition est bien la même que celle du fluide dont il est extrait. Si ce dernier est à l'état diphasique liquide + solide à température ambiante et si l'on effectue le remplissage à cette température, il est impossible de connaître les fractions respectives de liquide et de solide injectées et, de ce fait, de calculer sa composition finale. Il faut donc chauffer le fluide au-delà de sa température de liquidus estimée pour le rendre homogène avant toute manipulation.

Les cellules doivent également être préparées pour accueillir un échantillon susceptible de se solidifier. La cellule de mesure à pression atmosphérique ne nécessite pas de précaution particulière, si ce n'est que les mélanges à forte teneur en paraffines lourdes figent de manière quasi instantanée si la lame porte-objet n'est pas préchauffée, créant un dôme solide qui empêche le dépôt de la lamelle couvre-objet. Il faut noter que lorsque cette lamelle vient à toucher l'échantillon, une partie de ce dernier s'échappe par capillarité vers l'extérieur de la zone d'observation en se liquéfiant. Pour cette même raison, il faut être attentif lors de l'injection de liquides très mouillants qui remontent le long de la cavité de la lame porte-objet, ce qui peut laisser la zone d'observation à sec. En ce qui concerne les mesures sous pression, l'ensemble du dispositif constitué de la cellule à hublots en saphir, de la pompe de pressurisation et des capillaires est porté à une température supérieure à la température de cristallisation estimée tandis qu'un vide poussé y est créé. On peut alors injecter le fluide à étudier par gravité à l'aide d'un entonnoir préalablement chauffé. Le volume d'échantillon à introduire est de 5 cm^3 , ce qui en fait une méthode particulièrement économique pour étudier les diagrammes de phases sous pression de composés onéreux.

II.2.2. Mesure de température de fusion finissante

Deux techniques sont communément employées pour mesurer les températures de transition liquide – solide par des méthodes synthétiques. La première consiste à refroidir un système initialement à l'état monophasique liquide jusqu'à l'apparition des cristaux. On détermine alors une température de cristallisation commençante T_{cc} ou *WAT* (de l'anglais

« *Wax Appearance Temperature* »). Cependant, par cette méthode qui tient compte aussi bien de l'aspect thermodynamique que cinétique, la T_{cc} est difficilement reproductible et ne peut être en fait considérée comme une température d'équilibre de phase. En effet, lorsque l'on travaille en refroidissement à partir d'un état monophasique liquide, la cristallisation ne s'amorce qu'après un passage par une zone de surfusion, plus ou moins étendue selon la nature du système étudié. La Figure II-6 montre, par exemple, le décalage qui existe entre la courbe de liquidus réelle et la courbe déterminée par des mesures de T_{cc} . En outre, ce phénomène de surfusion est d'autant plus prononcé que la quantité d'échantillon est faible. Or les cellules de mesure utilisées au cours de ce travail disposent d'un volume utile particulièrement réduit, ce qui pourrait élargir la zone de métastabilité. La conséquence principale de ce retard au changement de phase est une mauvaise mesure de la température de transition qui sera inévitablement sous-estimée, parfois de plusieurs kelvins (Ji et al. (2004)).

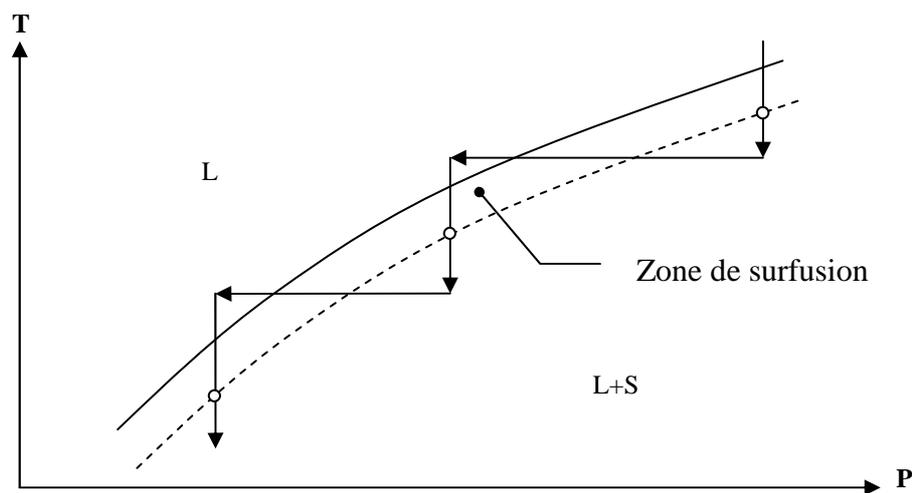


Figure II-6 – Protocole de mesure de T_{cc} . La courbe de liquidus ne peut être correctement décrite à cause du phénomène de surfusion. Les mesures, représentées par les ronds blancs, sous-estiment la température d'équilibre réelle (en trait plein).

La seconde technique permettant de mesurer des températures de transition liquide – solide consiste à chauffer progressivement un système à l'état diphasique jusqu'à disparition complète des cristaux. La grandeur ainsi mesurée est appelée température de fusion finissante T_{ff} ou *WDT* (de l'anglais « *Wax Disappearance Temperature* »). Si la montée en température est suffisamment lente, le système passe par une succession d'états d'équilibre sans traverser de zone de métastabilité, contrairement au cas précédent. En effet, les retards à la fusion sont généralement très faibles. La température de fusion finissante est donc plus à même de refléter l'état thermodynamique réel du système que la température de cristallisation

commençante (Figure II-7). C'est pourquoi toutes les mesures réalisées au cours de ce travail ont été faites au réchauffement. Il faut noter toutefois que cette transition de phase progressive n'est pas sans inconvénient lorsqu'il s'agit d'observer des systèmes pour lesquels les cristaux sont de très petite taille, car il devient alors difficile de repérer avec certitude le point de fusion finissante. L'incertitude sur le résultat annoncé, qui doit rendre compte de la subjectivité de la mesure, est alors plus importante.

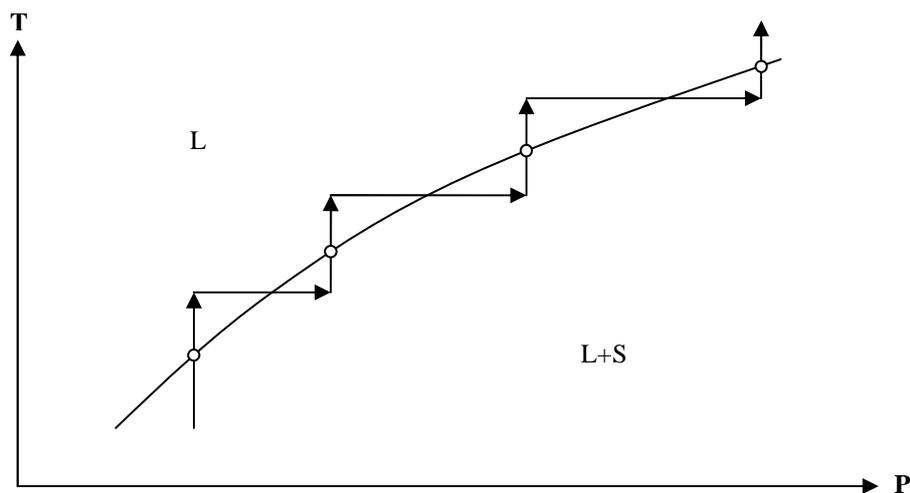


Figure II-7 – Protocole de mesure de T_{ff} . Les mesures (ronds blancs) décrivent correctement la courbe de liquidus (en trait plein).

Une fois l'échantillon injecté dans la cellule, la température du système est abaissée jusqu'à apparition de cristaux au sein de la phase liquide, puis élevée à nouveau jusqu'à leur disparition. On relève alors une estimation de la température de fusion finissante, que l'on affine avec une deuxième mesure plus précise. Pour cela, on refroidit à nouveau l'échantillon à environ 2 K en dessous de cette première estimation, température que l'on maintient pendant au moins une heure pour s'assurer de l'équilibre thermique et chimique. On amorce alors une lente remontée par paliers, de 0,1 à 0,2 K toutes les 5 à 10 minutes selon l'éloignement par rapport au point de fusion finissante, jusqu'à disparition du dernier cristal. Cette technique permet de mesurer des températures de transition à 0,2 K près. Nous verrons par la suite que, pour certains systèmes, des phases solides métastables peuvent apparaître. Il est alors important de forcer l'apparition de la phase stable avant de réchauffer pour pouvoir mesurer la véritable température de fusion finissante de l'échantillon. La cellule de mesure à pression atmosphérique n'offre guère d'autre solution que d'abaisser davantage la température du système, parfois à plus de 10 K au-dessous de la température de cristallisation. En revanche, la cellule à hublots en saphir permet d'éviter ce problème par pressurisation du

système. En effet, pour la majorité des corps purs, la pente dT/dP de la courbe de transition liquide – solide dans le diagramme de Clapeyron est positive : une augmentation de pression favorise la cristallisation et accélère la formation de la phase la plus stable, qui supprime la phase solide métastable même après un retour à la pression d'étude.

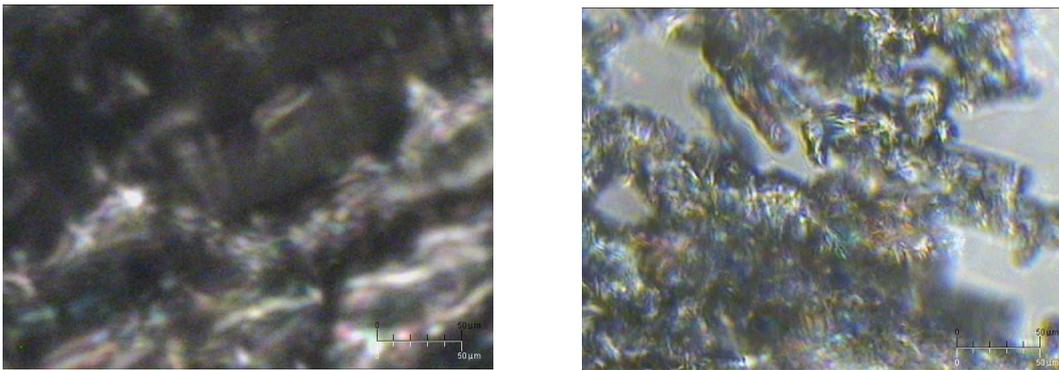
On utilise également cette propriété pour minimiser la durée des mesures lors de l'étude des températures d'équilibre liquide – solide sous pression. Habituellement, l'étude se fait d'abord à pression atmosphérique puis sous des pressions de 20 à 100 MPa, par pas de 20 MPa. Lorsque la mesure est terminée à une pression donnée, l'échantillon se trouve à l'état monophasique liquide. La pressurisation du système vers une pression plus importante permet de franchir à nouveau la courbe de transition liquide – solide et, si la zone de surfusion n'est pas trop étendue, des cristaux apparaissent (Figure II-7). Dans le cas contraire, ou si la phase solide qui se développe est une phase métastable, il convient d'augmenter momentanément la pression jusqu'à une valeur suffisamment élevée pour déclencher la cristallisation de la phase stable. Il reste alors à appliquer le protocole relatif à la régulation de température décrit précédemment pour mesurer le point de transition.

Selon le type de système étudié (corps pur, système synthétique ou huile réelle), l'allure des cristaux paraffiniques est foncièrement différente : il est donc important d'adapter la technique d'observation à la nature de l'échantillon pour pouvoir mesurer correctement les températures de transition liquide – solide.

L'étude des corps purs est a priori la plus aisée car la fusion d'un tel système est facilement discernable à l'œil nu, et l'on s'attend à des cristaux de grandes dimensions que l'on pourra observer sans difficulté au microscope. En outre, la règle des phases appliquée à un corps pur en équilibre diphasique conduit à une variance de 1, c'est-à-dire à une température de transition constante pour une pression donnée.

Pourtant, les corps purs présentent l'inconvénient de cristalliser en masse, ce qui se traduit par une opacification du milieu, qui empêche la traversée des rayons lumineux vers le dispositif optique et prive l'observateur de tout visuel. Dans le cas de la cellule de mesure sous pression, l'affichage du manomètre fournit une information utile sur le changement d'état. En effet, lorsque les cristaux de cire commencent à fondre, la pression au sein du système se met à augmenter car le volume molaire à l'état liquide des échantillons utilisés au cours de ce travail est plus élevé que celui de la phase solide. Il convient alors d'attendre la fin de la fusion en contrebalançant l'augmentation de pression inhérente au changement d'état à l'aide de la pompe manuelle.

Un autre moyen de contourner le problème de l'opacité du solide consiste à réduire temporairement la pression de manière à ce que le système se retrouve sur la courbe de transition liquide – solide. Il est alors facile de faire fondre l'excédent de solide et d'ajuster les fractions des deux phases pour rendre l'observation au microscope plus facile (Photo II-2). Puis on augmente lentement la température tout en réglant la pression pour maintenir le système sur la courbe de transition, jusqu'à atteindre la pression d'étude souhaitée (Figure II-8). Cette dernière technique, très confortable pour l'observation visuelle, permet de gagner beaucoup de temps car l'influence des paramètres pression et température se manifeste de manière instantanée sur les contours des cristaux, qui apparaissent anguleux lors d'une croissance cristalline ou, au contraire, arrondis lors d'une fusion. Cependant, elle présente un risque si le solide que l'on est en train d'observer passe dans un domaine du diagramme de phase où il est métastable. Dans ce cas, la phase solide stable risque de ne pas apparaître, et la mesure de température de fusion finissante peut être erronée.



(a)

(b)

Photo II-2 – Photographies de cristaux de corps purs : (a) Corps pur cristallisé en masse, (b) Corps pur en cours de fusion, ou stabilisé sur la courbe de transition liquide – solide.

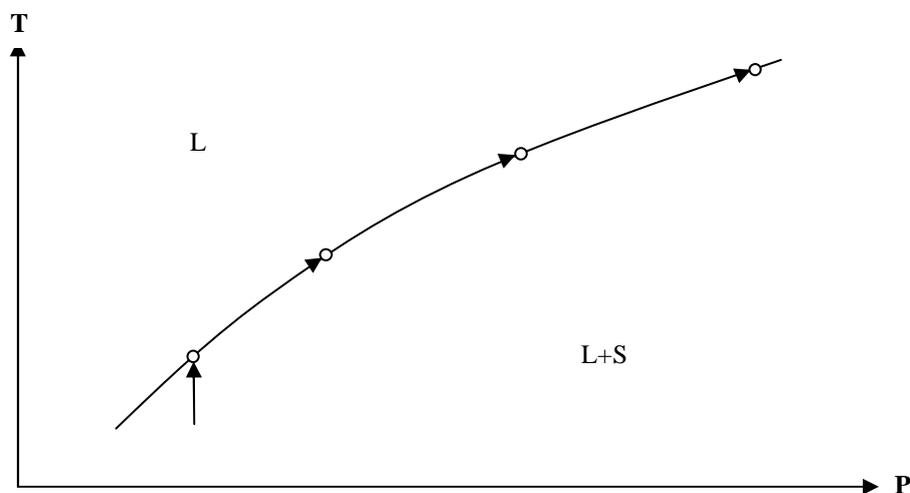


Figure II-8 – Protocole de mesure de T_{ff} adapté aux corps purs. La stabilisation du système sur la courbe de transition permet d'ajuster les fractions de phases pour faciliter l'observation au microscope.

Contrairement aux corps purs, les mélanges synthétiques ne fondent que rarement à température constante car il faut pour cela que leur composition globale corresponde à des points particuliers du diagramme de phase, i.e. un eutectique, un péritectique ou un point de fusion congruente. Ces systèmes sont donc généralement plus faciles à étudier le long d'isobares que les composés purs, car au fur et à mesure que la température augmente et que l'on s'approche du point de fusion finissante, l'échantillon s'éclaircit en raison d'une fraction de liquide croissante (Photo II-3). On peut alors assister à la disparition du dernier cristal dans de bonnes conditions visuelles et mesurer la température de transition liquide – solide avec précision. La technique évoquée pour les corps purs, consistant à augmenter la pression de manière temporaire pour favoriser l'apparition de la phase la plus stable, est d'autant plus intéressante dans le cas de mélanges synthétiques que les natures des phases cristallines et les zones de métastabilité peuvent être multiples.

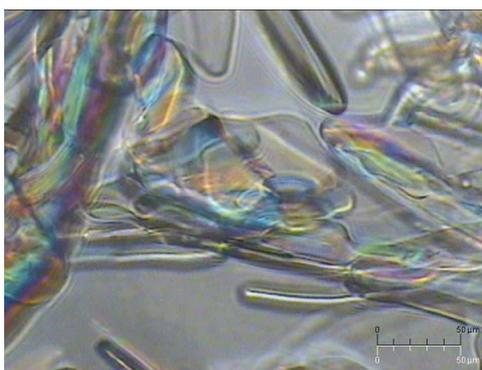


Photo II-3 – Photographie des cristaux d'un système synthétique constitué d'un mélange de n-alcanes, à une température comprise entre la température de solidus et la température de liquidus. La fraction importante de liquide facilite l'observation.

La mesure de la température de fusion finissante de systèmes réels complexes, et plus particulièrement d'huiles brutes, est beaucoup plus délicate car les cristaux formés sont généralement de très petite taille, de l'ordre du micromètre (Photo II-4). Il est alors nécessaire de les rechercher dans toute l'épaisseur de l'échantillon pour s'assurer de leur disparition. On utilise pour cela la vis de réglage micrométrique pour effectuer une mise au point sur chacun des plans compris entre les deux hublots en saphir. Pour les fluides les plus clairs, il est possible d'utiliser le jeu de polariseur – analyseur pour faciliter l'observation. Mais lorsque l'échantillon est trop sombre, cette technique est inutilisable car les filtres polarisants, dont le coefficient d'absorption est loin d'être négligeable, affaiblissent de manière trop importante l'intensité lumineuse transmise, déjà fort amoindrie par la traversée du fluide. Dans ce cas, on

doit se contenter d'un éclairage en lumière blanche non polarisée. Le balayage vertical réalisé grâce à la vis micrométrique permet de faciliter l'observation des cristaux grâce à l'aspect granuleux qu'ils confèrent à l'échantillon ou aux motifs de diffraction auxquels ils peuvent donner naissance. Lorsque ces signes révélateurs disparaissent, il n'est plus possible de faire la mise au point sur quoi que ce soit : le système est à l'état monophasique liquide et la température de fusion finissante est atteinte.

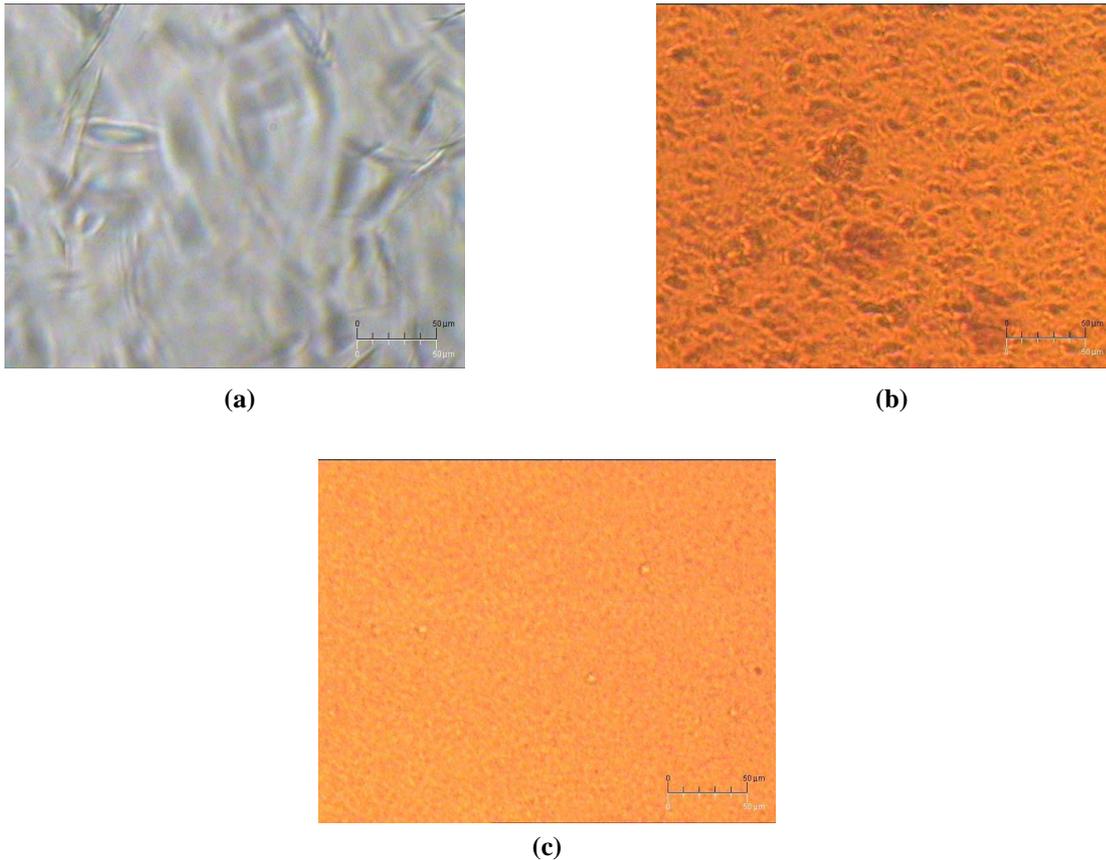


Photo II-4 – Photographies de cristaux de systèmes réels complexes : (a) Diesel, (b) Huile brute riche en paraffine, (c) Huile brute faiblement paraffinique.

II.3. Validation du dispositif

Avant de pouvoir utiliser ce nouveau dispositif de microscopie sous pression pour mesurer des températures de fusion finissante, il est indispensable de vérifier que les paramètres température et pression sont correctement maîtrisés. De par sa conception, la cellule à hublots en saphir pourrait présenter deux points faibles.

D'une part, pour garantir l'étanchéité nécessaire à la pressurisation du système, la mesure de la température ne peut pas se faire dans l'échantillon lui-même, mais seulement dans le bloc métallique constituant le corps de la cellule. Bien qu'un doigt de gant permette d'approcher la sonde de température au plus près de l'échantillon, on peut se poser la question de l'existence d'un éventuel gradient thermique entre le système étudié et le bloc métallique qui fausserait les mesures.

D'autre part, la relative proximité des deux hublots en saphir pourrait engendrer des retards lors des transitions de phase à cause d'effets de surface, qui conduiraient également à des résultats erronés.

Dans un premier temps, afin de vérifier le bon contrôle de la température, nous avons testé la validité des mesures à pression atmosphérique à l'aide de deux systèmes binaires dont les courbes de liquidus sont disponibles dans la littérature (**Domańska** (1987)). Puis, afin de vérifier que la pression n'engendrait pas de déviation, nous avons étendu nos tests à l'étude de deux corps purs sous pression dont les températures de fusion ont été publiées par **Würflinger et Schneider** (1973), **Würflinger et Sandmann** (2000), **Nelson et al.** (1960), **Tanaka et Kawakami** (1996) et **Domańska et Morawski** (2004).

Tableau II-1 – Liste des n-alcane purs utilisés dans ce chapitre.

| Produit | Fournisseur | Pureté (%mass) |
|----------------|--------------------|-----------------------|
| n-heptane | Fluka | 99 |
| n-tridécano | Fluka | 99,5 |
| n-hexadécane | Fluka | 99,8 |
| n-octadécane | Aldrich | 99 |
| n-nonadécane | Fluka | 99 |

II.3.1. Validation des mesures à pression atmosphérique : vérification du contrôle de la température

Il est important de s'affranchir dans un premier temps de l'influence de la pression pour vérifier le comportement du dispositif en fonction de la température ; aussi avons-nous décidé de mesurer les températures de fusion finissante de deux mélanges binaires, le {n-heptane (n-C₇) + n-octadécane (n-C₁₈)} et le {n-heptane + n-nonadécane (n-C₁₉)} à

pression atmosphérique. La provenance ainsi que la pureté des composés purs utilisés sont disponibles dans le Tableau II-1. Ces derniers ont été utilisés sans traitement supplémentaire. Les différents mélanges ont été réalisés par pesée à l'aide d'une balance de précision, de marque SARTORIUS. L'incertitude sur les fractions molaires est estimée à 0,01 %.

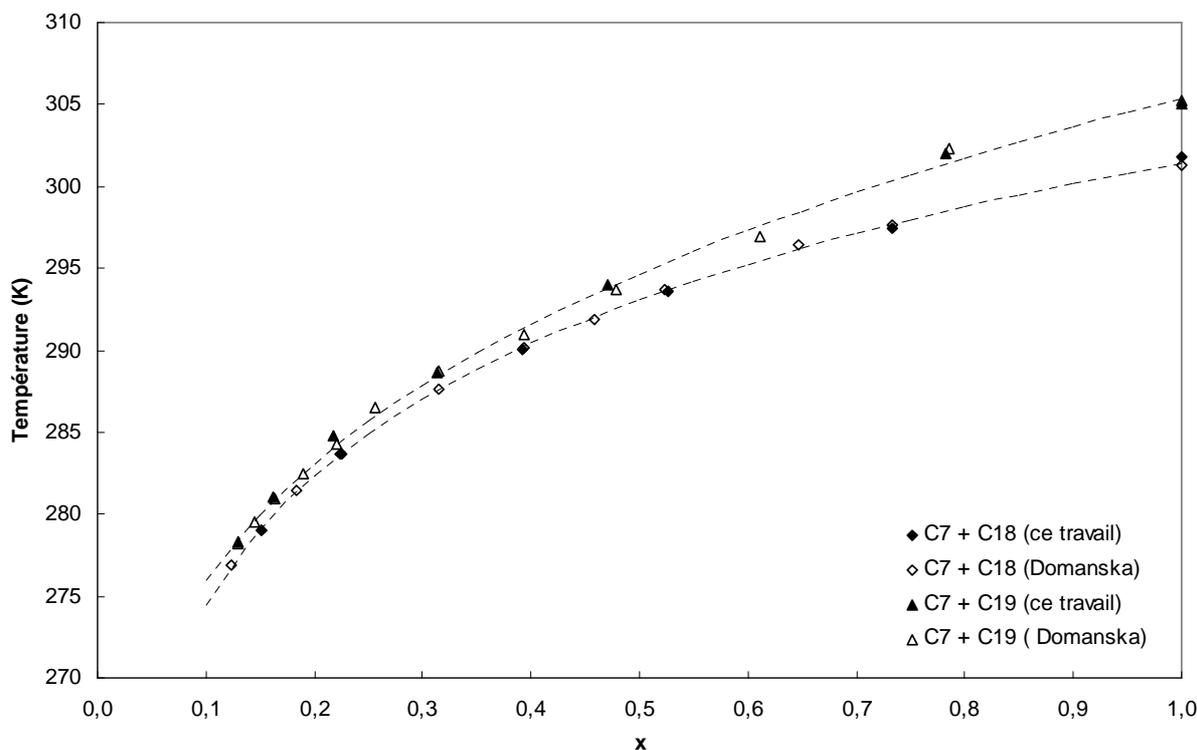


Figure II-9 – Température de fusion finissante des systèmes $\{(1-x) \text{ n-C}_7 + x \text{ n-C}_{18}\}$ et $\{(1-x) \text{ n-C}_7 + x \text{ n-C}_{19}\}$ mesurée par microscopie sous pression – Comparaison avec les données de Domańska (1987).

Les températures de fusion finissante mesurées sont représentées sur la Figure II-9, où elles sont comparées aux données de la littérature publiées par **Domańska** (1987), qui indique une incertitude expérimentale de $\pm 0,1$ K. Comme ces données étaient fournies pour des compositions globales différentes de celles des mélanges étudiés au cours de ce travail, elles ont été estimées à l'aide d'une interpolation. Les valeurs de référence ainsi obtenues sont répertoriées dans le Tableau II-2 pour le système {n-heptane + n-octadécane} et dans le Tableau II-3 pour le système {n-heptane + n-nonadécane}, où elles sont comparées avec nos mesures de T_{ff} obtenues par microscopie. Les déviations affichées dans la quatrième colonne de chaque tableau présentent à la fois des alternances de signes et de sens de variations. L'écart moyen, noté *AD* (de l'anglais « *Average Deviation* »), est calculé à partir des données relatives aux deux systèmes binaires grâce à l'équation :

$$AD = \frac{\sum_{i=1}^N (T_{ff} - T_{ref})_i}{N} \quad (\text{II-2})$$

Il est égal à 0,1 K. Ces observations montrent que les mesures ne sont sujettes à aucun décalage systématique. La déviation absolue moyenne (AAD, de l'anglais « *Average Absolute Deviation* ») se calcule comme suit :

$$AAD = \frac{\sum_{i=1}^N |T_{ff} - T_{ref}|_i}{N} \quad (\text{II-3})$$

Sa valeur, égale à 0,25 K, est du même ordre de grandeur que la précision de la sonde Pt 100 Ω utilisée pour les mesures. Par conséquent, on peut considérer que les températures de transition liquide – solide sont correctement mesurées à pression atmosphérique.

Tableau II-2 – Température de fusion finissante (T_{ff}) du système $\{(1-x) \text{ n-C}_7 + x \text{ n-C}_{18}\}$ mesurée par microscopie sous pression – Comparaison avec les données interpolées T_{ref} de Domańska (1987).

| x | T_{ff} (K) | T_{ref} (K) | $T_{ff} - T_{ref}$ (K) |
|--------|--------------|---------------|------------------------|
| 0,1506 | 279,1 | 279,1 | 0,0 |
| 0,2251 | 283,7 | 283,7 | 0,0 |
| 0,3925 | 290,1 | 290,2 | -0,1 |
| 0,5270 | 293,6 | 293,7 | -0,1 |
| 0,7328 | 297,4 | 297,6 | -0,2 |
| 1,0000 | 301,8 | 301,4 | 0,4 |

Tableau II-3 – Température de fusion finissante (T_{ff}) du système $\{(1-x) \text{ n-C}_7 + x \text{ n-C}_{19}\}$ mesurée par microscopie sous pression – Comparaison avec les données interpolées T_{ref} de Domańska (1987).

| x | T_{ff} (K) | T_{ref} (K) | $T_{ff} - T_{ref}$ (K) |
|--------|--------------|---------------|------------------------|
| 0,1294 | 278,4 | 278,4 | 0,0 |
| 0,1622 | 281,0 | 280,8 | 0,2 |
| 0,2171 | 284,8 | 284,0 | 0,8 |
| 0,3131 | 288,7 | 288,4 | 0,3 |
| 0,4713 | 294,0 | 293,8 | 0,2 |
| 0,7824 | 302,0 | 301,4 | 0,6 |
| 1,0000 | 305,1 | 305,4 | -0,3 |

II.3.2. Validation des mesures sous pression

Il faut également vérifier le bon comportement du dispositif expérimental en pression. Pour cela, nous avons étudié les températures de fusion de deux corps purs, le n-tridécane (n-C₁₃) et le n-hexadécane (n-C₁₆) en fonction de la pression. L'origine et la pureté de ces deux composés sont indiquées dans le Tableau II-1.

Les valeurs de température de fusion obtenues par microscopie sous pression sont indiquées dans le Tableau II-4 et représentées sur la Figure II-10 où elles sont comparées avec les données de la littérature (**Würflinger et Schneider** (1973), **Würflinger et Sandmann** (2000), **Nelson et al.** (1960), **Tanaka et Kawakami** (1996) et **Domańska et Morawski** (2004)). Ces données étant moins nombreuses que nos températures de fusion expérimentales, ce sont ces dernières qui ont été interpolées pour procéder à la comparaison des résultats. Les déviations entre nos données interpolées et les valeurs de la littérature sont fournies dans le Tableau II-5 pour le n-tridécane et dans le Tableau II-6 pour le n-hexadécane. Elles révèlent un écart moyen de -0,3 K et une déviation absolue moyenne de 0,4 K. Bien que cette valeur soit supérieure à la précision de la sonde de mesure, elle demeure de l'ordre de grandeur de l'incertitude expérimentale. La mise en pression du système n'implique donc pas une dérive des températures de fusion des corps purs étudiés, ce qui montre que le paramètre pression est correctement maîtrisé.

Tableau II-4 – Température de fusion du n-C₁₃ et du n-C₁₆ purs en fonction de la pression, mesurée par microscopie sous pression.

| Tridécane | | Hexadécane | |
|-----------|--------------------|------------|--------------------|
| P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) |
| 0,1 | 267,8 | 0,1 | 291,5 |
| 19,6 | 272,5 | 21,5 | 296,0 |
| 40,7 | 277,2 | 40,8 | 300,4 |
| 60,6 | 281,1 | 61,4 | 304,8 |
| 80,0 | 284,6 | 82,0 | 309,7 |
| 98,3 | 287,8 | 98,2 | 313,5 |

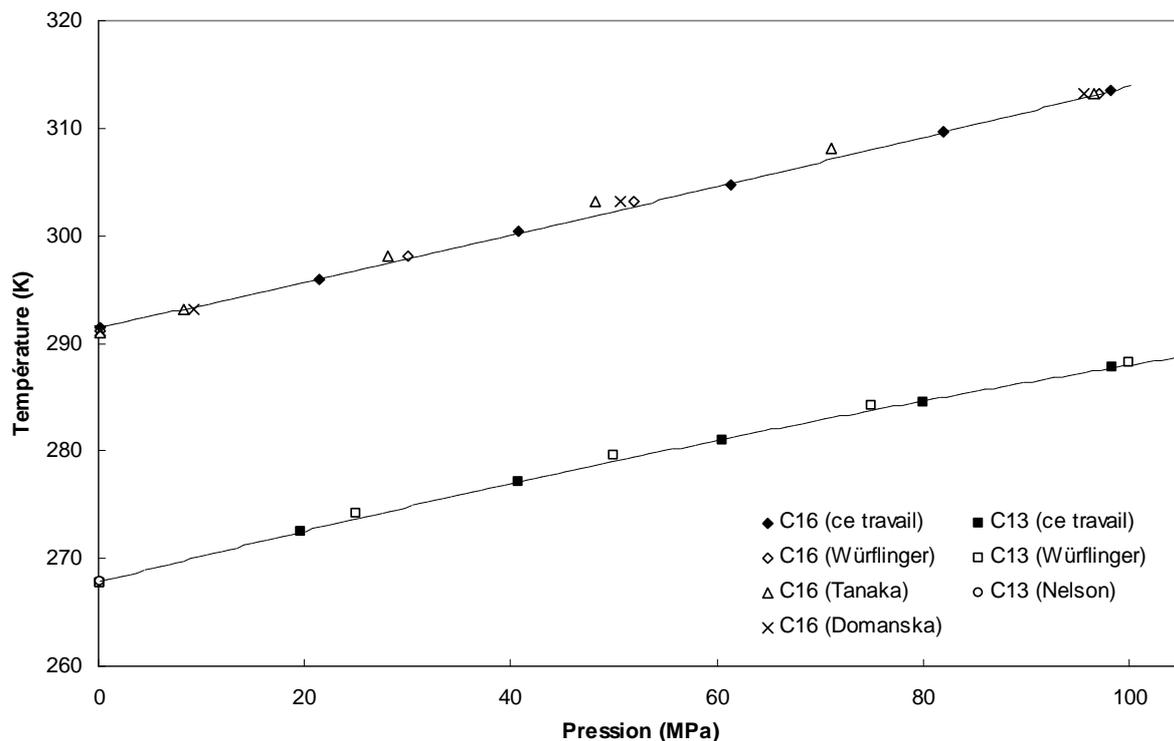


Figure II-10 – Température de fusion du n-C₁₃ et du n-C₁₆ purs en fonction de la pression, mesurée par microscopie sous pression – Comparaison avec les données de Würflinger et Schneider (1973), Würflinger et Sandmann (2000), Nelson et al. (1960), Tanaka et Kawakami (1996) et Domańska et Morawski (2004).

Tableau II-5 – Comparaison des données de Würflinger et Schneider (1973) et Nelson et al. (1960) avec les températures de fusion T_f du n-C₁₃ interpolées à partir du Tableau II-4.

| Würflinger | | | Nelson | | |
|------------|----------------------|---------------------------------------|---------|----------------------|---------------------------------------|
| P (MPa) | T _{ref} (K) | T _f - T _{ref} (K) | P (MPa) | T _{ref} (K) | T _f - T _{ref} (K) |
| 0,1 | 267,7 | 0,1 | 0,1 | 267,9 | -0,1 |
| 25,0 | 274,2 | -0,5 | 105,0 | 288,7 | 0,0 |
| 50,0 | 279,7 | -0,7 | | | |
| 75,0 | 284,2 | -0,4 | | | |
| 100,0 | 288,2 | -0,2 | | | |

Tableau II-6 – Comparaison des données de Würflinger et Sandmann (2000), Tanaka et Kawakami (1996) et Domańska et Morawski (2004) avec les températures de fusion T_f du n-C₁₆ interpolées à partir du Tableau II-4.

| Würflinger | | | Tanaka | | |
|------------|----------------------|---------------------------------------|---------|----------------------|---------------------------------------|
| P (MPa) | T _{ref} (K) | T _f - T _{ref} (K) | P (MPa) | T _{ref} (K) | T _f - T _{ref} (K) |
| 0,1 | 291,2 | 0,2 | 0,1 | 291,1 | 0,3 |
| 30,0 | 298,2 | -0,4 | 8,2 | 293,2 | 0,0 |
| 52,0 | 303,2 | -0,5 | 28,0 | 298,2 | -0,8 |
| 97,0 | 313,2 | 0,0 | 48,2 | 303,2 | -1,3 |
| | | | 71,1 | 308,2 | -1,1 |
| | | | 96,5 | 313,2 | -0,2 |

| Domańska | | |
|----------|----------------------|---------------------------------------|
| P (MPa) | T _{ref} (K) | T _f - T _{ref} (K) |
| 0,1 | 291,2 | 0,3 |
| 9,2 | 293,2 | 0,2 |
| 50,7 | 303,2 | -0,7 |
| 95,6 | 313,2 | -0,3 |

En conclusion, les tests effectués montrent que le dispositif de microscopie sous pression développé au cours de ce travail fonctionne correctement et permet de mesurer l'influence de la pression sur les températures de fusion finissante de systèmes simples, corps purs ou binaires. Dans les deux prochains chapitres, nous étudierons le comportement thermodynamique d'autres systèmes simples : trois familles de composés hydrocarbonés purs (alcanes linéaires, naphènes et aromatiques) et plusieurs systèmes synthétiques composés de mélanges de n-alcanes. Ce faisant, nous aurons à nouveau l'occasion de confronter nos résultats à quelques données disponibles dans la littérature et de confirmer la validité de notre dispositif expérimental.

Chapitre III

Mesure sous haute pression de la température de fusion de corps purs

Les modèles conçus dans le but de représenter le comportement des fluides pétroliers réels sont développés à partir de deux ensembles indissociables. Le premier, à caractère fondamental, regroupe les équations de la thermodynamique capables de décrire l'état d'un système pour un jeu de variables d'état donné, ou son évolution lorsque ces variables sont modifiées. Le second, à caractère expérimental, correspond à une banque de données précise rassemblant les propriétés thermodynamiques des corps purs comme les points triples, les paramètres critiques, les courbes des différents changements d'état, etc.. Ces données sont ensuite injectées dans les équations utilisées dans les modèles afin de calculer les propriétés de mélange désirées. Lorsque l'on travaille sur la modélisation des équilibres liquide – solide de fluides réels complexes, il est indispensable de pouvoir disposer de températures de fusion précises pour les corps purs entrant dans leur composition.

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'étudier le comportement de phase de corps purs appartenant à trois familles d'hydrocarbures différentes qui entrent dans la composition des fluides pétroliers :

- les alcanes linéaires du n-dodécane au n-eicosane,
- les n-alkylcyclohexanes, du n-décylcyclohexane au n-nonadécylcyclohexane, appartenant à la famille des naphènes,
- et les n-alkylbenzènes, du n-undécylbenzène au n-nonadécylbenzène, de la famille des aromatiques.

Ainsi, avec le dispositif expérimental de microscopie sous pression présenté dans le chapitre précédent, nous avons mesuré la température de fusion de chaque composé pour des pressions entre 0,1 et 100 MPa, afin d'observer l'influence du paramètre pression et celle de l'augmentation du nombre d'atomes de carbone au sein de chacune des trois familles chimiques.

III.1. Etude des n-alcane, du n-undécane au n-eicosane

Les n-alcane, de formule brute générale C_nH_{2n+2} , sont des hydrocarbures saturés, constitués d'une chaîne linéaire de groupements CH_2 encadrée par deux groupements méthyles CH_3 . A titre d'exemple, la formule topologique du n-eicosane ($C_{20}H_{42}$) est présentée sur la Figure III-1. Comme cela a déjà été évoqué dans l'introduction générale de ce mémoire, les n-alcane de haut poids moléculaire, également désignés sous le nom de « paraffines », sont les principaux responsables de la formation de dépôts solides dans les effluents pétroliers. Il n'est donc pas surprenant que, parmi les trois familles chimiques que nous étudierons dans ce chapitre, les n-alcane soient les composés pour lesquels les données sont les plus nombreuses dans la littérature.



Figure III-1 – Formule topologique du n-eicosane ($C_{20}H_{42}$).

Au cours de ce travail, nous avons étudié une série continue de n-alcane, du n-dodécane ($C_{12}H_{26}$) au n-eicosane ($C_{20}H_{42}$). Le numéro CAS³, la pureté ainsi que la provenance de chaque composé figurent dans le Tableau III-1. Ils ont été utilisés tels quels, sans purification ultérieure. Par souci de commodité, les noms des alcane linéaires sont communément abrégés en C_n , avec n représentant le nombre d'atomes de carbone dans la molécule considérée.

Les températures de fusion de ces composés à pression atmosphérique sont largement disponibles dans la littérature car de nombreux auteurs les ont étudiés à partir des années quarante (**Barbillon et al.** (1991), **Boord et al.** (1949), **Broadhurst** (1962), **Dirand et al.** (2002), **Domańska** (1987), **Doolittle et Peterson** (1951), **Doucet et al.** (1981), **Espeau et al.** (1998), **Finke et al.** (1954), **Holder et Winkler** (1965), **Landau et Würflinger** (1980), **Metivaud et al.** (1999), **Parczewska** (1998), **Schaerer et al.** (1955), **Schiessler** (1947),

³ Le numéro CAS (« CAS Registry Number ») est un numéro unique attribué à chaque substance chimique par le Chemical Abstracts Service, et permettant d'identifier cette dernière sans ambiguïté liée à la nomenclature.

Seyer et al. (1944), **Sirota et al.** (1993), **Snow et al.** (1986), **Stolk et al.** (1997), **Streiff et al.** (1955), **Templin** (1956), **Tilicheev et al.** (1951), **Tilicheev et Kachmarchik** (1951)).

Tableau III-1 – Liste des n-alcanes étudiés.

| Nom | Abréviation | CAS | Pureté (%mass) | Provenance |
|---------------|-------------------|----------|----------------|------------|
| n-Dodécane | n-C ₁₂ | 112-40-3 | 99 | Sigma |
| n-Tridécane | n-C ₁₃ | 629-50-5 | 99,5 | Fluka |
| n-Tétradécane | n-C ₁₄ | 629-59-4 | 99 | Fluka |
| n-Pentadécane | n-C ₁₅ | 629-62-9 | 98 | Fluka |
| n-Hexadécane | n-C ₁₆ | 544-76-3 | 99,8 | Fluka |
| n-Heptadécane | n-C ₁₇ | 629-78-7 | 99 | Fluka |
| n-Octadécane | n-C ₁₈ | 593-45-3 | 99 | Aldrich |
| n-Nonadécane | n-C ₁₉ | 629-92-5 | 99 | Fluka |
| n-Eicosane | n-C ₂₀ | 112-95-8 | 99 | Aldrich |

Plus récemment, plusieurs auteurs ont contribué à enrichir les banques de données relatives à ces n-alcanes en mesurant leur température de fusion sous pression (**Domańska et Morawski** (2004), **Nelson et al.** (1960), **Tanaka et Kawakami** (1996), **Würflinger et Sandmann** (2000), **Würflinger et Schneider** (1973)).

Malheureusement, les températures de fusion mesurées par un si grand nombre d'auteurs peuvent manquer de cohérence entre elles, en particulier pour les valeurs obtenues sous haute pression. En effet, tous ces auteurs ont utilisé des techniques de mesure propres à chacun d'eux, et aucun n'a étudié l'ensemble des corps purs qui nous intéressent dans ce travail. Pour pouvoir calculer avec suffisamment de précision les pentes des courbes de liquidus de chacun de ces composés dans le diagramme (T, P) et ainsi observer l'effet de la pression sur leur température de fusion, il nous a semblé utile d'avoir un jeu de valeurs cohérentes, obtenues par la même technique. Compte tenu de la précision de notre dispositif de microscopie sous pression, nous avons donc mesuré à nouveau les températures de fusion de ces n-alcanes, du n-C₁₂ au n-C₂₀, de 0,1 à 100 MPa.

La principale difficulté expérimentale rencontrée lors de cette étude est celle mentionnée dans le chapitre précédent, relative à l'opacification de l'échantillon lors de la transition. Ce problème, inhérent à la cristallisation massive et brutale des corps purs, a

toutefois pu être contourné en appliquant la méthode consistant à demeurer sur la courbe de transition liquide – solide, de manière à pouvoir réguler les quantités respectives des deux phases en présence.

Les températures de fusion des n-alcanes mesurées en fonction de la pression sont indiquées dans le Tableau III-2.

Dans le Tableau III-3, les températures d'équilibre à pression atmosphérique sont comparées avec de nombreuses données disponibles dans la littérature. L'écart moyen (*AD*) et la déviation absolue moyenne (*AAD*) de nos valeurs par rapport aux données de la littérature sont respectivement égaux à 0,1 K et 0,3 K, ce qui confirme les tests de validité discutés dans le chapitre précédent.

Les valeurs sous pression sont également comparées aux données bibliographiques dans le Tableau III-4. Nos valeurs présentent un écart moyen de -0,3 K et une déviation absolue moyenne de 0,5 K par rapport aux données de la littérature. Ces écarts, qui sont plus importants que pour les mesures à pression atmosphérique, peuvent s'expliquer de diverses manières :

- tout d'abord, il faut noter que les données de **Domańska et Morawski** (2004) concernant le n-icosane présentent une variation en fonction de la pression quelque peu surprenante car leurs valeurs de température de fusion à 44,6 et 88,8 MPa semblent surestimées par rapport à leurs points à pression atmosphérique et à 16,3 MPa.
- de la même manière, les températures de fusion du n-hexadécane fournies par **Tanaka et Kawakami** (1996) semblent surestimées en deux points (pour des pressions de 48,2 et 71,1 MPa).
- enfin, le nombre de données expérimentales sous pression est nettement moins important qu'à pression atmosphérique, ce qui rend le calcul de grandeurs statistiques moins pertinent.

Tableau III-2 – Température de fusion des n-alcane purs en fonction de la pression. Les valeurs suivies d'un astérisque (*) ont été extrapolées.

| n-C ₁₂ | | n-C ₁₃ | | n-C ₁₄ | |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) |
| 0,1 | 264,0 | 0,1 | 267,8 | 0,1 | 279,2 |
| 20,0 | 268,3 | 19,6 | 272,5 | 20,5 | 284,2 |
| 40,0 | 272,9 | 40,7 | 277,2 | 40,3 | 289,1 |
| 60,0 | 277,2 | 60,6 | 281,1 | 61,8 | 293,8 |
| 80,0 | 281,3 | 80,0 | 284,6 | 81,1 | 297,9 |
| 99,9 | 285,4 | 98,3 | 287,8 | 99,0 | 301,7 |

| n-C ₁₅ | | n-C ₁₆ | | n-C ₁₇ | |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) |
| 0,1 | 283,2 | 0,1 | 291,5 | 0,1 | 295,0 |
| 20,2 | 287,8 | 21,5 | 296,0 | 20,8 | 299,7 |
| 40,2 | 291,9 | 40,8 | 300,4 | 40,1 | 304,0 |
| 60,8 | 296,2 | 61,4 | 304,8 | 60,1 | 308,3 |
| 80,4 | 300,1 | 82,0 | 309,7 | 80,1 | 312,4 |
| 101,0 | 303,9 | 98,2 | 313,5 | 99,3 | 316,5 |

| n-C ₁₈ | | n-C ₁₉ | | n-C ₂₀ | |
|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|-------------------|--------------------|
| P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) |
| 0,1 | 301,0 | 0,1 | 304,5 | 0,1 | 309,5 |
| 20,0 | 305,9 | 19,8 | 309,3 | 20,0 | 314,6 |
| 40,4 | 310,8 | 40,1 | 313,8 | 39,9 | 319,5 |
| 60,1 | 315,6 | 59,9 | 318,0 | 59,9 | 324,2 |
| 83,0 | 320,5 | 80,1 | 322,3 | 80,0 | 328,6 |
| 100,0 | 324,4* | 99,5 | 326,0 | 96,3 | 333,2 |

Tableau III-3 – Comparaison des températures de fusion T_f des n-alcane à pression atmosphérique (Tableau III-2) avec les données de la littérature T_{ref} : (a) Würflinger et Schneider (1973), (b) Nelson et al. (1960), (c) Landau et Würflinger (1980), (d) Finke et al. (1954), (e) Seyer et al. (1944), (f) Dirand et al. (2002), (g) Espeau et al. (1998), (h) Schiessler (1947), (i) Streiff et al. (1955), (j) Tilicheev et al. (1951), (k) Boord et al. (1949), (l) Tilicheev et Kachmarchik (1951), (m) Doolittle et Peterson (1951), (n) Templin (1956), (o) Metivaud et al. (1999), (p) Parczewska (1998), (q) Tanaka et Kawakami (1996), (r) Snow et al. (1986), (s) Stolk et al. (1997), (t) Würflinger et Sandmann (2000), (u) Schaerer et al. (1955), (v) Doucet et al. (1981), (w) Broadhurst (1962), (x) Barbillon et al. (1991), (y) Domańska (1987), (z) Sirota et al. (1993), (α) Holder et Winkler (1965).

| | T_{ref} (K) | $T_f - T_{ref}$ (K) | | T_{ref} (K) | $T_f - T_{ref}$ (K) | | T_{ref} (K) | $T_f - T_{ref}$ (K) |
|-----------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|--------------------------------------|---------------------|
| C₁₂ | 263,7 ^a | 0,3 | C₁₅ | 283,2 ^e | 0,1 | C₁₈ | 301,2 ^a | -0,2 |
| | 263,7 ^b | 0,3 | | 283,1 ^f | 0,1 | | 301,0 ^b | 0,0 |
| | 263,5 ^c | 0,4 | | 282,7 ^s | 0,5 | | 301,4 ^u | -0,4 |
| | 263,6 ^d | 0,3 | | 282,7 ^o | 0,5 | | 301,3 ^e | -0,3 |
| | 263,6 ^e | 0,4 | | 282,7 ^g | 0,5 | | 301,5 ^x | -0,6 |
| | 263,6 ^f | 0,3 | | 283,1 ^h | 0,1 | | 301,2 ^f | -0,3 |
| | 263,1 ^g | 0,8 | | 283,1 ⁱ | 0,1 | | 301,1 ^o | -0,2 |
| | 263,7 ^h | 0,3 | | 283,0 ^l | 0,2 | | 301,2 ^y | -0,2 |
| | 263,6 ⁱ | 0,4 | | 283,0 ^j | 0,2 | | 301,0 ^h | -0,1 |
| | 263,1 ^j | 0,9 | | 291,3 ^d | 0,1 | | 301,3 ⁱ | -0,4 |
| | 263,5 ^k | 0,4 | | 291,5 ^e | 0,0 | | 301,3 ^l | -0,3 |
| C₁₃ | 267,7 ^a | 0,1 | C₁₆ | 291,2 ^f | 0,3 | C₁₉ | 301,3 ^j | -0,3 |
| | 267,9 ^b | -0,1 | | 289,2 ^s | 2,3 | | 301,3 ^w | -0,4 |
| | 267,8 ^d | -0,1 | | 290,7 ^o | 0,8 | | 304,7 ^a | -0,2 |
| | 267,0 ^e | 0,8 | | 291,2 ^p | 0,3 | | 305,2 ^u | -0,7 |
| | 267,6 ^f | 0,1 | | 291,2 ^t | 0,3 | | 304,6 ^e | -0,1 |
| | 267,9 ^h | -0,1 | | 291,1 ^q | 0,3 | | 305,2 ^v | -0,7 |
| | 267,7 ⁱ | 0,0 | | 291,2 ^h | 0,3 | | 305,1 ^x | -0,7 |
| | 267,8 ^l | 0,0 | | 291,3 ⁱ | 0,1 | | 304,9 ^f | -0,4 |
| | 267,7 ^m | 0,0 | | 291,2 ^l | 0,2 | | 304,4 ^o | 0,1 |
| | 267,8 ^j | -0,1 | | 291,2 ^j | 0,2 | | 304,7 ^y | -0,2 |
| | 267,9 ⁿ | -0,1 | | 291,3 ^r | 0,2 | | 304,9 ^j | -0,4 |
| C₁₄ | 279,0 ^d | 0,1 | C₁₇ | 291,2 ^k | 0,2 | C₂₀ | 309,8 ^u | -0,3 |
| | 278,7 ^e | 0,5 | | 294,7 ^a | 0,4 | | 309,4 ^e | 0,1 |
| | 279,0 ^f | 0,1 | | 294,9 ^u | 0,2 | | 309,4 ^z | 0,1 |
| | 278,3 ^o | 0,8 | | 294,2 ^e | 0,9 | | 309,6 ^x | -0,1 |
| | 278,8 ^p | 0,3 | | 295,2 ^v | -0,1 | | 309,5 ^f | 0,0 |
| | 278,6 ^q | 0,5 | | 294,9 ^f | 0,1 | | 309,7 ^o | -0,2 |
| | 279,2 ^h | -0,1 | | 294,7 ^s | 0,3 | | 309,6 ^{α} | -0,1 |
| | 279,0 ⁱ | 0,1 | | 294,8 ^o | 0,2 | | 309,7 ^y | -0,1 |
| | 278,9 ^l | 0,3 | | 294,7 ^t | 0,3 | | 309,5 ^j | 0,0 |
| | 278,9 ^j | 0,3 | | 295,0 ^h | 0,0 | | 309,6 ⁿ | -0,1 |
| | 279,0 ^r | 0,2 | | 295,1 ⁱ | -0,1 | | 309,8 ^w | -0,3 |
| C₁₅ | 278,9 ^k | 0,2 | 295,0 ^l | 0,0 | | | | |
| | 282,7 ^a | 0,6 | 295,1 ^m | -0,1 | AD (K) | 0,1 | | |
| | 283,1 ^b | 0,1 | 295,1 ^j | -0,1 | AAD (K) | 0,3 | | |
| | 283,1 ^d | 0,1 | 295,1 ^w | -0,1 | | | | |

Tableau III-4 – Comparaison des températures de fusion T_f des n-alcane, mesurées sous pression (valeurs interpolées), avec les données de la littérature T_{ref} : (a) Würflinger et Schneider (1973), (b) Nelson et al. (1960), (c) Tanaka et Kawakami (1996), (d) Würflinger et Sandmann (2000), (e) Domańska et Morawski (2004).

| | P (MPa) | T_{ref} (K) | $T_f - T_{ref}$ (K) | | P (MPa) | T_{ref} (K) | $T_f - T_{ref}$ (K) |
|-----------------------|---------|--------------------|---------------------|-----------------------|--------------------|--------------------|---------------------|
| C₁₂ | 25,0 | 270,7 ^a | -1,1 | C₁₆ | 95,6 | 313,2 ^e | -0,3 |
| | 50,0 | 275,7 ^a | -0,7 | | 96,5 | 313,2 ^c | -0,2 |
| | 75,0 | 281,2 ^a | -0,9 | | 97,0 | 313,2 ^a | 0,0 |
| | 100,0 | 286,2 ^a | -0,7 | | 25,0 | 301,2 ^a | -0,5 |
| | 117,5 | 288,7 ^b | 0,3 | | 38,2 | 303,2 ^d | 0,4 |
| C₁₃ | 25,0 | 274,2 ^a | -0,3 | C₁₇ | 50,0 | 306,7 ^a | -0,6 |
| | 50,0 | 279,7 ^a | -0,7 | | 75,0 | 311,7 ^a | -0,3 |
| | 75,0 | 284,2 ^a | -0,5 | | 85,7 | 313,2 ^d | 0,5 |
| | 100,0 | 288,2 ^a | 0,0 | | 100,0 | 316,2 ^a | 0,5 |
| | 105,0 | 288,7 ^b | 0,3 | 11,3 | 303,2 ^e | 0,7 | |
| C₁₄ | 16,0 | 283,2 ^c | 0,1 | C₁₈ | 25,0 | 307,2 ^a | 0,0 |
| | 37,3 | 288,2 ^c | 0,0 | | 40,0 | 310,9 ^b | -0,2 |
| | 58,2 | 293,2 ^c | -0,3 | | 50,0 | 313,2 ^a | -0,1 |
| | 80,9 | 298,2 ^c | -0,4 | | 50,3 | 313,2 ^e | 0,0 |
| | 107,5 | 303,2 ^c | 0,3 | | 75,0 | 318,7 ^a | 0,1 |
| C₁₅ | 25,0 | 289,2 ^a | -0,4 | 94,6 | 323,2 ^e | 0,0 | |
| | 28,0 | 288,7 ^b | 0,7 | 100,0 | 324,2 ^a | 0,2 | |
| | 50,0 | 293,7 ^a | 0,3 | C₁₉ | 25,0 | 311,2 ^a | -0,7 |
| | 75,0 | 298,7 ^a | 0,3 | | 50,0 | 316,2 ^a | -0,2 |
| | 100,0 | 304,2 ^a | -0,3 | | 75,0 | 321,2 ^a | 0,0 |
| C₁₆ | 8,2 | 293,2 ^c | 0,0 | 100,0 | 326,2 ^a | 0,0 | |
| | 9,2 | 293,2 ^e | 0,2 | C₂₀ | 16,3 | 313,2 ^e | 0,4 |
| | 28,0 | 298,2 ^c | -0,8 | | 44,6 | 323,2 ^e | -2,7 |
| | 30,0 | 298,2 ^a | -0,3 | | 88,8 | 333,2 ^e | -2,1 |
| | 48,2 | 303,2 ^c | -1,3 | | | | |
| | 50,7 | 303,2 ^e | -0,7 | | | AD (K) | -0,3 |
| | 52,0 | 303,2 ^a | -0,4 | | | AAD (K) | 0,5 |
| | 71,1 | 308,2 ^c | -1,1 | | | | |

La Figure III-2 représente les variations de la température de fusion de chaque n-alcane en fonction de la pression. On remarque que les courbes de liquidus ont une allure quasi-linéaire. On note également qu'au fur et à mesure que la chaîne hydrocarbonée s'allonge, les courbes de transition sont translatées vers des températures plus élevées, mais de manière irrégulière en fonction du nombre pair ou impair d'atomes de carbone des composés considérés. Cet effet de parité, bien connu pour les n-alcane jusqu'au n-icosane (Briard et al. (2003)), disparaît pour des composés plus lourds.

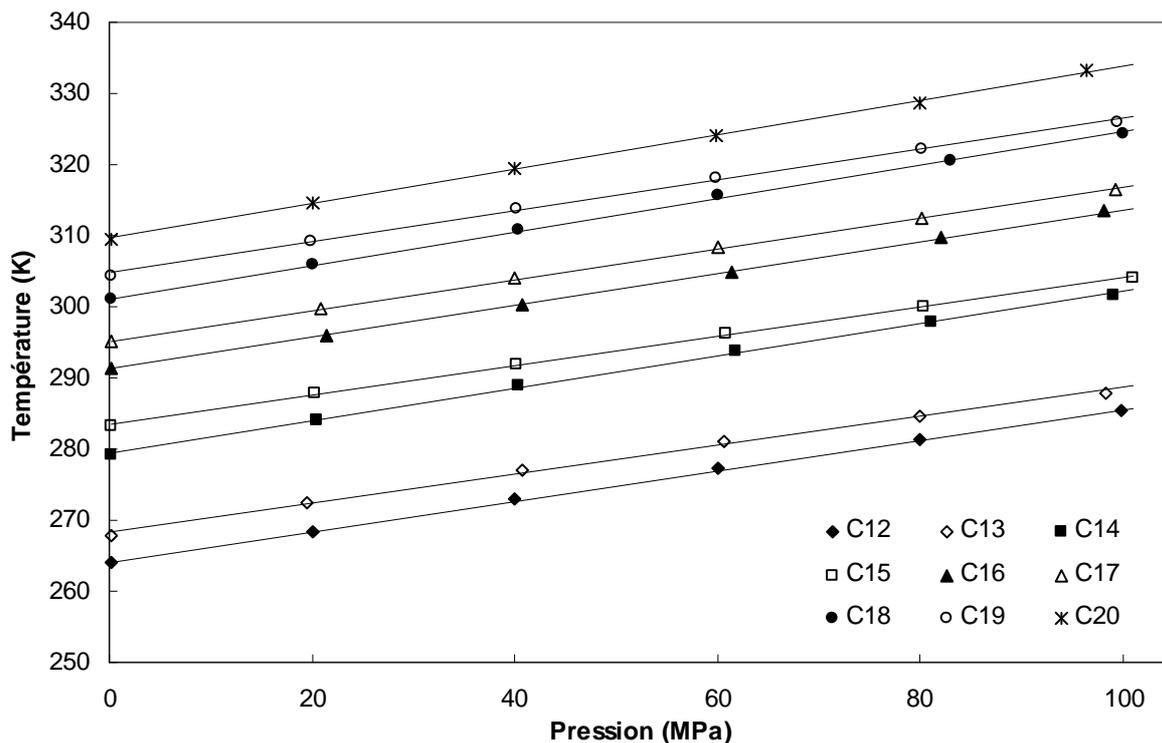


Figure III-2 – Température de fusion des n-alcanes en fonction de la pression.

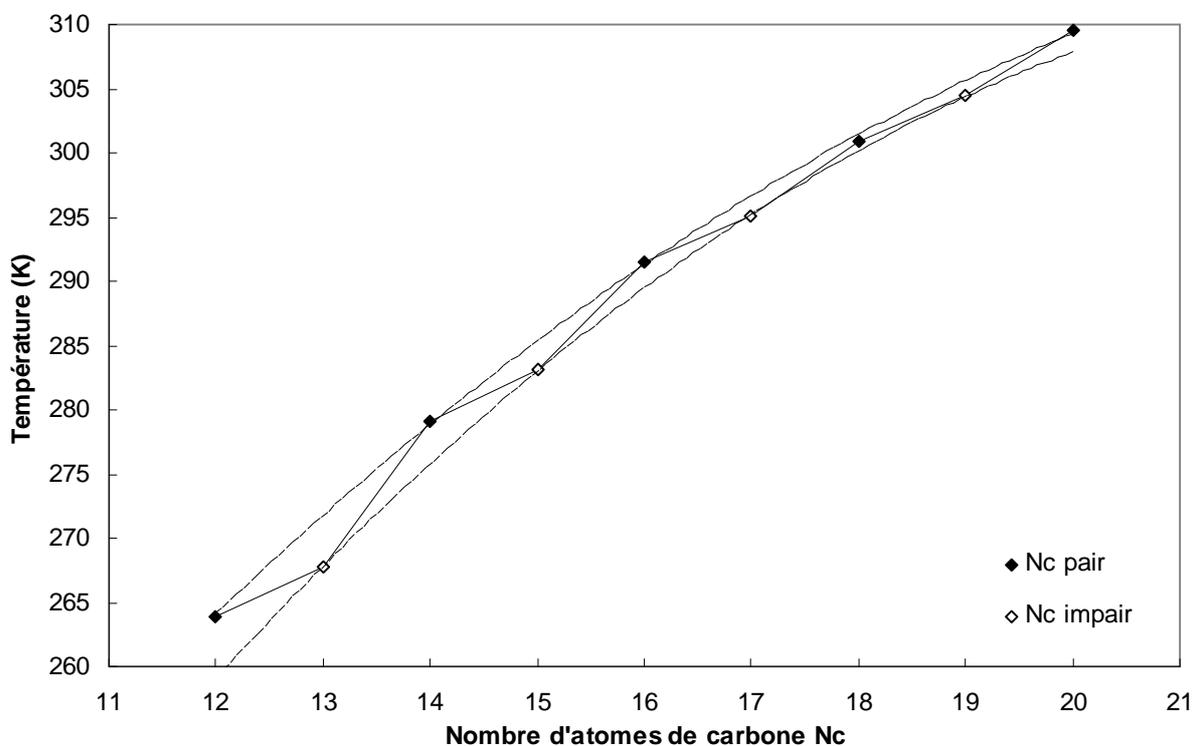


Figure III-3 - Température de fusion des n-alcanes à pression atmosphérique en fonction du nombre d'atomes de carbone N_C .

En réalité, ce phénomène est lié à la différence de structure cristalline entre les n-alcanes à nombre pair d'atomes de carbone et les n-alcanes impairs. En effet, les n-alcanes pairs compris entre le n-C₆ et n-C₂₀ ne présentent qu'une seule phase solide de structure triclinique (**Briard et al.** (2003)) en fonction de la température. En revanche, les alcanes impairs entre le n-C₁₁ et le n-C₂₁ subissent une transformation solide – solide depuis une phase orthorhombique à basse température vers une phase désordonnée rotatoire avant leur fusion.

Cet effet de parité se manifeste non seulement sur la répartition des températures de fusion en fonction du nombre d'atomes de carbone (Figure III-3), mais aussi sur les pentes des courbes de liquidus dans le diagramme (P, T).

Pour chaque corps, nous avons calculé la pente des courbes entre deux pressions P_0 et P_{max} à l'aide de la relation :

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{T(P_{max}) - T(P_0)}{P_{max} - P_0} \quad (\text{III-1})$$

Cette grandeur, que nous appellerons « pente moyenne », permet d'obtenir une information quantitative sur la relation entre pression et température de fusion. Dans le but de réduire l'incertitude sur le calcul des pentes, nous avons choisi P_0 égal à 0,1 MPa et P_{max} correspond à la pression d'étude maximale de chaque composé, soit environ 100 MPa. Ainsi, l'incertitude relative sur la valeur des pentes est de l'ordre de 2 %. Dans le cas du n-octadécane, la pression maximale vaut seulement 83 MPa, mais la concavité de la courbe étant faible, la pente calculée est quasiment identique à celle obtenue à l'aide d'une extrapolation polynomiale à 100 MPa. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-5 et sur la Figure III-4. On constate que la pente des courbes de liquidus dépend de la parité du nombre d'atomes de carbone : les températures de fusion des n-alcanes pairs, de structure triclinique, augmentent plus rapidement que celles de leurs homologues impairs, de structure rotatoire, sous l'effet de la pression. Ceci est visible sur la Figure III-2, où les courbes de liquidus appariées se rapprochent l'une de l'autre au fur et à mesure que la pression s'élève.

Nos résultats montrent donc que les phases tricliniques et rotatoires ne répondent pas de la même manière à une augmentation de pression. Nous aurons l'occasion de revenir sur ce point dans le chapitre suivant, lors de la modélisation des équilibres de phase liquide – solide de mélanges de n-alcanes.

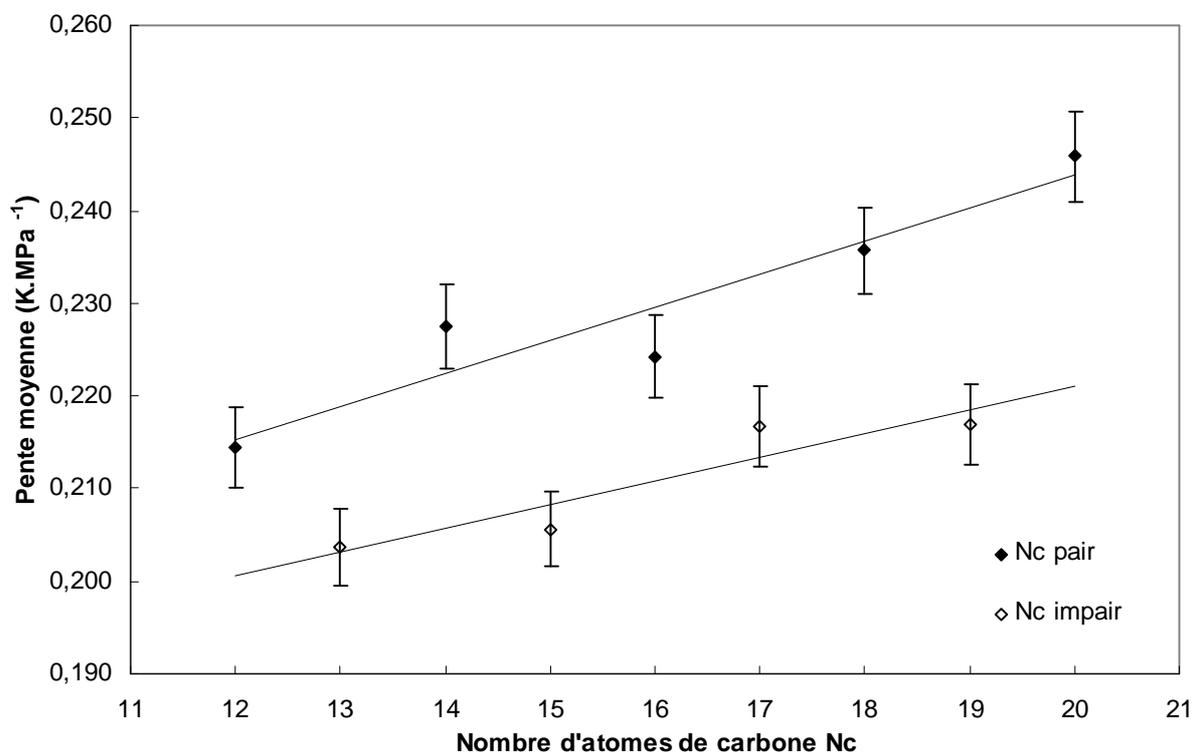


Figure III-4 – Pente moyenne des courbes de liquidus des n-alcane en fonction du nombre d'atomes de carbone N_c .

Tableau III-5 – Pente moyenne des courbes de liquidus des n-alcane, en K.MPa⁻¹.

| | Pente moyenne (K.MPa ⁻¹) | | |
|----------|--------------------------------------|---|-------|
| C_{12} | 0,214 | ± | 0,004 |
| C_{13} | 0,204 | ± | 0,004 |
| C_{14} | 0,228 | ± | 0,005 |
| C_{15} | 0,206 | ± | 0,004 |
| C_{16} | 0,224 | ± | 0,004 |
| C_{17} | 0,217 | ± | 0,004 |
| C_{18} | 0,236 | ± | 0,005 |
| C_{19} | 0,217 | ± | 0,004 |
| C_{20} | 0,246 | ± | 0,005 |

III.2. Etude de naphènes : les alkylcyclohexanes

Le nom de « naphène » est attribué aux hydrocarbures possédant une chaîne cyclique et, de manière générale, à l'ensemble de leurs composés dérivés. Leur présence dans les huiles brutes se manifeste par la formation de cire microcristalline que l'on retrouve sous forme de boue dans les réservoirs (**Misra et al.** (1995)). Les naphènes peuvent également se trouver emprisonnés dans les cires macrocristallines issues de la solidification des n-alcane (**Rønningsen et al.** (1991), **Young et Schall** (2001)) et ont une influence sur leur développement (**Misra et al.** (1995)). D'après **Hammami et Raines** (1997), ils peuvent perturber, voire interrompre les processus de nucléation et de croissance des cristaux. De plus, ils jouent un rôle important sur les dépôts de paraffines dans les conduits de transport (**Cordoba et Schall** (2001)).

Malgré leur effet sur la formation de cristaux au sein des huiles brutes, les naphènes sont des composés relativement peu étudiés et l'on ne trouve que peu de données relatives à leur cristallisation dans la littérature, contrairement aux alcanes linéaires.

La plus grande partie de l'information disponible sur les naphènes concerne l'étude de la phase liquide. Par exemple, **Le Roy et al.** (1997) ont étudié les pressions de bulle et les volumes molaires en phase liquide saturé d'un système binaire contenant du méthylcyclohexane ; **Ahunbay et al.** (2005) ont eux aussi évalué ces propriétés, ainsi que l'enthalpie de vaporisation, pour le n-propylcyclopentane et le n-propylcyclohexane par simulation moléculaire à l'aide de la méthode Monte-Carlo. Au laboratoire, plusieurs études ont porté sur la viscosité dynamique et la masse volumique sous pression du n-heptylcyclohexane (**Baylaucq et al.** (2002)) et de divers systèmes binaires ou ternaires à base de méthylcyclohexane (**Zeberg-Mikkelsen et al.** (2003a, 2003b, 2002), **Baylaucq et al.** (1997, 1999), **Daugé et al.** (1998)). **Daridon et al.** (2003) et **Dutour et al.** (2003) ont également étudié les propriétés thermodynamiques en phase liquide de plusieurs autres naphènes purs sous pression.

En revanche, les résultats concernant les équilibres de phase liquide – solide de naphènes sont particulièrement rares. Les premières études de ces composés datent des années quarante, et plusieurs auteurs ont proposé depuis des valeurs de température de fusion à pression atmosphérique (**Boelhouwer et al.** (1950), **Boord et al.** (1949), **Hetling et**

Shchekin (1943), **Larsen et al.** (1942), **Mazee** (1948), **Schmidt** (1942), **Shakarashvili et Bekauri** (1966), **Streiff et al.** (1955)). Parmi les travaux les plus récents, nombre d'entre eux concernent des systèmes binaires à base de cyclohexane et de paraffines linéaires, dont on a étudié les températures de fusion finissante à pression atmosphérique (**Domańska** (1987)) ou sous haute pression (**Tanaka et Kawakami** (1996), **Domańska et Morawski** (2004)). Mais le cyclohexane reste le composé le plus léger de sa famille chimique, et une recherche bibliographique sur les naphènes de poids moléculaires plus élevés, possédant une chaîne alkyle d'au moins 10 atomes de carbone, n'aboutit qu'à très peu de références sur une diversité de composés très limitée.

Ainsi, notons que **Sirota et al.** (2000) ont réalisé une étude très complète sur le comportement de phase du n-nonadécylcyclohexane à pression atmosphérique en s'appuyant sur des mesures de cristallographie, de calorimétrie (DSC) et de microscopie optique. Une étude cristallographique de ce composé est également disponible dans un article de **Dorset** (2000), tandis que **Cordoba et Schall** (2001) observent son comportement dans un solvant en régime d'écoulement. **Young et Schall** (2001) présentent une étude de la solubilité du n-pentadécylcyclohexane et du n-nonadécylcyclohexane dans divers solvants, mais également une étude des systèmes binaires {n-pentadécylcyclohexane + n-nonadécylcyclohexane} et {n-octadécylcyclohexane + n-nonadécylcyclohexane} (**Young et al.** (2000)). Hormis pour le n-nonadécylcyclohexane traité par divers auteurs, on ne trouve donc que très peu de données récentes sur les naphènes de haut poids moléculaire. Il faut également souligner le fait que toutes les études citées ci-dessus n'ont été réalisées qu'à pression atmosphérique, ce qui dénote un manque important de données sous haute pression concernant cette famille chimique.

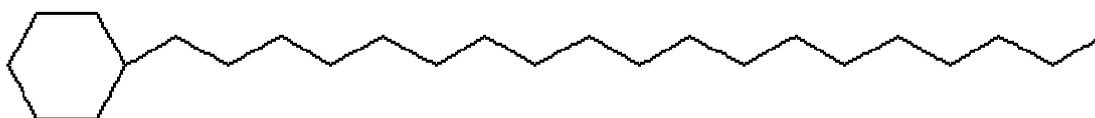


Figure III-5 – Formule topologique du n-nonadécylcyclohexane ($C_{25}H_{50}$).

Au cours de ce travail, nous nous sommes donc intéressés à l'étude des équilibres liquide – solide sous pression de huit naphènes dérivés du cyclohexane, dont la chaîne alkyle contient entre 10 et 19 atomes de carbone. Il s'agit des n-alkylcyclohexanes compris entre le

n-décylcyclohexane ($C_{16}H_{32}$) et le n-nonadécylcyclohexane ($C_{25}H_{50}$), dont la formule topologique est présentée sur la Figure III-5.

La liste complète des naphènes étudiés est dressée dans le Tableau III-6, dans lequel sont également précisés la pureté et le numéro CAS de chaque composé. Ils ont été fournis par la société TCI (TOKYO CHEMICAL INDUSTRY) et ont été utilisés tels quels, sans purification supplémentaire. Pour des raisons pratiques, les noms de ces alkylcyclohexanes pourront être abrégés dans la suite de ce paragraphe en cycloC₆C_n, n représentant le nombre d'atomes de carbone constituant la chaîne alkyle.

Tableau III-6 – Liste des naphènes étudiés.

| Nom | Abréviation | CAS | Pureté (%mass) |
|-------------------------|-------------------------------------|------------|----------------|
| n-Décylcyclohexane | cycloC ₆ C ₁₀ | 1795-16-0 | 98 |
| n-Undécylcyclohexane | cycloC ₆ C ₁₁ | 54105-66-7 | 99 |
| n-Dodécylcyclohexane | cycloC ₆ C ₁₂ | 1795-17-1 | 99 |
| n-Tridécylcyclohexane | cycloC ₆ C ₁₃ | 6006-33-3 | 98 |
| n-Tétradécylcyclohexane | cycloC ₆ C ₁₄ | 1795-18-2 | 98 |
| n-Pentadécylcyclohexane | cycloC ₆ C ₁₅ | 6006-95-7 | 98 |
| n-Octadécylcyclohexane | cycloC ₆ C ₁₈ | 4445-06-1 | 98 |
| n-Nonadécylcyclohexane | cycloC ₆ C ₁₉ | 22349-03-7 | 98 |

Les températures de fusion de ces huit naphènes ont été mesurées en fonction de la pression grâce à la technique de microscopie. Ces composés chimiques se sont révélés particulièrement difficiles à cristalliser car le domaine de surfusion est large : il a fallu descendre en général une dizaine de degrés en dessous de la température de fusion, ou appliquer une surpression d'environ 50 MPa, avant de voir apparaître les premiers cristaux. Les résultats sont reportés dans le Tableau III-7. Certaines valeurs de température de fusion n'ont pu être mesurées, à cause de problèmes techniques dans le cas du n-octadécylcyclohexane, ou en raison des limitations de température que nous nous étions imposés dans le cas du n-nonadécylcyclohexane. Pour pouvoir tout de même comparer les pentes des courbes de liquidus, nous avons eu recours à une extrapolation pour évaluer les données manquantes.

Tableau III-7 – Température de fusion des n-alkylcyclohexanes en fonction de la pression. Les valeurs suivies d'un astérisque (*) ont été extrapolées.

| cycloC₆C₁₀ | | cycloC₆C₁₁ | | cycloC₆C₁₂ | |
|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|
| P (MPa) | T_f (K) | P (MPa) | T_f (K) | P (MPa) | T_f (K) |
| 0,1 | 271,3 | 0,1 | 272,4 | 0,1 | 285,8 |
| 20,0 | 276,0 | 20,0 | 276,8 | 19,5 | 290,6 |
| 40,1 | 280,5 | 40,0 | 281,3 | 39,6 | 295,2 |
| 59,9 | 284,8 | 60,0 | 285,7 | 60,9 | 299,9 |
| 80,1 | 289,2 | 80,5 | 289,9 | 79,9 | 304,2 |
| 100,1 | 293,9 | 100,0 | 293,9 | 100,0 | 308,4 |

| cycloC₆C₁₃ | | cycloC₆C₁₄ | | cycloC₆C₁₅ | |
|---|--------------------------|---|--------------------------|---|--------------------------|
| P (MPa) | T_f (K) | P (MPa) | T_f (K) | P (MPa) | T_f (K) |
| 0,1 | 286,9 | 0,1 | 297,2 | 0,1 | 298,1 |
| 20,0 | 291,7 | 20,0 | 302,2 | 19,3 | 302,6 |
| 40,2 | 296,3 | 39,9 | 307,0 | 40,0 | 307,6 |
| 60,0 | 300,7 | 60,0 | 311,5 | 60,1 | 312,3 |
| 80,1 | 304,9 | 79,9 | 316,0 | 80,3 | 316,8 |
| 100,0 | 309,1 | 100,1 | 320,3 | 100,1 | 320,8 |

| cycloC₆C₁₈ | | cycloC₆C₁₉ | |
|---|--------------------------|---|--------------------------|
| P (MPa) | T_f (K) | P (MPa) | T_f (K) |
| 0,1 | 314,3 | 0,1 | 315,7 |
| 20,0 | 319,3 | 19,8 | 320,6 |
| 39,9 | 324,2 | 39,5 | 324,8 |
| 59,6 | 328,8 | 59,8 | 329,2 |
| 80,0 | 333,6* | 78,0 | 333,7 |
| 100,0 | 338,3* | 100,0 | 338,3* |

Le Tableau III-8 présente les déviations entre nos propres mesures de température de fusion T_f et les données T_{ref} disponibles dans la littérature. Aucune donnée n'a été trouvée en ce qui concerne le n-undécylcyclohexane et le n-tridécylcyclohexane. A première vue, certaines déviations sont manifestement élevées, mais s'expliquent par des incertitudes importantes sur les valeurs de référence. En effet, les données de **Shakarashvili et Bekauri** (1966) et de **Larsen et al.** (1942), avec lesquelles les écarts absolus sont respectivement de 3,5 et 2,1 K, sont répertoriées avec une forte incertitude de 2 K par le TRC (« *Thermodynamics Research Center* »). Bien que moins importantes, les déviations par rapport aux données de **Schmidt** (1942) sont également élevées (0,8 K en valeur absolue), mais s'expliquent également par une incertitude sur les valeurs de la littérature égale à 1,5 K. Si l'on ne tient pas compte des températures de fusion proposées par ces trois auteurs, la déviation absolue moyenne par rapport aux données bibliographiques est de 0,2 K. Cette valeur, égale à la précision de la sonde de température, confirme que les températures de fusion à pression atmosphérique sont correctement mesurées.

Tableau III-8 – Comparaison des températures de fusion T_f à pression atmosphérique (Tableau III-7) avec les données de la littérature T_{ref} : (a) Boord et al. (1949), (b) Streiff et al. (1955), (c) Shakarashvili et Bekauri (1966), (d) Schmidt (1942), (e) Young et Schall (2001), (f) Hetling et Shchekin (1943), (g) Mazee (1948), (h) Boelhouwer et al. (1950), (i) Larsen et al. (1942), (j) Meyer et Meyer (1983), (k) Sirota et al. (2000).

| | T_{ref} (K) | $T_f - T_{ref}$ (K) |
|-------------------------------------|----------------------|---------------------|
| cycloC ₆ C ₁₀ | 271,1 ^a | 0,2 |
| | 271,4 ^b | -0,1 |
| cycloC ₆ C ₁₂ | 282 ^c | 3,5 |
| | 285 ^d | 0,8 |
| cycloC ₆ C ₁₄ | 298 ^d | -0,8 |
| cycloC ₆ C ₁₅ | 298,2 ^e | -0,1 |
| cycloC ₆ C ₁₈ | 314 ^f | 0,1 |
| | 314,7 ^g | -0,4 |
| | 314,8 ^h | -0,5 |
| | 316 ⁱ | -2,1 |
| cycloC ₆ C ₁₉ | 315,7 ^{e,i} | 0,0 |
| | 316,2 ^k | -0,5 |

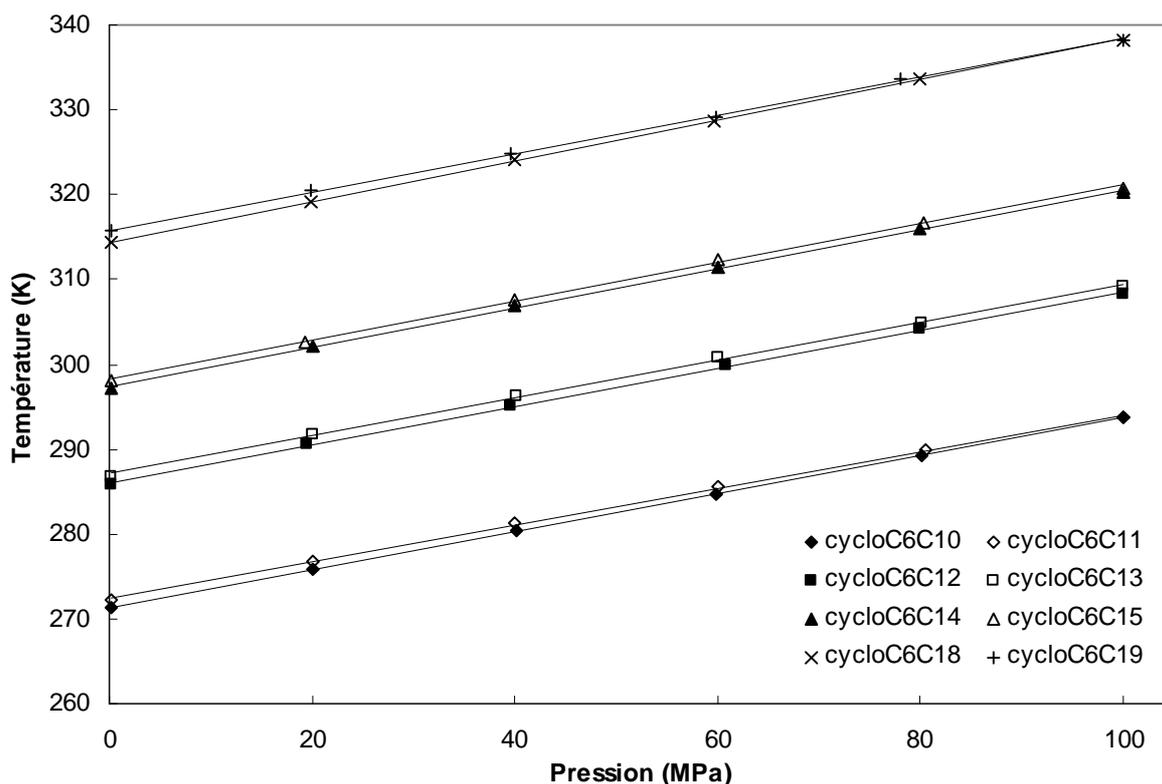


Figure III-6 – Température de fusion des n-alkylcyclohexanes en fonction de la pression.

Les courbes de liquidus de la Figure III-6 représentent l'influence de la pression sur les températures de fusion des n-alkylcyclohexanes. Elles montrent deux similitudes avec l'étude précédente concernant les n-alcanes : les courbes de transition possèdent une allure quasi-linéaire sur cet intervalle de pression et une augmentation du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle entraîne une élévation de la température de fusion. Les courbes de liquidus montrent également un effet de parité mais il est bien plus marqué que dans le cas des paraffines. Ainsi, un n-alkylcyclohexane avec un nombre pair d'atomes de carbone et le composé impair suivant, disposant d'un atome de carbone supplémentaire, présentent des températures de fusion remarquablement proches, distantes de seulement 1 K à pression atmosphérique. Cet écart va en se réduisant au fur et à mesure que la pression augmente, ce qui révèle comme précédemment une différence de pente entre les courbes de liquidus des deux composés consécutifs.

La pente moyenne de chaque courbe a été calculée avec l'équation (III-1), en fixant, comme dans le cas des n-alcanes, $P_0 = 0,1$ MPa et P_{\max} égal à la pression maximale. Les résultats sont présentés dans le Tableau III-9.

La représentation graphique de la variation de la pente en fonction de la longueur de la chaîne alkyle (Figure III-7) permet de vérifier que l'inclinaison de la courbe de transition liquide – solide dans un diagramme (T, P) est effectivement plus faible dans le cas des n-alkylcyclohexanes à nombre impair d'atomes de carbone que dans le cas de leurs homologues pairs, bien que la différence soit moins importante que dans le cas des n-alcane. Toutefois, pour des composés de même parité, cette inclinaison a tendance à augmenter avec le nombre d'atomes de carbone.

Tableau III-9 – Pente moyenne des courbes de liquidus des alkylcyclohexanes, en $K.MPa^{-1}$.

| | Pente moyenne ($K.MPa^{-1}$) | | |
|-------------------------------------|--------------------------------|---|-------|
| | | | |
| cycloC ₆ C ₁₀ | 0,226 | ± | 0,004 |
| cycloC ₆ C ₁₁ | 0,215 | ± | 0,004 |
| cycloC ₆ C ₁₂ | 0,226 | ± | 0,005 |
| cycloC ₆ C ₁₃ | 0,223 | ± | 0,004 |
| cycloC ₆ C ₁₄ | 0,231 | ± | 0,005 |
| cycloC ₆ C ₁₅ | 0,227 | ± | 0,005 |
| cycloC ₆ C ₁₈ | 0,240 | ± | 0,005 |
| cycloC ₆ C ₁₉ | 0,226 | ± | 0,005 |

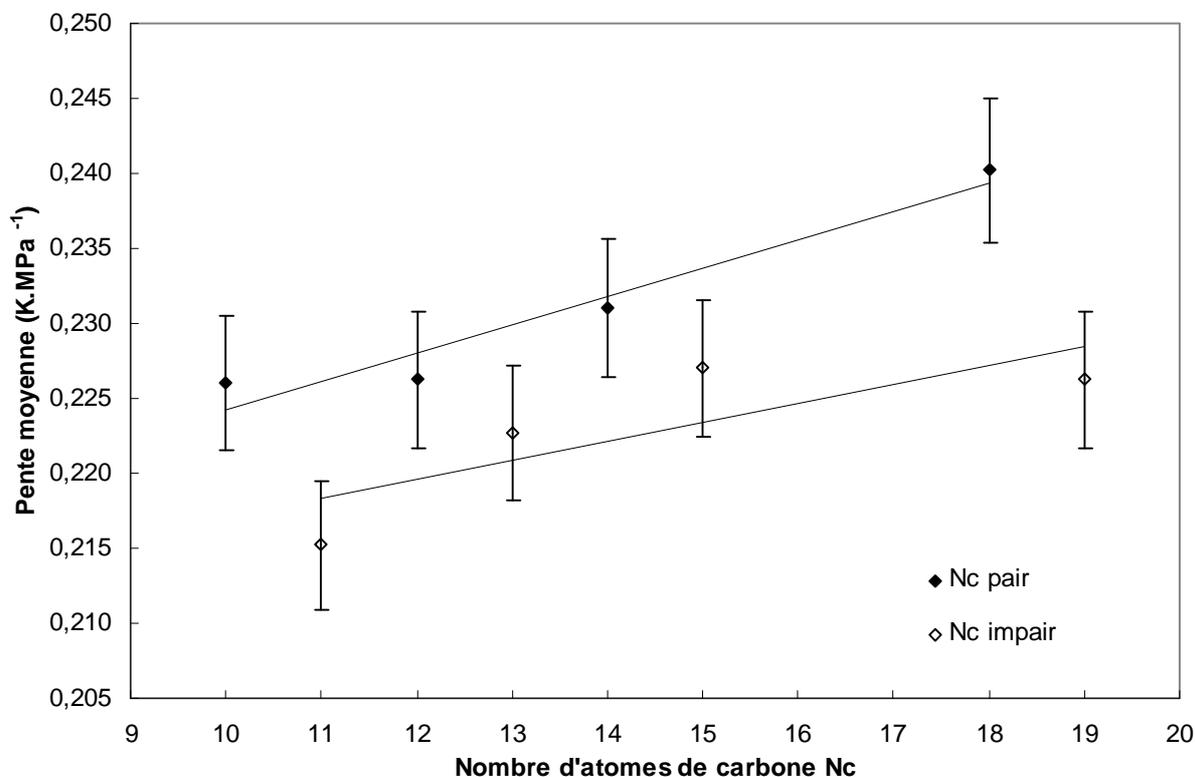


Figure III-7 – Pente moyenne des courbes de liquidus des alkylcyclohexanes en fonction du nombre d'atomes de carbone N_c présents dans la chaîne alkyle.

Pour terminer cette étude sur les alkylcyclohexanes, il est important de signaler que le n-nonadécylcyclohexane diffère des autres naphthènes étudiés par le fait qu'il est susceptible de cristalliser en une phase solide métastable lors du refroidissement. **Sirota et al.** (2000) ont étudié les conditions d'apparition de cette phase transitoire à pression atmosphérique, ainsi que la cinétique de conversion vers la phase solide stable.

Lorsque la température du système est abaissée, l'échantillon cristallise tout d'abord en une phase métastable. Si le refroidissement est trop brutal ($\geq 10 \text{ K.min}^{-1}$), la température du système devient rapidement trop faible pour permettre le réarrangement des molécules et l'échantillon demeure dans un état métastable vitrifié. Si le refroidissement est moins rapide ($< 10 \text{ K.min}^{-1}$), la phase solide stable finit toujours par apparaître mais la conversion métastable \rightarrow stable n'est totale que pour des vitesses de refroidissement inférieures à 5 K.min^{-1} . Il est important de noter que la cinétique de cette transition, fonction de la température, est particulièrement lente. D'après **Sirota et al.** (2000), la durée de conversion présente un minimum aux alentours de 288 K mais elle demeure tout de même de l'ordre de plusieurs minutes. En effet, au bout d'environ 4 minutes, seulement 50% de la transformation est réalisée.

On peut mettre à profit ces observations pour mesurer le point de fusion de la phase transitoire. En effet, si la phase stable n'a pas eu le temps d'apparaître, une augmentation de la température du système va provoquer la fusion des cristaux métastables, qui retournent à un état monophasique liquide surfondu.

La technique de microscopie sous pression permet de contrôler parfaitement ce phénomène. D'une part, le dispositif optique assure l'observateur de la nature, ou du moins de la stabilité de la phase cristalline en cours de croissance. La Photo III-1 illustre les différences entre les deux phases solides : la phase métastable est transparente et envahit rapidement tout l'échantillon (Photo III-1(a)), alors que la phase stable est sombre, n'apparaît qu'en un nombre réduit de points et se développe de manière très lente, avec un front de cristallisation circulaire (Photo III-1(b)).

D'autre part, la pompe manuelle de pressurisation positionnée en amont de la cellule de mesure permet d'amorcer la cristallisation de l'échantillon par augmentation de pression plutôt que par refroidissement. L'avantage de cette technique réside dans le fait qu'il est plus facile d'agir rapidement sur le paramètre pression plutôt que sur la température. Ainsi, on peut

gagner un temps précieux pour faire fondre les cristaux métastables avant l'apparition de la phase solide stable.

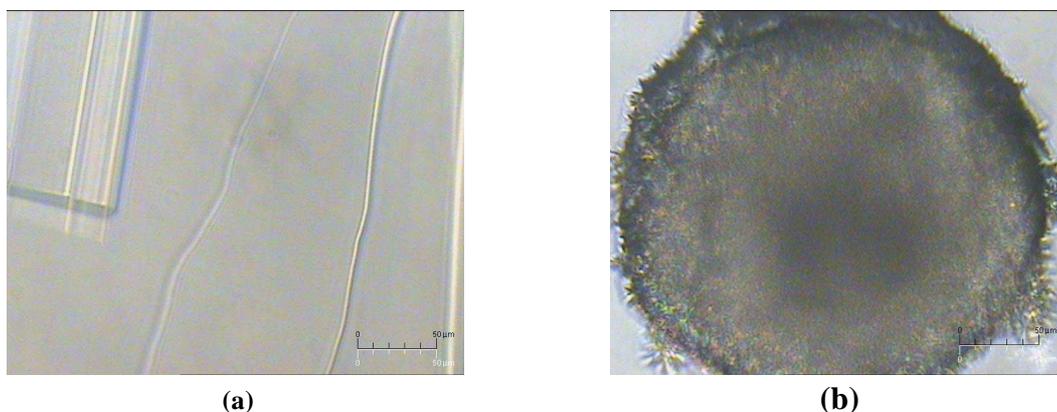


Photo III-1 – Photographies de la cristallisation du n-nonadécylcyclohexane : (a) Phase métastable transparente, (b) Phase stable opaque.

Tableau III-10 – Température de fusion de la phase solide métastable apparaissant lors de la cristallisation du n-nonadécylcyclohexane. Les valeurs suivies d'un astérisque ont été extrapolées.

| P (MPa) | T_f (K) |
|----------------|--------------------------|
| 0,1 | 302,7 |
| 29,5 | 310,5 |
| 34,4 | 312,1 |
| 43,2 | 313,9 |
| 57,8 | 316,6 |
| 64,0 | 317,9 |
| 80,0 | 320,9* |
| 100,0 | 324,6* |

Les valeurs de la température de fusion de la phase métastable du n-nonadécylcyclohexane en fonction de la pression sont indiquées dans le Tableau III-10. Les points à 80 et 100 MPa n'ont pu être mesurés car, lorsque la pression augmente, il est de plus en plus difficile de conserver la phase solide transitoire, remplacée trop rapidement par la phase stable ; les valeurs fournies ont donc été obtenues par extrapolation.

Il est intéressant de remarquer le très bon accord entre notre valeur à pression atmosphérique de 302,7 K et la valeur de 302,8 K indiquée par **Sirota et al.** (2000). **Meyer et Meyer** (1983) avaient également repéré cette phase métastable et mesuré sa température de fusion par DSC à 303,1 K à pression atmosphérique.

Il est important de noter ici que l'écart entre la température de fusion de la phase métastable du n-nonadécylcyclohexane et celle de sa phase stable est d'environ 13 K, quelle que soit la pression. Cet écart correspond en réalité au large domaine de surfusion évoqué au début de ce paragraphe. Ainsi, bien que la température de l'échantillon soit inférieure à la température de fusion du n-nonadécylcyclohexane, aucun cristal n'apparaît avant d'atteindre la température de fusion de la phase métastable. Malgré un retard équivalent lors de la cristallisation, aucune phase solide métastable n'a été observée pour les autres n-alkylcyclohexanes.

La Figure III-8 met en évidence la différence de comportement des deux phases du n-nonadécylcyclohexane. A titre indicatif, la pente de la courbe de liquidus correspondant à la phase métastable, calculée entre 0,1 et 100 MPa, est de $(0,219 \pm 0,004) \text{ K.MPa}^{-1}$, alors que celle de la phase stable est de $(0,226 \pm 0,005) \text{ K.MPa}^{-1}$. Il n'est donc pas possible de différencier les deux phases solides à l'aide de ces pentes, d'autant que les multiples extrapolations mises en jeu rendent une telle comparaison périlleuse. Les calculs de pente pour une pression P_{max} inférieure n'auraient pas plus d'intérêt, car les incertitudes seraient alors trop élevées par rapport aux écarts attendus.

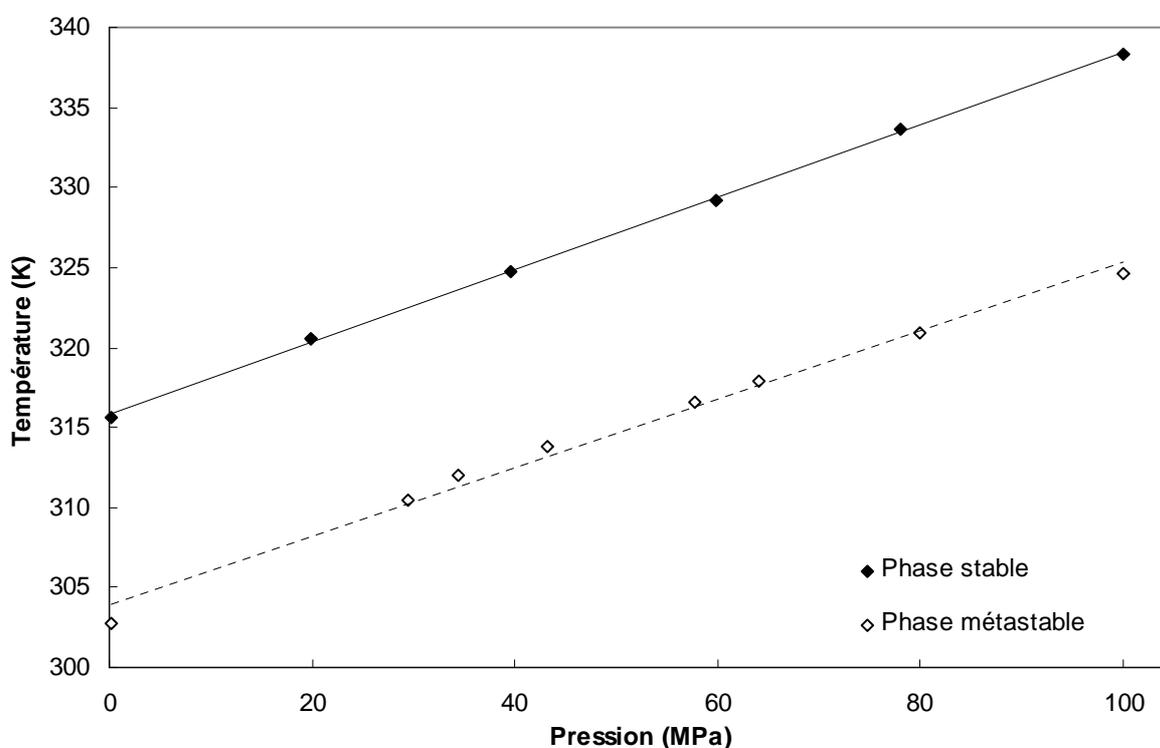


Figure III-8 – Comparaison des températures de fusion de la phase stable et de la phase métastable du n-nonadécylcyclohexane en fonction de la pression.

III.3. Etude d'aromatiques : les alkylbenzènes

La famille chimique des aromatiques regroupe tous les composés organiques comportant un ou plusieurs groupements phényles, également appelés noyaux benzéniques. Les aromatiques, dont le comportement est très similaire à celui des naphthènes, contribuent également à la formation de cire microcristalline dans les effluents pétroliers et jouent un rôle important dans la formation et le développement des cires macrocristallines caractéristiques de la présence d'alcane linéaires (Misra et al. (1995)). Les composés les plus légers, comme le benzène ou le toluène, sont connus pour être de bons solvants pour les cires paraffiniques (Hammami et Raines (1997)) et font l'objet de nombreuses études portant soit sur leurs propriétés en phase liquide (Zhou et al. (1990), Leroy et al. (1997)), soit sur les équilibres de phase, notamment liquide – solide, pour des mélanges binaires (Tanaka et Kawakami (1996), Yokozeki (2004)) ou pour des systèmes plus complexes permettant de simuler des fluides complexes réels (Ungerer et al. (1995)). Des études concernant la mesure de la masse volumique et de la viscosité sous pression (Baylaucq et al. (2002)), de propriétés diverses en phase liquide (Ahunbay et al. (2005)) ou d'équilibre entre phases fluides sont disponibles pour certains aromatiques de la famille des alkylbenzènes, composés d'un groupement phényle relié à une chaîne hydrocarbonée comportant moins de dix atomes de carbone.

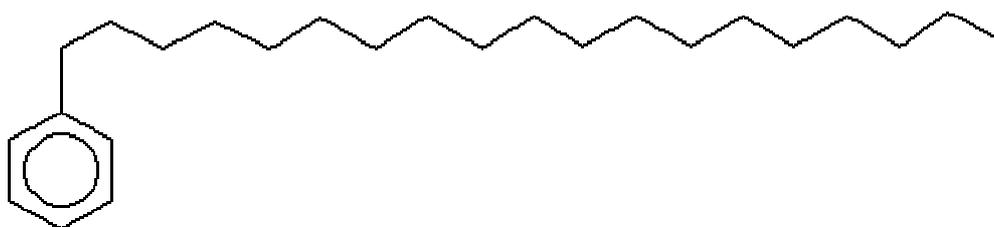


Figure III-9 – Formule topologique du n-nonadécylbenzène (ou 1-phénylnonadécane, C₂₅H₄₄).

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux composés de poids moléculaire plus élevé, présentant une chaîne alkyle de plus de dix atomes de carbone. Il s'agit des neuf aromatiques compris entre le n-undécylbenzène (C₁₇H₂₈) et le n-nonadécylbenzène (C₂₅H₄₄), dont la formule topologique est représentée sur la Figure III-9. Bien que la nomenclature au format « n-alkylbenzène » soit plus répandue, ces espèces chimiques peuvent également être nommées sous la forme « 1-phénylalcane ». Par la suite,

cette dernière nomenclature permettra d'abrégier leurs noms en phenylC_n, où *n* désigne le nombre d'atomes de carbone présents dans la chaîne linéaire saturée.

Tableau III-11 – Liste des aromatiques étudiés.

| Nom | Abréviation | CAS | Pureté (%mass) | Provenance |
|--|-----------------------|------------|----------------|------------|
| n-Undécylbenzène (1-Phénylundécane) | phenylC ₁₁ | 6742-54-7 | 99 | Aldrich |
| n-Dodécylbenzène (1-Phényldodécane) | phenylC ₁₂ | 123-01-3 | 99 | Merck |
| n-Tridécylbenzène (1-Phényltridécane) | phenylC ₁₃ | 123-02-4 | 99 | TCI |
| n-Tétradécylbenzène (1-Phényltétradécane) | phenylC ₁₄ | 1459-10-5 | 97 | Fluka |
| n-Pentadécylbenzène (1-Phénylpentadécane) | phenylC ₁₅ | 2131-18-2 | 98 | TCI |
| n-Hexadécylbenzène (1-Phénylhexadécane) | phenylC ₁₆ | 1459-09-2 | 99 | TCI |
| n-Heptadécylbenzène (1-Phénylheptadécane) | phenylC ₁₇ | 14752-75-1 | 97 | Fluka |
| n-Octadécylbenzène (1-Phényloctadécane) | phenylC ₁₈ | 4445-07-2 | 97 | Fluka |
| n-Nonadécylbenzène (1-Phénylnonadécane) | phenylC ₁₉ | 29136-19-4 | 98 | TCI |

La liste complète des alkylbenzènes étudiés est présentée dans le Tableau III-11. Cinq d'entre eux ont déjà fait l'objet de travaux au sein du laboratoire, mais ces recherches se sont limitées à l'étude de leur phase liquide par des mesures de vitesse du son, de masse volumique et de compressibilité (**Daridon et al.** (1998), **Dutour et al.** (2002, 2004)). Par contre, aucune recherche concernant les équilibres liquide – solide de ces alkylbenzènes n'y ont été menées, et la littérature n'offre que très peu de références récentes dans ce domaine. On citera surtout **Flöter et al.** (1996, 1997) qui ont étudié des diagrammes de phases (*P*, *T*) de systèmes binaires contenant du 1-phényldodécane. **Dorset** (2000) propose une étude cristallographique du 1-phényloctadécane et du 1-phénylnonadécane, dont la structure est également évoquée par **Sirota et al.** (2000), mais aucun des deux auteurs ne donne les valeurs

des températures de fusion de ces composés. Plusieurs travaux antérieurs, réalisés pour la plupart dans les années trente et quarante, concernent les températures de fusion à pression atmosphérique pour cette série de n-alkylbenzènes (**Adam** (1923), **Chu et al.** (1986), **Davis et Degering** (1946), **Evans** (1938), **Hetling et Shchekin** (1943), **Jangkamolkulchai et Luks** (1989), **Ju et al.** (1940), **Krafft** (1886), **Krafft et Gottig** (1888), **Laidler et Szayna** (1934), **Larsen et al.** (1942), **Meyer et Meyer** (1983), **Mikeska et al.** (1938), **Petrov et Lapteva** (1938), **Petrov et Chel'tsova** (1942), **Suida et Gemassmer** (1939), **Tilicheev** (1938), **Waterman et al.** (1939), **Wibaut et al.** (1943), **Ziegler et al.** (1934)). Nous verrons par la suite que ces résultats manquent de cohérence entre eux. Aussi, dans ce travail, nous nous proposons d'une part de préciser ces données à pression atmosphérique et, d'autre part, de compléter les banques de données relatives aux mesures de température de fusion sous pression.

Mentionnons ici, comme déjà indiqué dans l'introduction, que nous avons également complété la caractérisation de la masse volumique des composés de cette famille chimique, étude déjà abordée par divers travaux au laboratoire. Notre contribution à ce sujet est présentée en annexe.

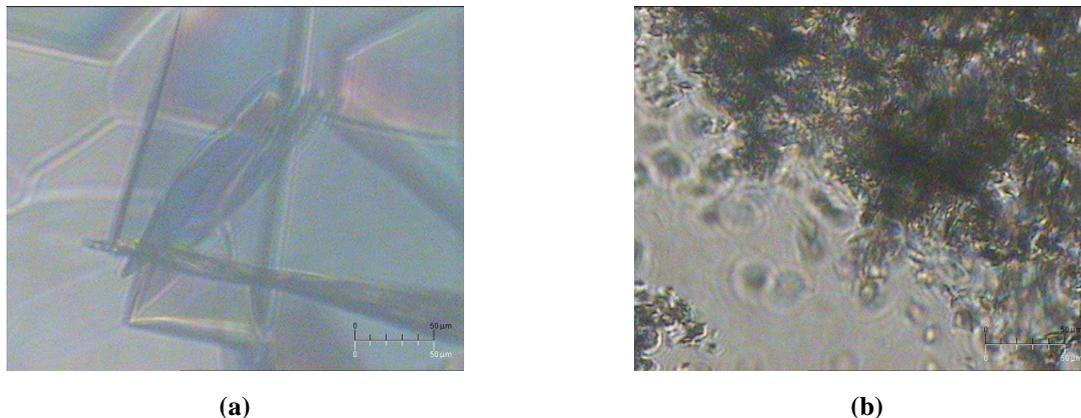


Photo III-2 – Photographies de la cristallisation du 1-phényloctadécane : (a) Phase solide métastable transparente, (b) Phase solide stable opaque.

L'étude des équilibres liquide – solide des n-alkylbenzènes s'est avérée plus délicate que celle des n-alkylcyclohexanes. En effet, si l'on rencontre les mêmes problèmes de retard à la cristallisation, les n-alkylbenzènes présentent presque tous des phases solides métastables, ce qui peut engendrer des erreurs importantes sur la détermination des températures de fusion. Toutefois, comme dans le cas des n-alkylcyclohexanes, les deux phases solides peuvent être discernées facilement grâce au microscope. La Photo III-2 montre la différence d'aspect entre

la phase solide métastable, translucide, et la phase solide stable, plus dense, qui se développe dans le milieu à une vitesse plus réduite.

Tableau III-12 – Température de fusion des n-alkylbenzènes en fonction de la pression.

| phenylC ₁₁ | | phenylC ₁₂ | | phenylC ₁₃ | |
|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) |
| 0,1 | 256,9 | 0,1 | 269,7 | 0,1 | 272,8 |
| 20,6 | 261,4 | 20,2 | 274,4 | 20,1 | 277,3 |
| 40,4 | 265,5 | 40,1 | 279,0 | 40,3 | 281,6 |
| 60,9 | 269,7 | 60,0 | 283,4 | 60,8 | 285,9 |
| 81,0 | 273,7 | 79,9 | 287,8 | 79,9 | 289,8 |
| 99,9 | 277,1 | 100,0 | 292,0 | 100,1 | 293,7 |

| phenylC ₁₄ | | phenylC ₁₅ | | phenylC ₁₆ | |
|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) |
| 0,1 | 289,1 | 0,1 | 285,1 | 0,1 | 299,5 |
| 20,5 | 293,7 | 21,0 | 289,7 | 20,0 | 304,2 |
| 40,0 | 297,8 | 40,1 | 294,1 | 40,3 | 308,6 |
| 60,3 | 302,0 | 59,9 | 298,4 | 59,9 | 312,6 |
| 80,4 | 306,0 | 80,4 | 302,8 | 80,4 | 316,8 |
| 99,7 | 309,7 | 100,2 | 306,7 | 100,7 | 320,9 |

| phenylC ₁₇ | | phenylC ₁₈ | | phenylC ₁₉ | |
|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|--------------------|
| P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) | P (MPa) | T _f (K) |
| 0,1 | 292,8 | 0,1 | 307,9 | 0,1 | 302,6 |
| | | 20,1 | 312,5 | 20,0 | 307,2 |
| | | 50,3 | 319,5 | 40,2 | 311,6 |
| | | 74,9 | 324,5 | 80,2 | 319,7 |
| | | 99,6 | 329,5 | 99,6 | 322,9 |

Les températures d'équilibre entre la phase liquide et la phase solide stable, mesurées par microscopie sous pression, sont présentées dans le Tableau III-12. Pour le 1-phénylheptadécane, seule la température de fusion à pression atmosphérique a été déterminée car un problème technique au niveau du dispositif expérimental nous a contraint à interrompre la manipulation. L'échantillon n'a pu être récupéré, et les mesures n'ont pu être poursuivies.

La comparaison de nos résultats avec les données à pression atmosphérique disponibles dans la littérature est présentée dans le Tableau III-13. Aucune information relative au 1-phénylundécane, au 1-phényltridécane et au 1-phénylpentadécane n'a pu être trouvée. Il est important de remarquer la disparité des températures de fusion annoncées pour certains composés. Par exemple, si l'on prend le cas le plus prononcé, on constate que le 1-phénylhexadécane fond à pression atmosphérique entre 280 et 314 K, soit un écart de plus de 30 K entre les deux valeurs extrêmes. Bien entendu, les déviations calculées sur des résultats aussi éloignés n'ont pas de sens et ne sont données ici qu'à titre indicatif.

Tableau III-13 - Comparaison des températures de fusion T_f à pression atmosphérique avec les données de la littérature T_{ref} : (a) Petrov et Lapteva (1938), (b) Ju et al. (1940), (c) Flöter et al. (1997), (d) Jangkamolkulchai et Luks (1989), (e) Petrov et Chel'tsova (1942), (f) Adam (1923), (g) Wibaut et al. (1943), (h) Krafft et Gottig (1888), (i) Evans (1938), (j) Tilicheev (1938), (k) Ziegler et al. (1934), (l) Suida et Gemassmer (1939), (m) Waterman et al. (1939), (n) Laidler et Szayna (1934), (o) Krafft (1886), (p) Mikeska et al. (1938), (q) Hetling et Shchekin (1943), (r) Davis et Degering (1946), (s) Larsen et al. (1942), (t) Chu et al. (1986), (u) Meyer et Meyer (1983).

| | T_{ref} (K) | $T_f - T_{ref}$ (K) | | T_{ref} (K) | $T_f - T_{ref}$ (K) |
|-----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|---------------------|---------------------|
| phenylC ₁₂ | 266 ^a | -3,7 | phenylC ₁₇ | 311 ^k | 11,5 |
| | 270 ^b | 0,3 | | 302 ^f | -5,9 |
| | 270,6 ^c | 0,9 | | 303 ^l | -4,9 |
| phenylC ₁₄ | 282 ^b | -7,1 | phenylC ₁₈ | 306 ^m | -1,9 |
| | 282,8 ^d | -6,3 | | 308 ^{g, n} | 0,1 |
| | 280,0 ^e | -19,5 | | 309 ^{o-r} | 1,1 |
| phenylC ₁₆ | 295 ^f | -4,5 | | 310 ^s | 2,1 |
| | 298 ^g | -1,5 | phenylC ₁₉ | 298,2 ^t | -4,4 |
| | 300 ^{h, i} | 0,5 | | 302,7 ^u | 0,1 |
| | 314 ^j | 14,5 | | | |

Deux faits peuvent être soulignés pour expliquer ces résultats apparemment aléatoires. Le premier est l'ancienneté de certains travaux. Autrefois, il était fréquent de mesurer les températures de fusion au refroidissement et les effets de surfusion importants, que l'on a déjà signalés, permettent d'expliquer certaines températures de transition trop basses.

A ceci, il vient s'ajouter une deuxième source d'erreur, plus difficile à cerner : la présence de phases solides métastables. Nous avons déjà rencontré ce phénomène à l'occasion de l'étude du n-nonadécylcyclohexane dans le paragraphe traitant des naphthènes. Ici, nous avons affaire à un phénomène équivalent, mais généralisé à tous les n-alkylbenzènes à partir du 1-phényltétradécane jusqu'au 1-phénylnonadécane compris. Seuls les trois premiers composés de la série, du phenylC₁₁ au phenylC₁₃, semblent exempts de phases métastables, du moins dans l'intervalle de pression que nous avons considéré. Les données relatives au 1-phényldodécane sont cohérentes avec notre propre mesure, hormis la valeur de 266 K indiquée par **Petrov et Lapteva** (1938) qui s'explique probablement par un effet de surfusion, ou éventuellement par l'apparition d'une phase transitoire que nous n'avons pas décelée. Si l'on écarte les températures de fusion apparemment aberrantes indiquées par **Tilicheev** (1938) et **Ziegler et al.** (1934), respectivement pour le phenylC₁₆ et le phenylC₁₇, les valeurs des températures données pour les n-alkylbenzènes à partir du phenylC₁₄ peuvent être classées en deux catégories : elles correspondent, de manière plus ou moins précise, soit au point de fusion de la phase stable, soit à celui de la phase métastable. Si l'on prend le cas du 1-phényltétradécane, les deux températures de fusion que nous avons trouvées dans la littérature sont cohérentes entre elles, mais elles correspondent à la disparition de la phase métastable que nous avons mesurée à 282,6 K ; quant à la phase stable, elle disparaît à 289,1 K. Dans le cas du 1-phénylnonadécane, **Meyer et Meyer** (1983) indiquent 302,7 K comme température de fusion, en très bon accord avec notre détermination. **Chu et al.** (1986) indiquent une température de fusion de 298,2 K, correspondant en réalité à la fusion de la phase métastable, que nous avons observée à cette même température. Par ailleurs, **Meyer et Meyer** (1983) indiquent également la présence d'une phase métastable qui disparaît à 298,1 K.

Les cas du 1-phénylhexadécane et du 1-phényloctadécane ne seront pas discutés car les températures de fusion qui leur sont attribuées dans la littérature sont trop étalées et peuvent difficilement être séparées pour faire apparaître clairement les points de fusion des phases stable et métastable.

Pour terminer la comparaison avec les données disponibles dans la littérature, il est intéressant de confronter nos mesures relatives au 1-phényldodécane à celles effectuées sous pression par **Flöter et al.** (1997), qui indiquent une précision de 0,25 K. Le Tableau III-14 présente les températures de référence et les écarts constatés par rapport à nos propres valeurs, interpolées à cette occasion. La déviation absolue moyenne est de 0,04 K, pour un écart maximal de 0,09 K. Ces valeurs sont largement inférieures à la précision de la sonde de température utilisée dans ce travail et permettent encore une fois de confirmer la validité du dispositif expérimental et du protocole de mesure associé.

Tableau III-14 - Comparaison des températures de fusion T_f du 1-phényldodécane, mesurées sous pression (valeurs interpolées), avec les données de la littérature T_{ref} (Flöter et al. (1997)).

| P (MPa) | T_{ref} (K) | $T_f - T_{ref}$ (K) |
|----------------|---------------------------------|---------------------------------------|
| 31,08 | 276,95 | 0,02 |
| 44,23 | 279,95 | -0,05 |
| 58,08 | 282,95 | 0,00 |
| 80,66 | 287,95 | -0,09 |

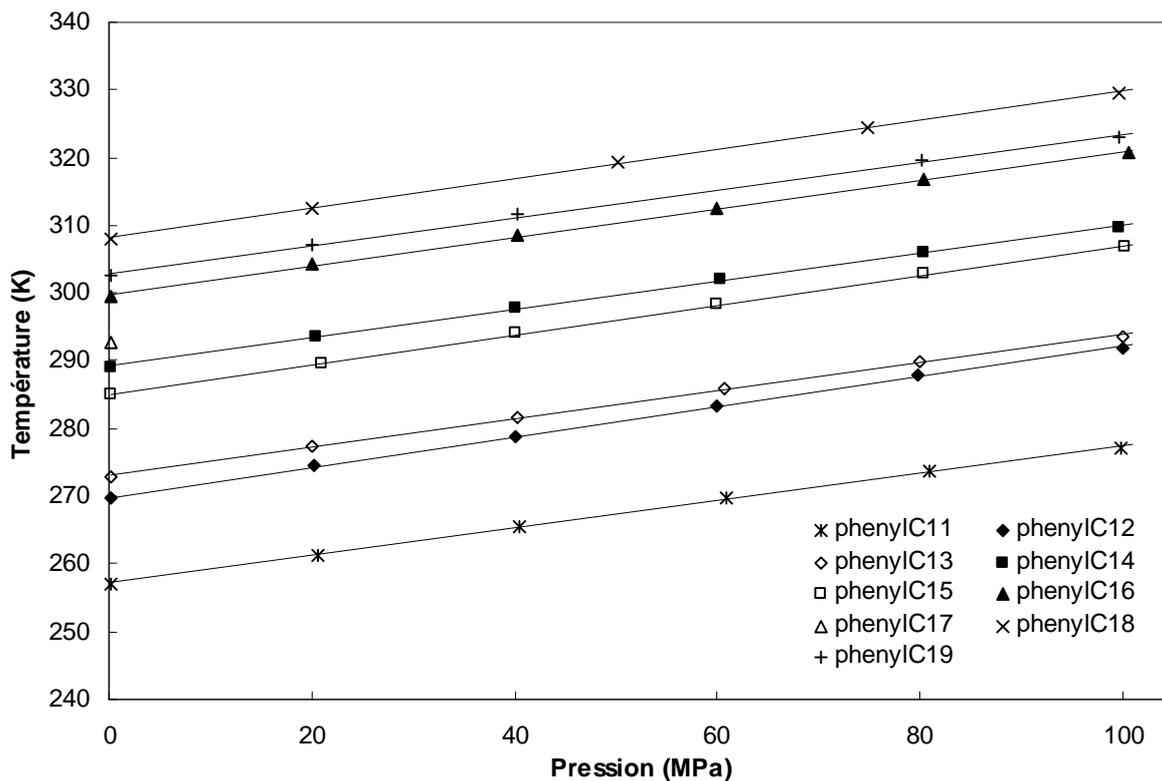


Figure III-10 – Température de fusion des n-alkylbenzènes en fonction de la pression.

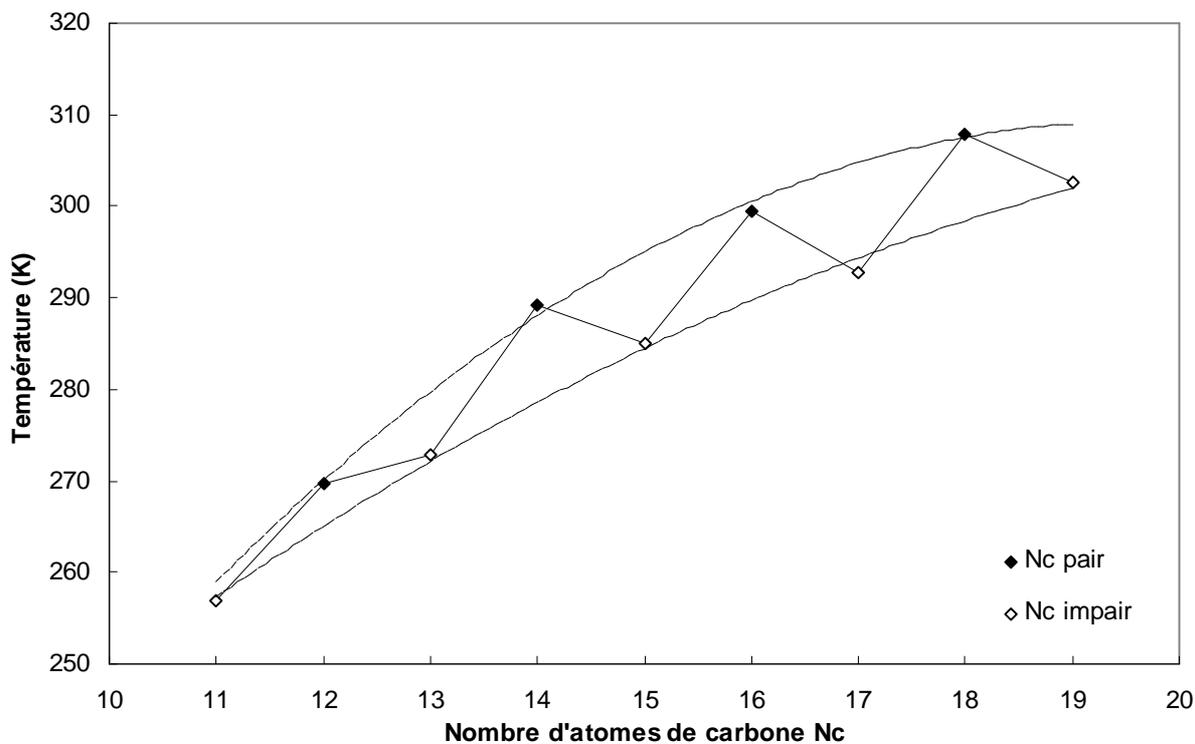


Figure III-11 – Température de fusion des alkylbenzènes à pression atmosphérique en fonction du nombre d'atomes de carbone N_C présents dans la chaîne alkyle.

Sur les courbes représentant pour chaque n-alkylbenzène la variation de la température de fusion en fonction de la pression (Figure III-10), on remarque encore une fois une dépendance de type affine entre ces deux grandeurs. Il est important de noter une particularité de cette famille chimique par rapport aux n-alcane et aux n-alkylcyclohexanes étudiés précédemment. L'ajout d'un groupement CH₂ à un alcane linéaire ou à la chaîne alkyle d'un naphène entraîne une augmentation de la température de fusion du composé. Dans le cas présent, cette règle reste valable jusqu'au 1-phényltétradécane, mais ne s'applique plus au-delà : à partir du 1-phénylpentadécane, les températures de fusion (à pression constante) en fonction du nombre d'atomes de carbone évoluent en dent de scie. Si l'on trace les variations de la température de fusion à pression atmosphérique en fonction du nombre d'atomes de carbone de la chaîne alkyle (Figure III-11), en séparant les composés pairs des composés impairs, on se rend compte que, pour des molécules de même parité, l'allongement de la chaîne alkyle se manifeste par une augmentation de la température de fusion. Cette hausse dépendant fortement de la parité des molécules considérées, on assiste à une inversion de l'ordre « habituel » des courbes de liquidus sur la Figure III-10 à partir du 1-phényltétradécane.

Tableau III-15 - Pente moyenne des courbes de liquidus des alkylbenzènes, en K.MPa⁻¹.

| | Pente moyenne (K.MPa ⁻¹) | | |
|-----------------------|--------------------------------------|---|-------|
| phenylC ₁₁ | 0,202 | ± | 0,004 |
| phenylC ₁₂ | 0,224 | ± | 0,004 |
| phenylC ₁₃ | 0,209 | ± | 0,004 |
| phenylC ₁₄ | 0,207 | ± | 0,004 |
| phenylC ₁₅ | 0,216 | ± | 0,004 |
| phenylC ₁₆ | 0,212 | ± | 0,004 |
| phenylC ₁₈ | 0,217 | ± | 0,004 |
| phenylC ₁₉ | 0,205 | ± | 0,004 |

Les pentes moyennes $\Delta T/\Delta P$ de ces courbes de liquidus ont été calculées en utilisant à nouveau l'équation (III-1), avec les paramètres $P_0 = 0,1$ MPa et $P_{\max} \approx 100$ MPa comme précédemment (Tableau III-15). Toutefois, la variation de la pente moyenne en fonction de la

longueur de la chaîne alkyle, représentée sur la Figure III-12, ne permet pas de dégager de tendance générale. En effet, si les phenylC₁₁, phenylC₁₃ et phenylC₁₅ pour les composés impairs et les phenylC₁₄, phenylC₁₆ et phenylC₁₈ pour les composés pairs laissent présager une augmentation de la pente moyenne avec le nombre d'atomes de carbone, les phenylC₁₂ et phenylC₁₉ ne semblent pas suivre cette règle et ne permettent donc pas de la généraliser. Des structures cristallines différentes pourraient expliquer ce phénomène.

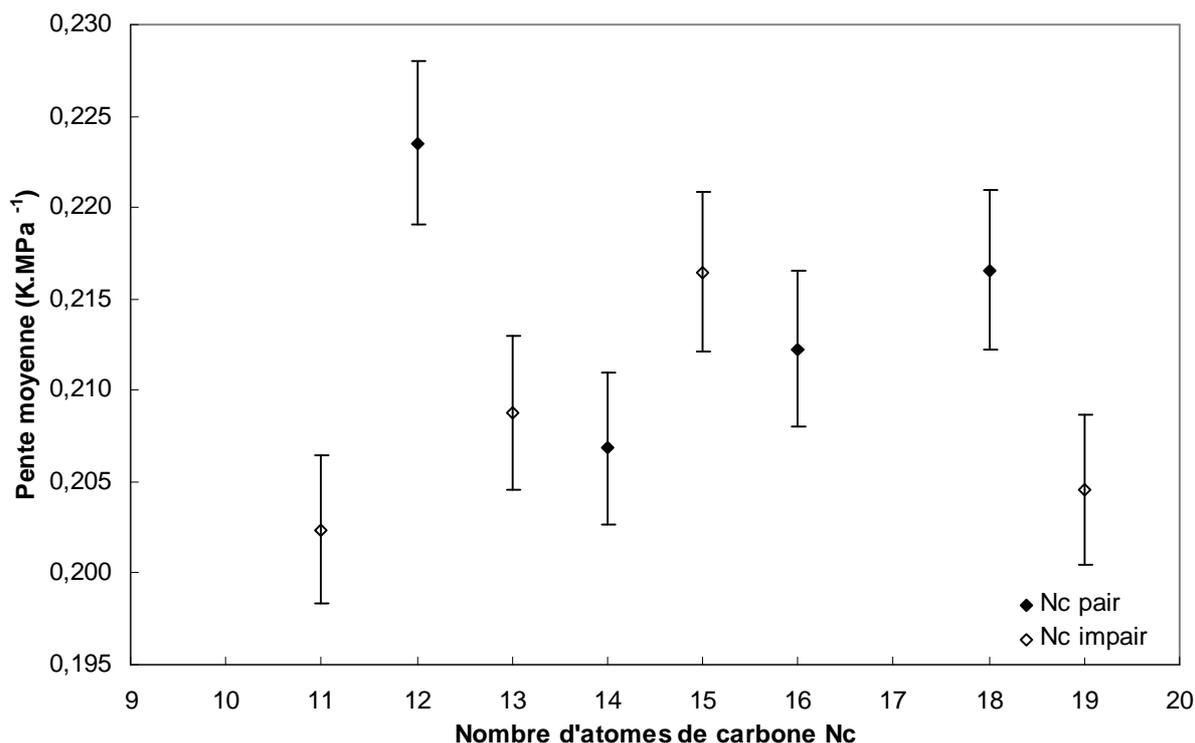


Figure III-12 - Pente moyenne des courbes de liquidus des alkylbenzènes en fonction du nombre d'atomes de carbone N_c présents dans la chaîne alkyle.

III.4. Comparaison des différentes familles chimiques

Nous avons présenté les mesures de température de fusion sous pression pour trois familles chimiques distinctes entrant dans la composition des fluides pétroliers : d'une part, les n-alcanes, principaux responsables de la formation de dépôts solides, et d'autre part, les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes, suspectés de jouer un rôle dans le développement des macrocristaux paraffiniques. Tous les corps purs que nous avons étudiés se sont révélés sujets à la surfusion, ce phénomène étant beaucoup plus marqué pour les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes que pour les n-alcanes. Cette constatation nous conforte dans le choix de travailler en réchauffement pour mesurer les températures d'équilibre liquide – solide. Lors de l'utilisation de données bibliographiques concernant ces deux familles de naphènes et d'aromatiques, pour d'autres corps que ceux étudiés ici, il faudra vérifier que la détermination de la température de fusion a bien été effectuée dans ces mêmes conditions expérimentales pour s'affranchir des erreurs liées à la surfusion.

A ce premier problème, rencontré très fréquemment dans le domaine des équilibres de phase, vient s'ajouter une seconde difficulté : l'apparition de phases solides métastables. Repérée uniquement pour le n-nonadécylcyclohexane en ce qui concerne la série de naphènes que nous avons étudiée, elle est quasi systématique chez les n-alkylbenzènes. Si l'expérimentateur n'a pas connaissance de leur existence, ces phases métastables peuvent le conduire à des erreurs très importantes sur la détermination de température de fusion car leur disparition peut être perçue comme une fusion réelle. Face à ce problème, le dispositif de microscopie sous pression présente un double avantage. D'une part, l'observation visuelle permet de suivre l'évolution du système et de s'assurer que l'apparition de la phase stable a bien eu lieu avant de lancer le protocole de mesure. D'autre part, une pressurisation temporaire de l'échantillon permet une transition plus rapide vers cette phase.

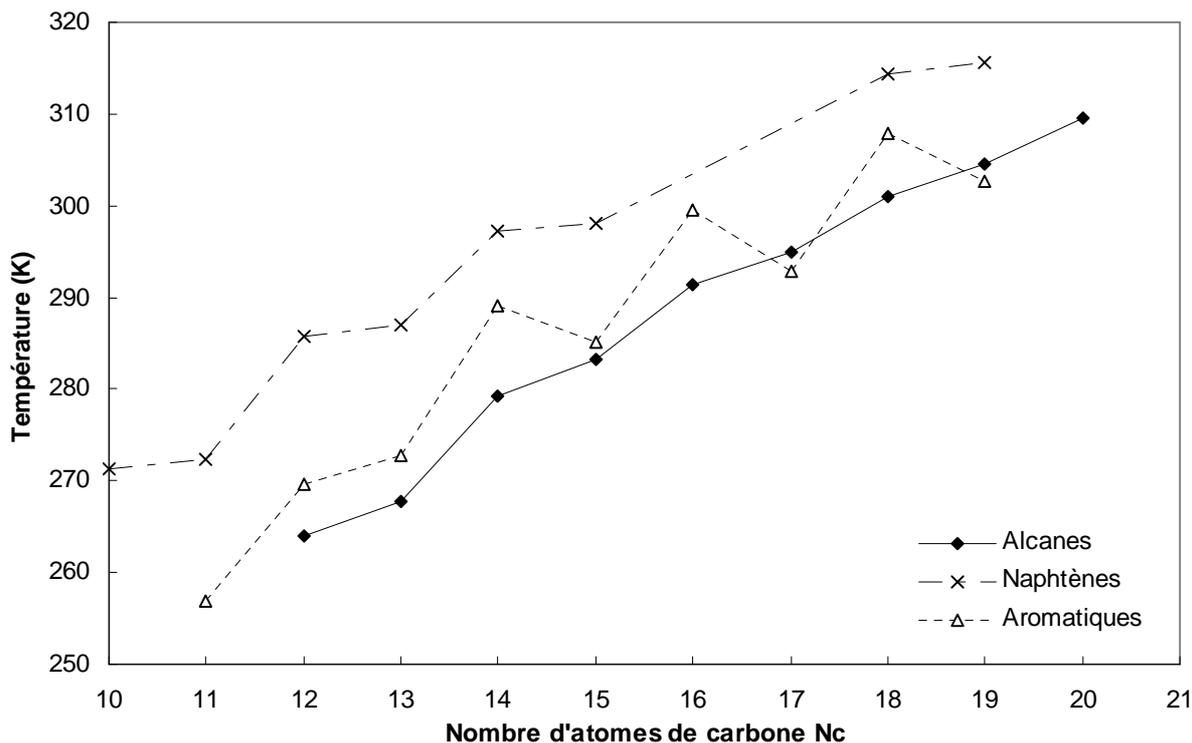


Figure III-13 – Variation de la température de fusion à pression atmosphérique pour les n-alcanes en fonction du nombre d'atomes de carbone, et pour les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans la chaîne alkyle.

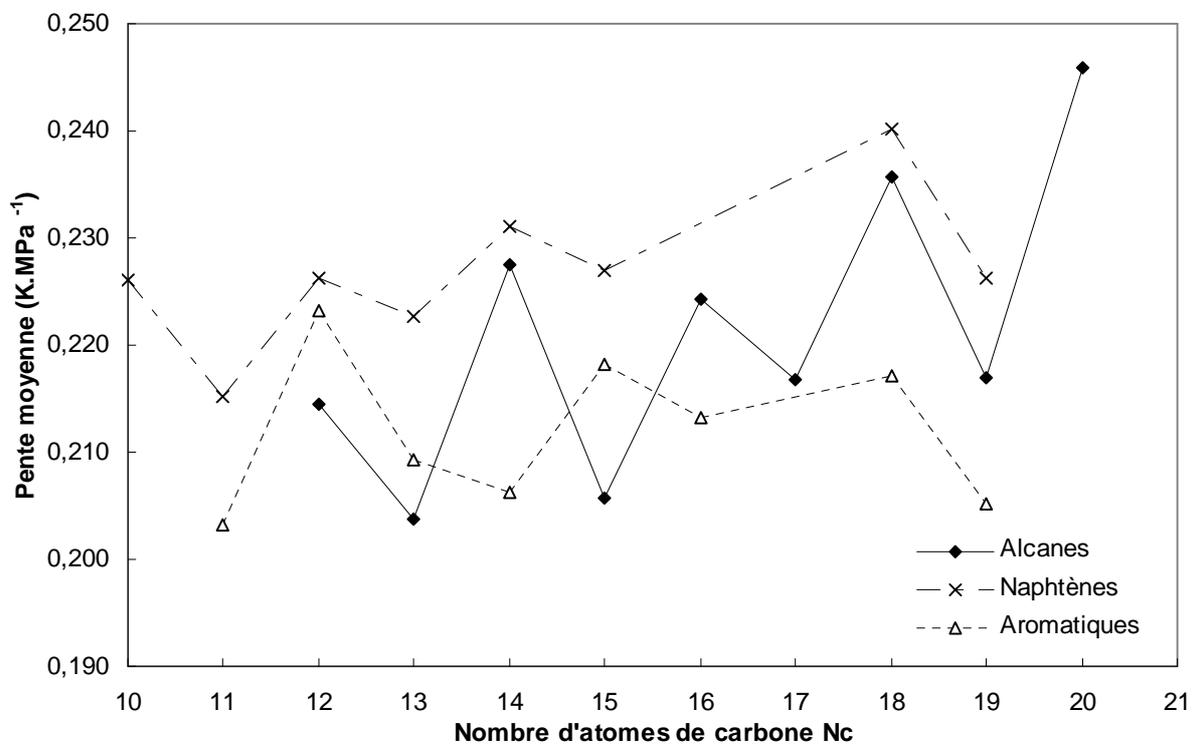


Figure III-14 – Comparaison des pentes moyennes des courbes de liquidus dans le diagramme (T, P) en fonction du nombre d'atomes de carbone présents dans la chaîne alkyle.

La Figure III-13 illustre les variations de la température de fusion à pression atmosphérique pour les trois familles, en fonction du nombre total d'atomes de carbone pour les n-alcanes, et en fonction de la longueur de la chaîne alkyle pour les naphènes et les aromatiques. Elle met en évidence la différence des effets de parité que l'on retrouve d'une famille à l'autre. Très faibles dans le cas des n-paraffines, dont les températures de fusion suivent une progression presque régulière, ils s'accroissent chez les naphènes et sont encore plus marqués dans le cas des aromatiques pour lesquels la courbe est en dent de scie. L'allongement de la chaîne alkyle d'un composé hydrocarboné n'implique donc pas forcément une élévation de la température de fusion, ce qui va à l'encontre d'un a priori commun.

Enfin, la Figure III-14 représente les pentes moyennes $\Delta T/\Delta P$ calculées pour tous les composés de chaque famille à partir des courbes de liquidus dans le diagramme (T, P) . Malheureusement, étant donné les fortes incertitudes mises en jeu (non représentées pour ne pas surcharger le graphique), il est inutile d'essayer de dégager des tendances générales propres à chaque famille. On peut toutefois noter une faible variation de la pente (environ 10%) avec la longueur de chaîne ainsi qu'avec la nature de la famille chimique. Il est donc possible, lorsqu'une grande précision ne s'avère pas indispensable, de considérer une pente moyenne de valeur $(0,22 \pm 0,02) \text{ K.MPa}^{-1}$ pour l'ensemble des composés étudiés.

Chapitre IV

Mesure sous haute pression de la température de fusion finissante de systèmes synthétiques

Dans le chapitre précédent, nous avons utilisé le dispositif de microscopie sous pression pour étudier la température de fusion de divers corps purs. Dans ce chapitre, nous présentons les résultats obtenus lorsque l'on mélange ces composés entre eux, ce qui étend notre étude au comportement de phase de systèmes plus complexes. Les cristaux formés dans de tels systèmes ne fondent que rarement à température constante, mais plutôt de manière progressive au fur et à mesure que la température augmente. Aussi adopterons-nous à nouveau le terme de « température de fusion finissante » (T_{ff}) pour désigner la température de disparition du dernier cristal. Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre présentant le dispositif expérimental, l'observation au microscope de tels systèmes est facilitée par le remplacement progressif de la phase solide par la phase liquide, garantissant des mesures de T_{ff} particulièrement précises.

Nous présenterons d'abord l'étude réalisée sur trois mélanges binaires. Les deux premiers sont constitués uniquement d'alcane linéaires ; il s'agit des systèmes {n-tétradécane + n-hexadécane} et {n-tétradécane + n-pentadécane}, dont les diagrammes de phase à pression atmosphérique sont disponibles dans la littérature. Nous avons complété ces données par nos propres mesures de température de fusion finissante sous pression et nous avons étudié l'influence de la pressurisation sur les courbes de liquidus dans le diagramme (T, x).

Le troisième système binaire étudié est le mélange d'un alcane linéaire, le n-tétradécane, avec un naphène, le n-dodécylcyclohexane. Nous nous sommes limités à l'obtention expérimentale de son diagramme de phase à pression atmosphérique.

Ensuite, nous présenterons l'étude relative à l'influence du nombre de constituants sur la température de fusion finissante d'un mélange. Dans ce but, nous avons mesuré les T_{ff} sous pression de plusieurs distributions continues de n-alcane en proportions équimassiques, comportant un nombre variable de composés.

Enfin, ce chapitre se termine par l'étude des températures de fusion finissante d'une cire industrielle composée de nombreux n-alcanes de haut poids moléculaire et dissoute dans un solvant.

Pour chacun de ces systèmes, nous avons proposé une modélisation des températures de fusion finissante en fonction de la pression, à partir de modèles existants dans la littérature, que nous avons adapté pour tenir compte des différentes structures cristallines qui apparaissent.

IV.1. Etude de systèmes binaires

Les systèmes binaires composés de mélanges de n-alcanes ont fait l'objet de nombreuses études à pression atmosphérique (**Achour-Boudjema et al.** (1996), **Espeau et al.** (1998), **Nouar et al.** (1998), **Provost et al.** (1998), **Rakotosaona et al.** (2004), **Stolk et al.** (1997)). Certains auteurs ont même publié de véritables recueils de diagrammes de phase à pression atmosphérique, comme **Achour et al.** (1998), ou **Metivaud et al.** (1999).

Par contre, on ne trouve que peu de diagrammes sous haute pression concernant les mélanges binaires composés uniquement de n-alcanes (**Morawski et al.** (2005)). Les données d'équilibre liquide – solide de systèmes mixtes composés d'un alcane linéaire associé à un aromatique ou à un naphène semblent plus nombreux, mais il s'agit dans tous les cas de systèmes fortement dissymétriques (**Domańska** (1987), **Domańska et Morawski** (2004), **Flöter et al.** (1997), **Tanaka et Kawakami** (1996)).

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de trois systèmes binaires, les deux premiers concernant des mélanges de n-alcanes. Comme nous l'avons indiqué dans le chapitre précédent, les n-paraffines que nous avons étudiées présentent, à l'état solide, des structures cristallines différentes en fonction du nombre d'atomes de carbone, pair ou impair, dont ils disposent : les composés pairs ont une structure triclinique alors que les composés impairs sont de type rotatoire. Les diagrammes de phase de systèmes binaires obtenus par l'association de deux n-paraffines dépendront donc fortement de la parité des composés mis en jeu.

Les systèmes binaires formés de deux n-alcanes impairs présentent relativement peu d'intérêt lorsque l'on s'intéresse aux phases solides de haute température. En effet, chaque

composé pur cristallise en phase désordonnée rotatoire, et le diagramme de phase fait apparaître un fuseau correspondant à la formation d'une solution solide en toute proportion.

En revanche, les systèmes binaires comportant au moins un n-alcane pair dont la phase solide de haute température est triclinique donnent naissance à des diagrammes de phase avec eutectique, ce qui présente un intérêt supplémentaire pour la modélisation. Si l'on a affaire à un système à deux n-alcane pairs, un péritectique vient s'y ajouter et, bien que les deux composés purs cristallisent en une phase triclinique identique, une solution solide de type rotatoire apparaît dans le diagramme de phase du binaire pour une gamme plus ou moins large de composition. Ce phénomène est dû à une augmentation du désordre dans le mélange, conduisant à une stabilité plus grande de la phase désordonnée.

De ce fait, nous avons choisi des systèmes binaires comportant un n-alcane pair. Ainsi, nous avons étudié les températures de fusion finissante sous pression du mélange pair – pair {n-tétradécane + n-hexadécane} et du mélange pair – impair {n-tétradécane + n-pentadécane} (Milhet et al. (2005)). Le problème relatif à la formation de phases métastables rencontré dans le chapitre précédent, qui se manifestait exclusivement dans le cas d'aromatiques ou de naphthènes, s'est à nouveau posé ici pour certaines compositions, et nous montrons dans ce chapitre que l'étude des températures de fusion finissante sous pression permet de différencier, voire d'identifier, la nature des phases solides en présence. Nous avons également étudié l'influence de la pression sur les courbes de liquidus dans le diagramme (T, x) et plus particulièrement sur la position des points eutectique et péritectique.

Un troisième système binaire a été étudié, constitué d'un n-alcane, le n-tétradécane, et d'un naphthène, le n-dodécylcyclohexane. Nous n'avons trouvé aucune mention de ce style de mélange dans la littérature et c'est pour cela qu'il nous est apparu intéressant d'observer de quelle manière ces deux composés interagissaient entre eux. Nous nous sommes limités ici à l'étude du diagramme de phase à pression atmosphérique.

Tableau IV-1 - Liste des composés utilisés pour l'étude des systèmes binaires.

| Nom | CAS | Pureté (%mass) | Provenance |
|----------------------|-----------|----------------|------------|
| n-Tétradécane | 629-59-4 | 99 | Fluka |
| n-Pentadécane | 629-62-9 | 98 | Fluka |
| n-Hexadécane | 544-76-3 | 99,8 | Fluka |
| n-Dodécylcyclohexane | 1795-17-1 | 99 | Interchim |

Le Tableau IV-1 de la page précédente fournit le nom, le numéro CAS, la pureté et la provenance de chacun des produits utilisés pour cette étude de systèmes binaires.

IV.1.1. Etude du système {n-tétradécane + n-hexadécane}

Le premier système étudié est le binaire {n-tétradécane + n-hexadécane}, soit {n-C₁₄ + n-C₁₆}. Il s'agit d'un mélange constitué de deux n-alcanes à nombre pair d'atomes de carbone. Comme nous l'avons déjà mentionné, ces composés cristallisent tous deux en une phase triclinique lorsqu'ils sont à l'état pur. Pourtant, ils peuvent donner naissance à une phase cristalline rotatoire stable lorsqu'ils sont mis en présence dans certaines proportions.

Les températures de fusion finissante que nous avons mesurées sont présentées dans le Tableau IV-2. Ces valeurs correspondent à la température de disparition de la dernière particule solide stable, quelle que soit sa structure cristalline (triclinique ou rotatoire), et permettent de dresser la courbe de liquidus (en trait plein) sur la Figure IV-1. La nature cristalline des différentes phases solides susceptibles d'apparaître y est également indiquée.

Tableau IV-2 – Température de fusion finissante du système {n-C₁₄ + n-C₁₆} en fonction de la fraction molaire en n-C₁₆ pour différentes pressions.

| x _{C16} | P (MPa) | | | | | |
|------------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,1 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| 0,000 | 279,2 | 284,2 | 289,1 | 293,8 | 297,9 | 301,7 |
| 0,050 | 278,1 | 282,9 | 287,5 | 291,8 | 296,3 | 300,4 |
| 0,100 | 277,5 | 282,2 | 286,7 | 291,2 | 295,4 | 299,5 |
| 0,150 | 276,7 | 281,5 | 285,8 | 290,1 | 294,1 | 298,5 |
| 0,175 | 276,2 | 280,3 | 284,4 | 288,2 | 291,9 | 295,6 |
| 0,200 | 276,5 | 280,7 | 284,7 | 288,5 | 292,3 | 295,9 |
| 0,250 | 277,0 | 281,3 | 285,4 | 289,3 | 292,9 | 296,5 |
| 0,400 | 279,5 | 284,2 | 288,1 | 292,0 | 295,8 | 299,3 |
| 0,500 | 283,2 | 288,0 | 292,0 | 296,7 | 300,9 | 305,1 |
| 0,600 | 285,1 | 289,8 | 294,1 | 299,1 | 303,7 | 307,4 |
| 0,750 | 288,3 | 293,0 | 297,4 | 301,8 | 306,3 | 310,6 |
| 0,830 | 288,9 | 293,6 | 298,2 | 302,9 | 307,2 | 311,4 |
| 0,900 | 290,3 | 295,1 | 299,6 | 304,1 | 308,4 | 312,7 |
| 1,000 | 291,5 | 296,0 | 300,4 | 304,8 | 309,7 | 313,5 |

Le comportement de phase du système binaire {n-tétradécane + n-hexadécane} a déjà été étudié à pression atmosphérique par **Rajabalee** (1998) par une technique calorimétrique (DSC). Ce travail a ensuite été présenté par **Metivaud et al.** (1999) dans une publication exposant les diagrammes de phase de plusieurs couples de n-alcane. Nous avons constaté des divergences importantes entre leurs résultats et nos propres relevés dans certaines zones du diagramme. Les températures de liquidus mesurées par Rajabalee sont également indiquées sur la Figure IV-1, qui met en évidence le décalage entre ses données et nos mesures de T_{ff} . On peut remarquer l'existence d'un écart systématique entre les deux jeux de valeurs, révélé à chaque extrémité du diagramme de phase. En effet, les températures de fusion du n-tétradécane et du n-hexadécane purs annoncées par Rajabalee sont inférieures d'environ 0,9 K par rapport à nos mesures. Cependant, malgré la prise en compte de cet écart systématique, les deux séries de T_{ff} ne concordent toujours pas. D'une part, on constate une différence de près de 2,5 K sur toute la gamme de compositions comprises entre 50% et 80% de n-hexadécane ; d'autre part, la composition eutectique, annoncée par Rajabalee aux alentours de 10% de n-C₁₆, est de l'ordre de 17,5% sur notre diagramme, ce qui se traduit par un écart de 2,3 K entre les deux températures de liquidus pour 10% de n-C₁₆.

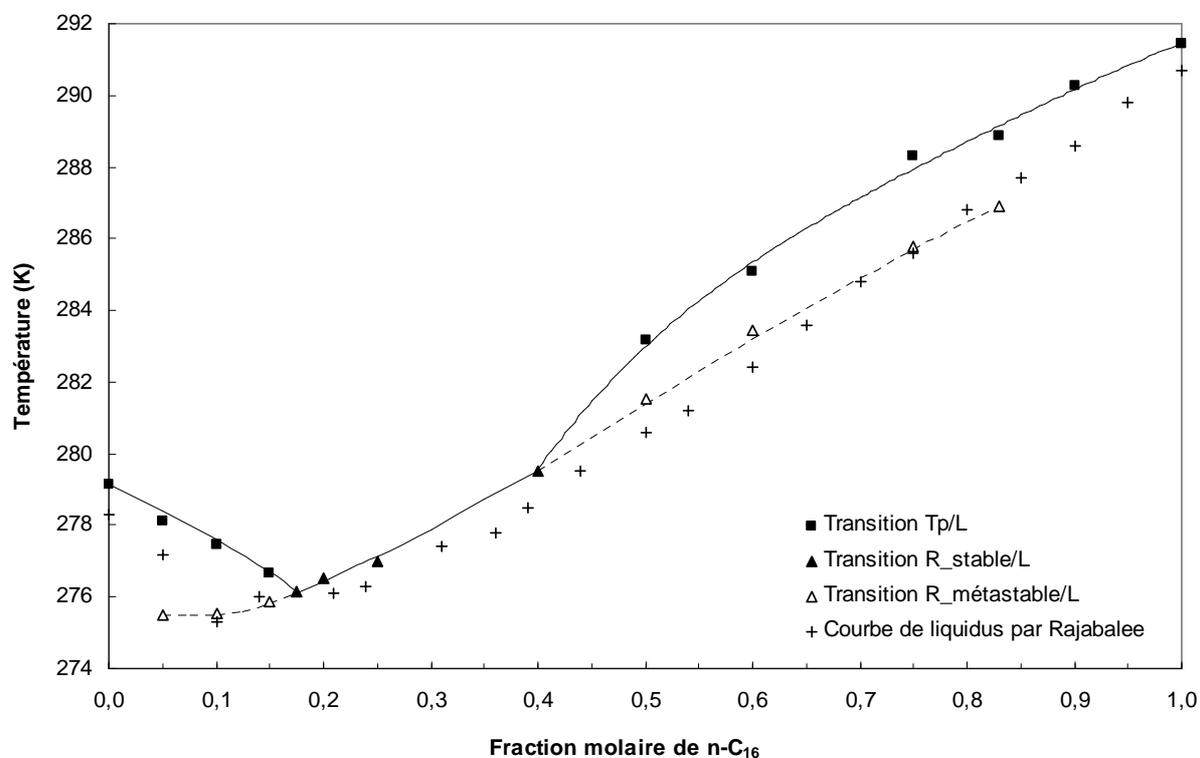


Figure IV-1 – Température de fusion finissante du système {n-C₁₄ + n-C₁₆} à pression atmosphérique en fonction de la fraction molaire en n-C₁₆. Comparaison avec les données de Rajabalee (1998).

L'explication de cette forte discordance réside dans l'apparition d'une phase rotatoire métastable à gauche de l'eutectique et à droite du péritectique, dans le prolongement de la ligne de fusion de la phase rotatoire stable. En effet, pour les compositions comprises entre 5% et 83% de n-hexadécane, la cristallisation du système se fait initialement en phase rotatoire. Comme le montre la Photo IV-1(a), cette phase possède un aspect translucide caractéristique. Si la composition en n-C₁₆ est comprise entre les compositions eutectique et péritectique, cette phase est stable. En revanche, pour des compositions hypoeutectiques (inférieures à la composition eutectique) et hyperpéritectiques (supérieures à la composition péritectique), elle est instable et les cristaux finissent par se réarranger en une structure cristalline identique à celle du n-tétradécane et du n-hexadécane purs, i.e. triclinique. La Photo IV-1(b) met en évidence l'aspect opaque de cette phase triclinique, ce qui permet de la différencier aisément par méthode microscopique de la phase solide précédente.

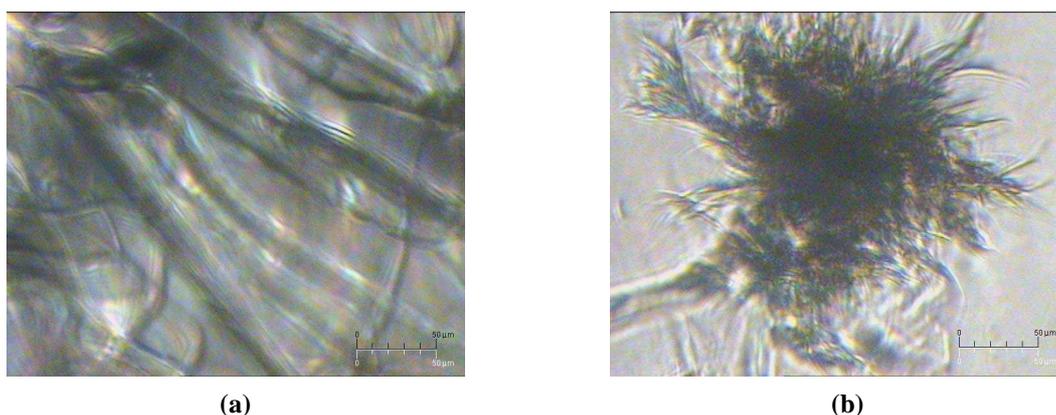


Photo IV-1 – Différence d'aspect entre une phase rotatoire translucide (a) et une phase triclinique opaque (b).

L'apparition de la première phase métastable est susceptible d'entraîner des erreurs importantes lors des mesures de T_{ff} si aucune précaution n'est prise pour vérifier la structure cristalline de la phase solide en fusion. Nous avons déjà mentionné cette source d'erreur dans le chapitre précédent, à propos du n-nonadécylcyclohexane et de la plupart des n-alkylbenzènes. Bien que pour les n-alcane purs il n'y ait pas de phase métastable lors de leur cristallisation, il n'en est pas de même pour les systèmes constitués de leur mélange. Si l'expérimentateur augmente la température de l'échantillon juste après la cristallisation, la phase solide métastable fond avant que la phase triclinique stable n'ait le temps de se former, générant ainsi un point de fusion erroné qui ne correspond pas à la T_{ff} réelle du système. Le phénomène peut également se produire lors d'une mesure par DSC, car une trempe brutale de

l'échantillon dans un environnement très froid, comme cela a été fait dans les travaux de **Rajabalee** (1998), risque de figer le système dans un état métastable vitrifié. Or les fortes rampes de température imposées lors du réchauffement par DSC, de l'ordre de $2 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, ne permettent pas la transformation de la phase métastable en un solide stable.

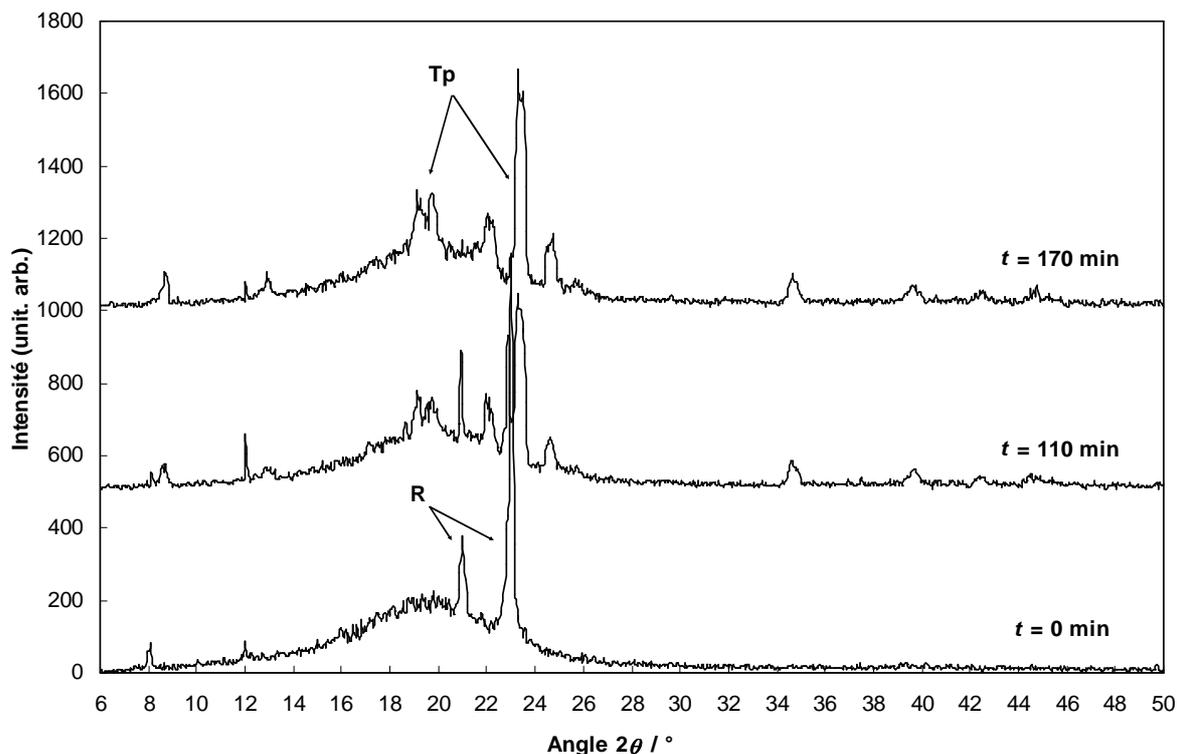


Figure IV-2 – Lente évolution de la phase rotatoire métastable vers la phase triclinique stable, observée pour le système {17% n-C₁₄ + 83% n-C₁₆} à 285 K. Pour cette composition, il faut environ trois heures pour que la phase métastable disparaisse entièrement.

Le risque de mesurer la température de fusion d'une phase solide métastable est particulièrement élevé à pression atmosphérique, car les cinétiques de conversion métastable → stable sont très lentes. Pour s'en persuader, il suffit d'estimer la vitesse de transformation entre les deux phases solides en observant le cristallogramme de la Figure IV-2. Il a été réalisé en partenariat avec le laboratoire CICECO de l'université d'Aveiro (Portugal) dans le but d'identifier avec certitude la nature cristalline des phases en présence. Dans cet exemple, le système est constitué de 17% de n-tétradécane et de 83% de n-hexadécane (en pourcentage molaire) et a été porté à une température de 285 K, inférieure de 4 K à la température de liquidus que nous avons mesurée. La structure cristalline stable devrait donc être de type triclinique d'après le diagramme de phase présenté sur la Figure IV-1. Pourtant, la première phase solide qui apparaît a une structure rotatoire, caractérisée par les deux pics observés pour

les angles de diffraction $2\theta = 21^\circ$ et 23° . Le système étant ensuite maintenu dans les mêmes conditions expérimentales, on observe une lente transformation de la phase solide rotatoire vers une structure triclinique, qui s'achève au bout d'environ trois heures.

Tableau IV-3 – Température de fusion de la phase rotatoire métastable observée pour le système {n-C₁₄ + n-C₁₆} en fonction de la fraction molaire en n-C₁₆ pour différentes pressions.

| $x_{C_{16}}$ | P (MPa) | | | | | |
|--------------|---------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,1 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| 0,050 | 275,5 | 279,8 | 284,0 | 288,2 | -- | -- |
| 0,100 | 275,6 | 279,8 | 284,0 | 287,9 | -- | -- |
| 0,150 | 275,9 | 280,1 | 284,1 | 288,0 | 291,8 | 295,3 |
| 0,500 | 281,3 | 285,6 | 289,7 | 293,5 | 297,3 | 301,0 |
| 0,600 | 283,5 | 287,9 | 292,1 | 296,0 | 299,9 | 303,4 |
| 0,750 | 285,8 | 290,0 | 294,5 | 298,5 | -- | -- |
| 0,830 | 286,9 | 291,3 | 295,4 | -- | -- | -- |

Ainsi, la cinétique de conversion entre la phase rotatoire métastable et la phase triclinique stable est très lente, bien que le système soit relativement riche en n-C₁₆. La durée de la transformation augmente ensuite au fur et à mesure que l'on se rapproche du point péritectique. Une remarque similaire peut être faite pour la partie hypoeutectique du diagramme de phase. La durée de conversion peut être réduite à quelques secondes grâce au dispositif expérimental développé au cours de ce travail, car il permet d'augmenter momentanément la pression du système pour favoriser la nucléation de la phase stable. De plus, l'observation directe de l'échantillon au microscope assure l'expérimentateur de la nature cristalline de la phase solide en présence.

Toutefois, cette lente cinétique de transformation peut être mise à profit pour mesurer les températures de fusion finissante de la phase métastable, comme dans le chapitre précédent. Les résultats que nous avons obtenus figurent dans le Tableau IV-3. Il faut noter que pour des compositions trop riches en l'un des composés (n-C₁₄ ou n-C₁₆), la température de fusion de la phase métastable ne peut être mesurée, soit parce qu'elle n'apparaît pas, soit parce qu'elle est remplacée trop rapidement par la phase triclinique stable. Ce dernier point explique également le manque de données pour les hautes pressions qui, comme nous l'avons déjà mentionné, favorisent la nucléation de la phase triclinique.

Les températures de fusion à pression atmosphérique mesurées pour la phase rotatoire métastable sont reportées sur la Figure IV-1. On peut remarquer cette fois un bon accord entre ces valeurs et les températures de liquidus données par **Rajabalee** (1998). Il semblerait donc que de nombreuses températures de fusion finissante indiquées par cet auteur correspondent en réalité à la ligne de fusion métastable.

Afin de confirmer cette assertion, nos recherches bibliographiques nous ont conduit à considérer les travaux réalisés par **Parczewska** (1998). L'auteur a mesuré les températures de fusion finissante à pression atmosphérique du système binaire {n-tétradécane + n-hexadécane} par une méthode cinétique présentée par **Plesnar et al.** (1988), puis par une méthode dilatométrique (**Parczewska** (2000)). Les données obtenues par ces deux méthodes sont cohérentes entre elles, mais Parczewska déplore son incapacité à relier les différentes courbes de fusion des phases rotatoire et triclinique en raison de durées de conversion trop longues entre les phases stables et métastables, ces durées pouvant atteindre parfois plus de vingt heures. Ses résultats sont représentés sur le diagramme de phase que nous avons obtenus (Figure IV-3) et se révèlent être en bon accord avec nos propres mesures de température de fusion finissante.

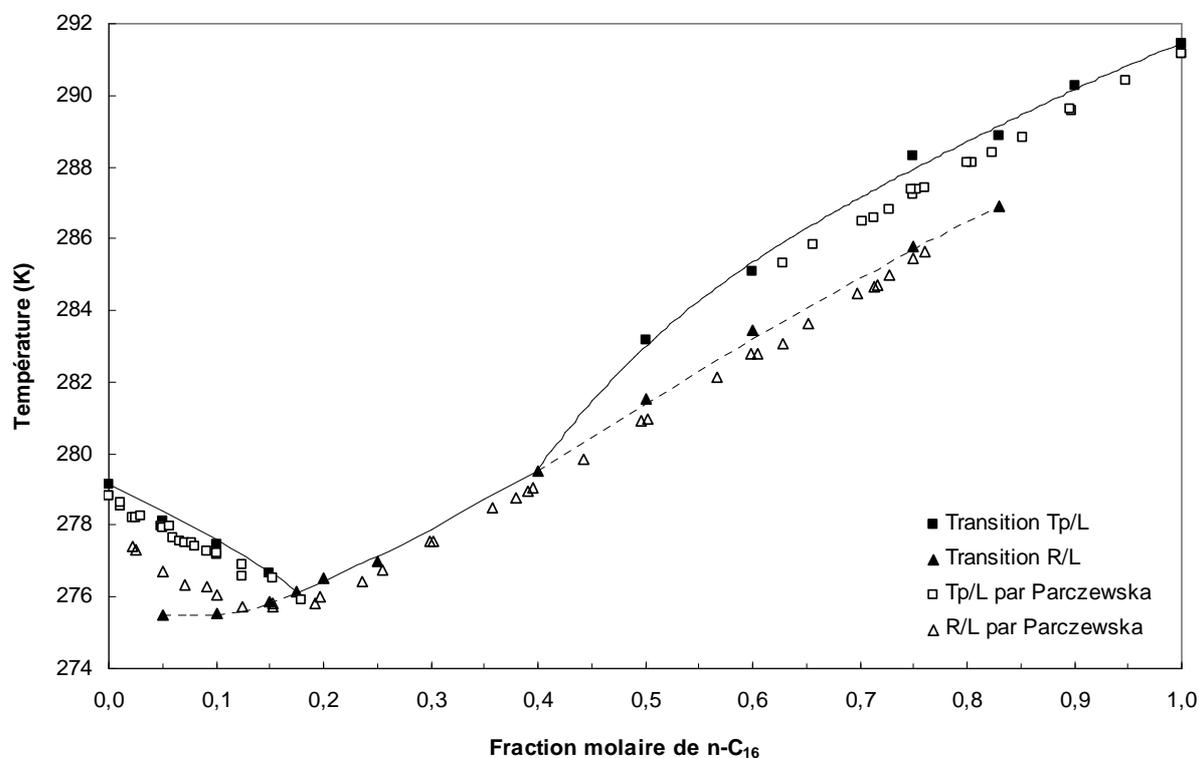


Figure IV-3 – Température de fusion finissante du système {n-C₁₄ + n-C₁₆} à pression atmosphérique en fonction de la fraction molaire en n-C₁₆. Comparaison avec les données de Parczewska (1998).

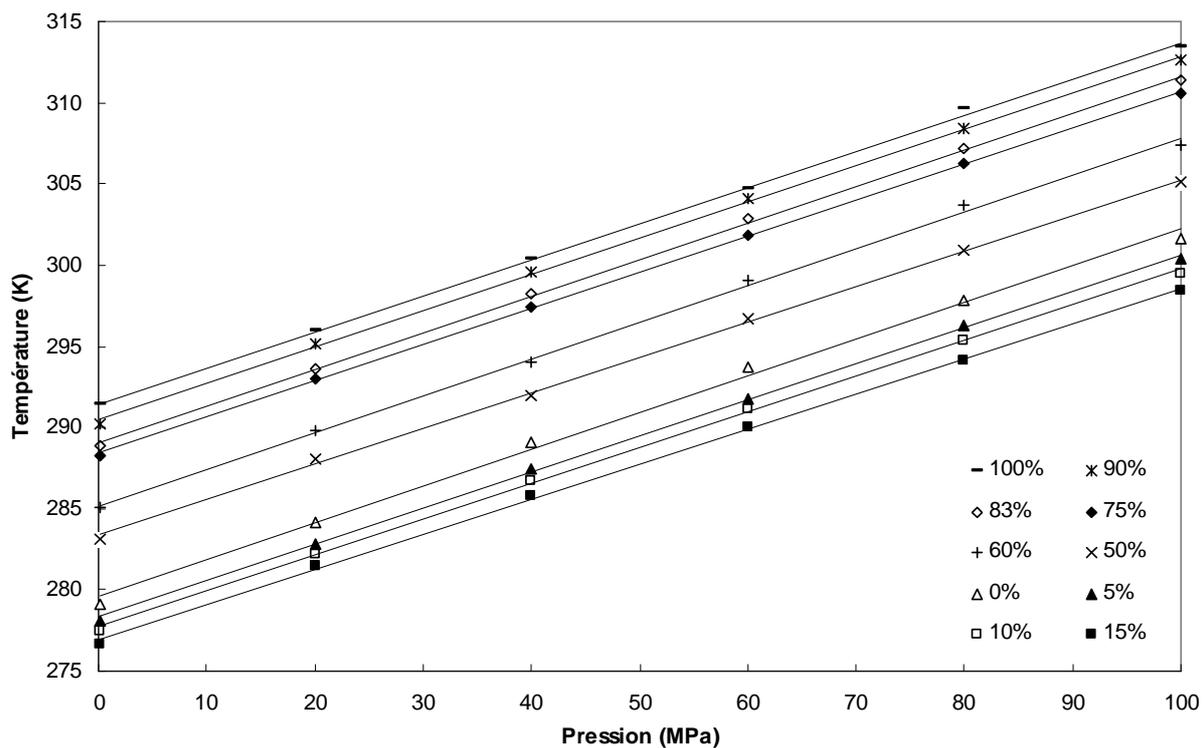


Figure IV-4 – Evolution de la température de fusion finissante de la phase triclinique du système $\{n-C_{14} + n-C_{16}\}$ en fonction de la pression pour différentes compositions en $n-C_{16}$.

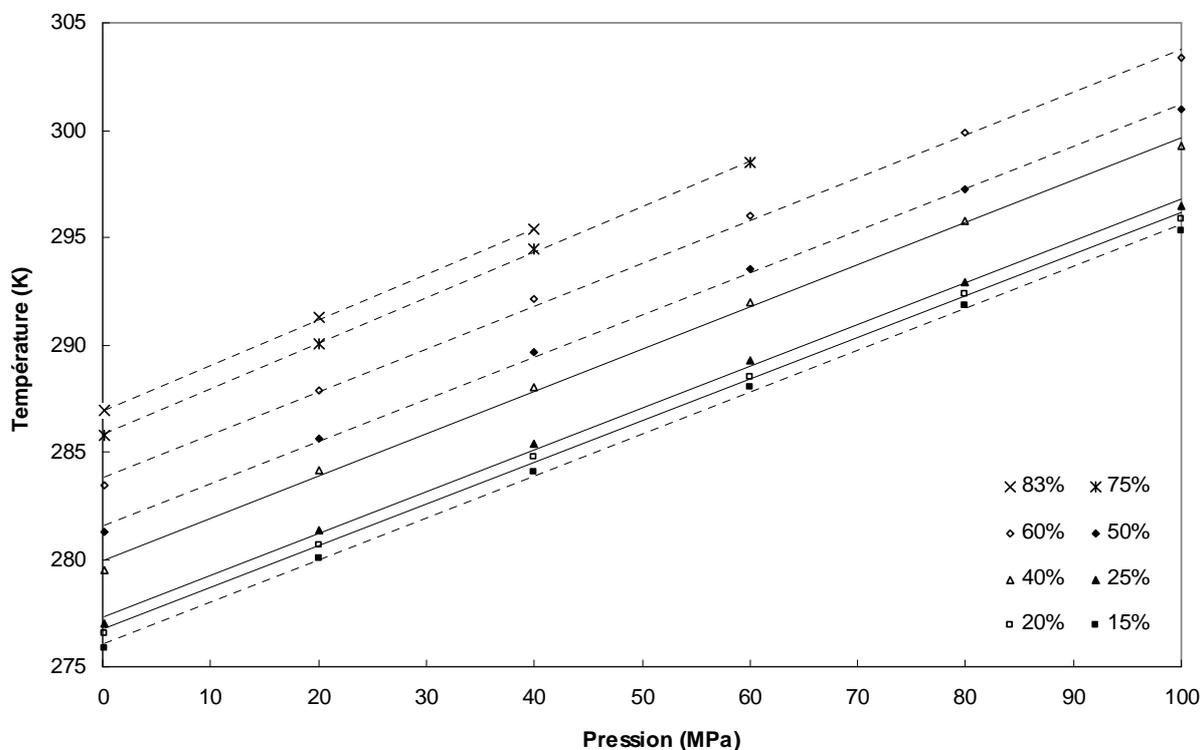


Figure IV-5 – Evolution de la température de fusion finissante de la phase rotatoire du système $\{n-C_{14} + n-C_{16}\}$ en fonction de la pression pour différentes compositions en $n-C_{16}$. Les phases rotatoires métastables sont indiquées en traits pointillés.

La Figure IV-4 illustre le comportement de la phase triclinique lors d'une augmentation de pression. Comme dans le cas des corps purs, les courbes obtenues dans le diagramme (T, P) ont une allure quasiment linéaire sur l'intervalle d'étude 0,1 – 100 MPa. On aboutit à la même conclusion en ce qui concerne l'effet de la pression sur les T_{ff} correspondant aux phases rotatoires (Figure IV-5). Il est intéressant de noter que cette propriété reste vraie dans le cas de phases métastables.

Tableau IV-4 – Pente moyenne $\Delta T/\Delta P$ (K.MPa⁻¹) des courbes de liquidus représentées dans le diagramme (T, P) , calculée pour chaque phase solide en fonction de la composition du système {n-C₁₄ + n-C₁₆}.

| x_{C16} | Phase triclinique | | | Phase rotatoire | | |
|----------------|-------------------|---|-------|-----------------|---|-------|
| 0,00 | 0,225 | ± | 0,005 | | | |
| 0,05 | 0,223 | ± | 0,004 | | | |
| 0,10 | 0,221 | ± | 0,004 | | | |
| 0,15 | 0,218 | ± | 0,004 | 0,195 | ± | 0,004 |
| 0,18 | | | | 0,195 | ± | 0,004 |
| 0,20 | | | | 0,194 | ± | 0,004 |
| 0,25 | | | | 0,195 | ± | 0,004 |
| 0,40 | | | | 0,198 | ± | 0,004 |
| 0,50 | 0,220 | ± | 0,004 | 0,197 | ± | 0,004 |
| 0,60 | 0,223 | ± | 0,004 | 0,200 | ± | 0,004 |
| 0,75 | 0,223 | ± | 0,004 | | | |
| 0,83 | 0,225 | ± | 0,005 | | | |
| 0,90 | 0,224 | ± | 0,004 | | | |
| 1,00 | 0,220 | ± | 0,004 | | | |
| Moyenne | 0,222 | ± | 0,004 | 0,196 | ± | 0,004 |

Nous avons déjà mentionné dans le chapitre précédent que les pentes des courbes de liquidus tracées dans un diagramme (T, P) dépendent de la nature de la structure cristalline du n-alcane pur en cours de fusion. C'est également le cas pour un système binaire. Les pentes moyennes sont toujours calculées à l'aide de l'équation (III-1) avec P_{max} égal à 100 MPa et P_0 correspondant à la pression atmosphérique. Rappelons que ces valeurs ont été choisies afin de minimiser l'incertitude sur les pentes calculées. L'utilisation de cette relation ne pose

aucun problème pour les courbes de liquidus des phases stables, tricliniques ou rotatoires, car les températures de fusion finissante sont disponibles jusqu'à la pression maximale de 100 MPa. En revanche, le calcul des pentes relatives aux phases rotatoires métastables n'a été réalisé que pour les compositions pour lesquelles nous disposons de données sur l'ensemble de la gamme de pression, i.e. pour des fractions molaires de 15%, 50% et 60% de n-hexadécane. Pour les autres compositions, la T_{ff} à 100 MPa de la phase métastable n'ayant pu être mesurée, aucune valeur de pente ne sera donnée car cette dernière serait inévitablement surestimée du fait de la légère concavité des courbes de liquidus. De plus, le recours à une extrapolation avec un nombre aussi réduit de points expérimentaux ne peut garantir des résultats cohérents.

Les valeurs des pentes sont fournies dans le Tableau IV-4. La représentation graphique de ces résultats (Figure IV-6) montre immédiatement que les pentes sont réparties autour de valeurs moyennes qui dépendent de la nature cristalline de la phase en cours de fusion. Ces valeurs sont respectivement de $(0,222 \pm 0,004) \text{ K.MPa}^{-1}$ pour la phase triclinique et de $(0,196 \pm 0,004) \text{ K.MPa}^{-1}$ pour la phase rotatoire et ceci quelle que soit sa stabilité.

Ainsi, en plus de la différenciation des cristaux par observation au microscope, la variation de la température de fusion finissante avec la pression permet aussi de distinguer les deux phases solides susceptibles d'apparaître lors de la cristallisation du système {n-tétradécane + n-hexadécane}.

Les différentes mesures de température de fusion finissante que nous avons réalisées permettent également de montrer l'effet de la pression sur l'allure des courbes de liquidus dans le diagramme (T, x) . En effet, il est intéressant de connaître les conséquences d'une augmentation de pression sur la composition des points invariants eutectique et péritectique, ainsi que sur leur température. La Figure IV-7 montre que les courbes de liquidus subissent une translation régulière dans le sens des températures croissantes lorsque la pression augmente, tout en gardant la même allure générale. Les points eutectique et péritectique sont plus marqués pour les hautes pressions mais leur composition ne semble pas être modifiée de manière significative. Ceci est lié au fait que les pentes moyennes (cf. Tableau IV-4), bien que différentes selon la nature cristalline de la phase solide concernée, demeurent tout de même relativement proches.

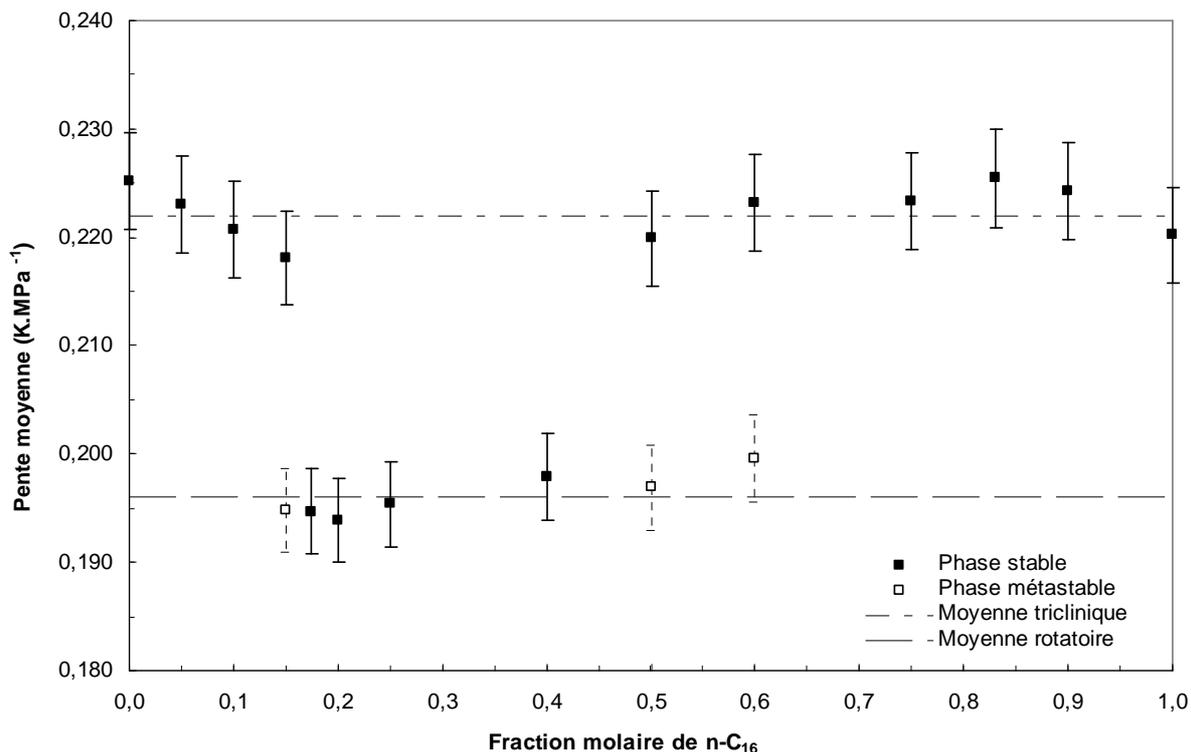


Figure IV-6 – Pente moyenne $\Delta T/\Delta P$ ($K.MPa^{-1}$) des courbes de liquidus représentées dans le diagramme (T, P) , calculée pour chaque phase solide en fonction de la composition du système $\{n-C_{14} + n-C_{16}\}$.

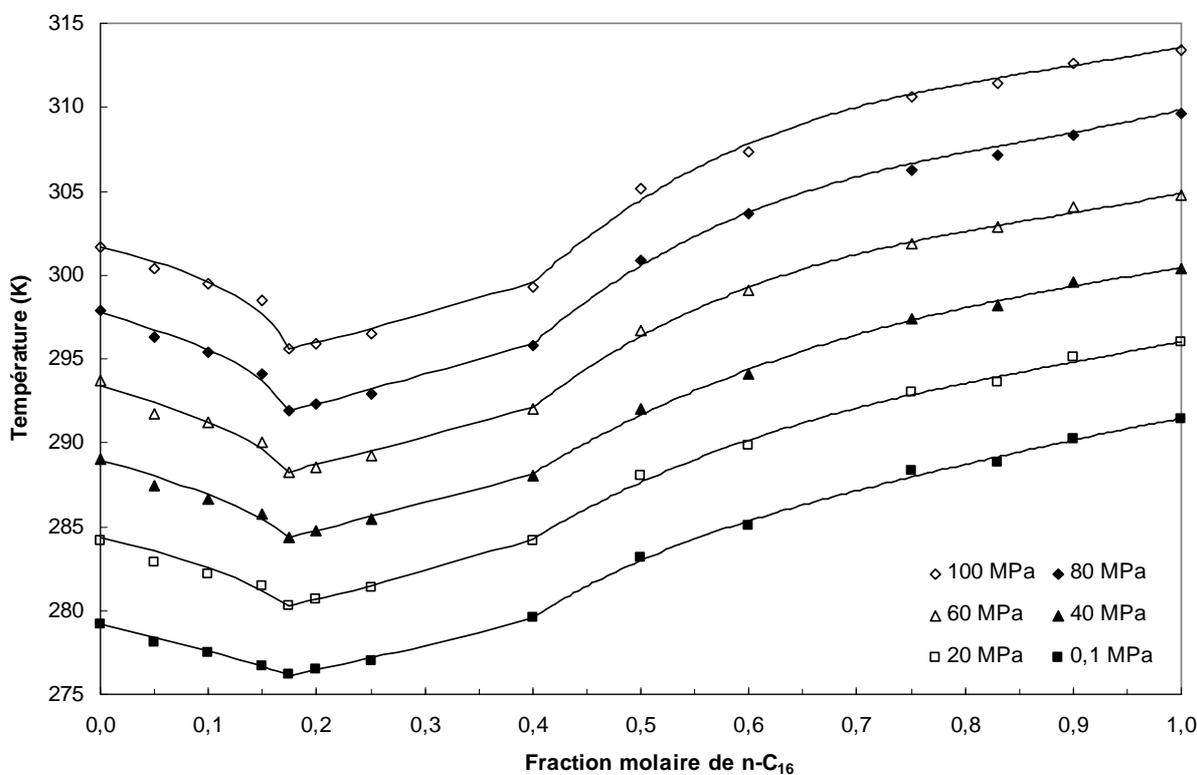


Figure IV-7 – Courbes de liquidus expérimentales pour le système $\{n-C_{14} + n-C_{16}\}$ en fonction de la composition molaire en $n-C_{16}$, pour différentes pressions.

IV.1.2. Etude du système {n-tétradécane + n-pentadécane}

Dans ce second système, le n-hexadécane (n-C₁₆) du binaire précédent a été substitué par le n-pentadécane (n-C₁₅) de manière à avoir un système dissymétrique avec un n-alcane à nombre pair d'atomes de carbone et un n-alcane impair. Le diagramme de phase résultant n'a donc pas la même allure car les natures cristallines des deux corps purs en présence sont différentes : le n-C₁₄ cristallise en phase triclinique alors que le n-C₁₅ a une structure de haute température rotatoire.

Les températures de fusion finissante que nous avons mesurées figurent dans le Tableau IV-5. Bien que plus rare que pour le système précédent, une phase rotatoire métastable peut apparaître pour quelques compositions hypoeutectiques. Les températures correspondantes sont également indiquées dans le Tableau IV-5 et signalées par un astérisque.

Tableau IV-5 – Température de fusion finissante du système {n-C₁₄ + n-C₁₅} en fonction de la fraction molaire en n-C₁₅ pour différentes pressions. Les températures de fusion des phases rotatoires métastables sont indiquées par un astérisque (*).

| x _{C15} | P (MPa) | | | | | |
|------------------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 0,1 | 20 | 40 | 60 | 80 | 100 |
| 0,000 | 279,2 | 284,2 | 289,1 | 293,8 | 297,9 | 301,7 |
| 0,050 | 278,1 | 282,8 | 287,4 | 291,9 | 296,3 | 300,4 |
| 0,100 | 277,4 | 282,1 | 286,7 | 291,2 | 295,5 | 299,7 |
| 0,100 | 276,1* | 280,4* | 284,7* | 288,7* | 292,5* | 296,3* |
| 0,125 | 277,1 | 281,7 | 286,4 | 290,7 | 294,9 | 298,9 |
| 0,125 | 276,3* | 280,7* | 284,9* | 288,9* | 292,8* | 296,5* |
| 0,150 | 276,2 | 280,6 | 284,8 | 288,8 | 292,7 | 296,3 |
| 0,200 | 276,7 | 280,9 | 285,1 | 289,1 | 292,9 | 296,7 |
| 0,250 | 276,9 | 281,2 | 285,3 | 289,4 | 293,2 | 296,9 |
| 0,500 | 278,7 | 283,0 | 287,3 | 291,3 | 295,1 | 298,8 |
| 0,750 | 280,8 | 285,2 | 289,5 | 293,5 | 297,4 | 301,1 |
| 1,000 | 283,2 | 287,8 | 291,9 | 296,2 | 300,1 | 303,9 |

La Figure IV-8 représente le diagramme de phase à pression atmosphérique obtenu à partir de ces données. Il peut être décomposé en deux parties : à gauche de l'eutectique, la phase solide stable est triclinique comme pour le n-tétradécane pur ; à droite elle est rotatoire à l'instar du n-pentadécane pur. Ce diagramme a déjà été publié par **Métivaud et al.** (1999) suite aux travaux de **Espeau** (1995). Comme pour le système binaire précédent, la comparaison des données de la littérature avec nos mesures expérimentales montre des écarts. Les données de **Espeau** (1995) sont toujours inférieures aux nôtres, et l'écart va en grandissant lorsque l'on se rapproche de l'eutectique pour atteindre un maximum de 2,5 K pour une composition molaire de 10% de n-C₁₅. La composition eutectique est également décalée d'environ 5% par rapport à celle que l'on peut déduire de notre diagramme. L'explication réside probablement dans l'apparition de la phase rotatoire métastable dont nous avons parlé précédemment, bien que cette explication soit moins évidente que pour le système {n-C₁₄ + n-C₁₆}.

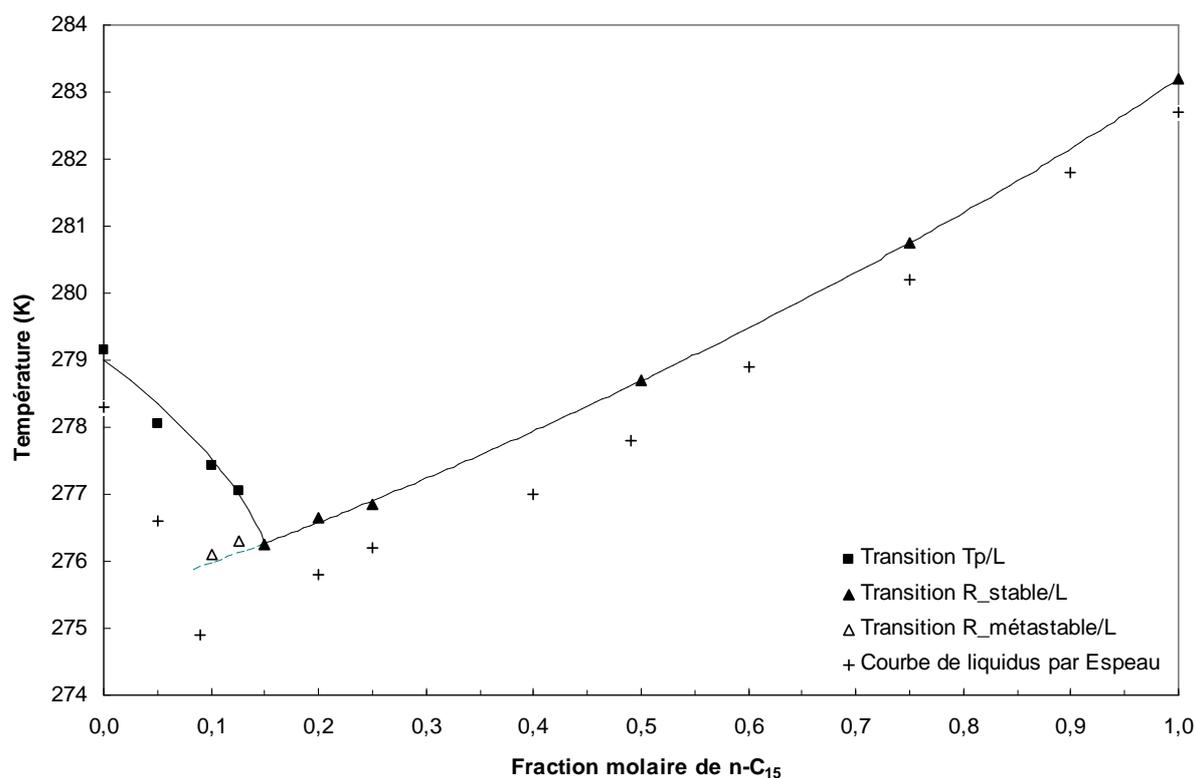


Figure IV-8 – Température de fusion finissante du système {n-C₁₄ + n-C₁₅} à pression atmosphérique en fonction de la fraction molaire en n-C₁₅. Comparaison avec les données de Espeau (1995).

L'étude sous pression de ce système conduit à des résultats analogues à ceux énoncés pour le binaire précédent. Le tracé des températures de fusion finissante en fonction de la pression donne, pour chaque composition, des courbes à l'allure quasi-linéaire. Les pentes moyennes sont indiquées dans le Tableau IV-6 et leur variation en fonction de la fraction molaire est représentée sur la Figure IV-9. On constate, comme pour le binaire précédent, que la répartition des valeurs des pentes s'effectue autour d'une valeur moyenne dépendant de la nature cristalline de la phase solide considérée. Pour la phase triclinique, cette moyenne vaut $(0,223 \pm 0,004)$ K.MPa⁻¹ alors qu'elle est égale à $(0,202 \pm 0,004)$ K.MPa⁻¹ pour la phase rotatoire. Ces valeurs sont égales, aux incertitudes près, à celles obtenues pour le système {n-tétradécane + n-hexadécane}, à savoir respectivement $(0,222 \pm 0,004)$ K.MPa⁻¹ pour la phase triclinique et $(0,196 \pm 0,004)$ K.MPa⁻¹ pour la phase rotatoire.

Tableau IV-6 – Pente moyenne $\Delta T/\Delta P$ (K.MPa⁻¹) des courbes de liquidus représentées dans le diagramme (T, P), calculée pour chaque phase solide en fonction de la composition du système {n-C₁₄ + n-C₁₅}.

| x_{C15} | Phase triclinique | | | Phase rotatoire | | |
|----------------|-------------------|---|-------|-----------------|---|-------|
| 0,000 | 0,225 | ± | 0,005 | | | |
| 0,050 | 0,224 | ± | 0,004 | | | |
| 0,100 | 0,223 | ± | 0,004 | 0,202 | ± | 0,004 |
| 0,125 | 0,218 | ± | 0,004 | 0,202 | ± | 0,004 |
| 0,150 | | | | 0,201 | ± | 0,004 |
| 0,200 | | | | 0,201 | ± | 0,004 |
| 0,250 | | | | 0,200 | ± | 0,004 |
| 0,500 | | | | 0,201 | ± | 0,004 |
| 0,750 | | | | 0,204 | ± | 0,004 |
| 1,000 | | | | 0,208 | ± | 0,004 |
| Moyenne | 0,223 | ± | 0,004 | 0,202 | ± | 0,004 |

La Figure IV-10 propose un récapitulatif des valeurs de pentes obtenues pour les deux systèmes binaires, représentées en fonction de la fraction molaire. Elle montre que l'étude des températures de fusion finissante en fonction de la pression permet de distinguer les deux structures cristallines présentes dans le diagramme de phase de haute température, du moins pour un mélange de n-alcane.

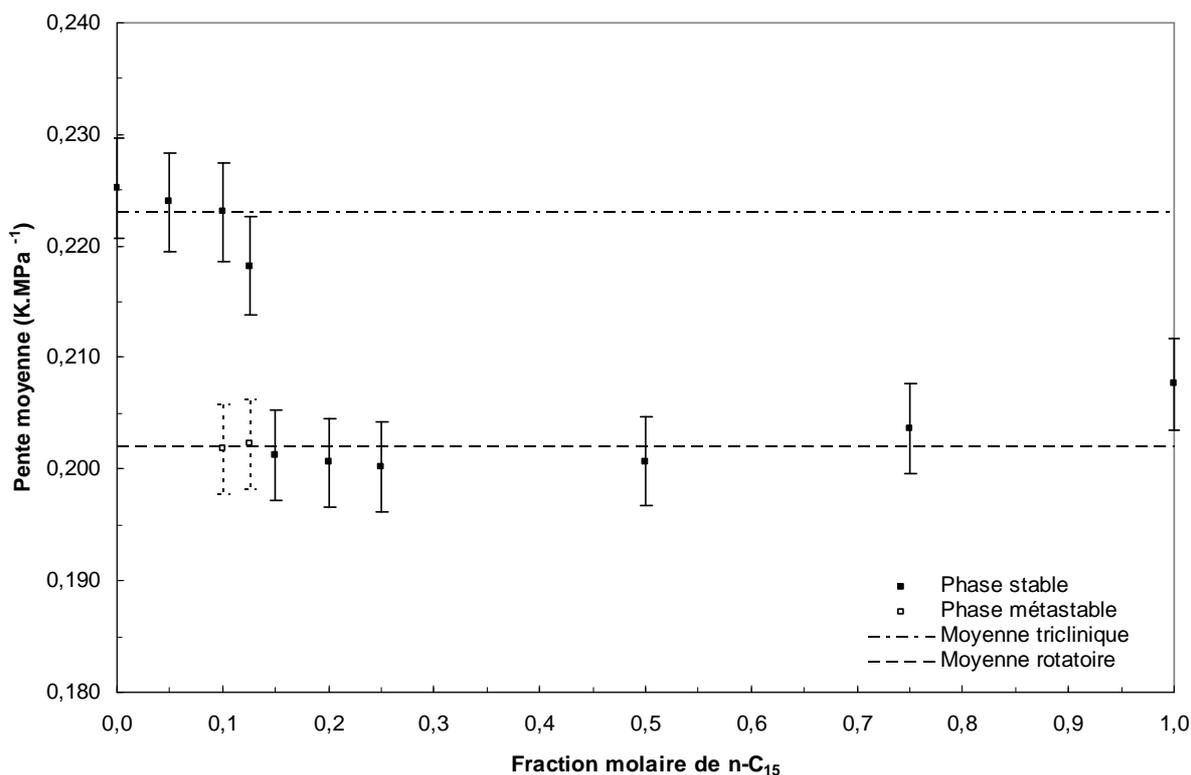


Figure IV-9 – Pente moyenne $\Delta T/\Delta P$ (K.MPa^{-1}) des courbes de liquidus représentées dans le diagramme (T, P) , calculée pour chaque phase solide en fonction de la composition du système $\{n\text{-C}_{14} + n\text{-C}_{15}\}$.

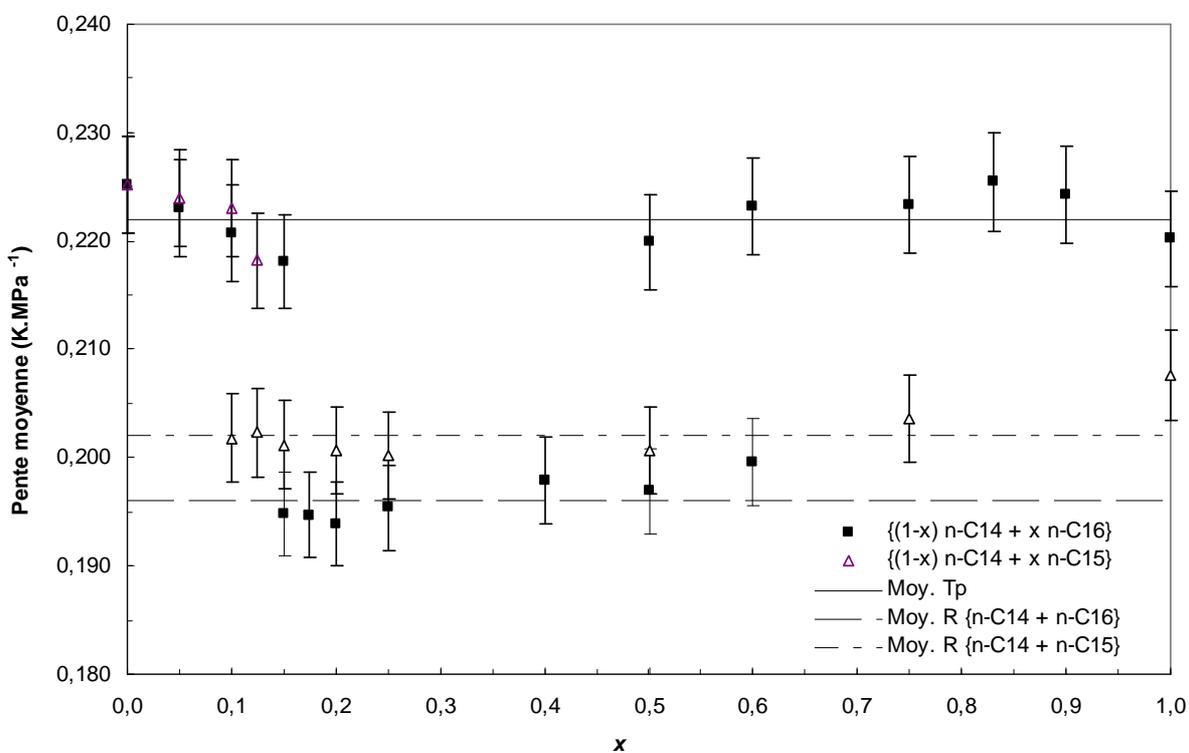


Figure IV-10 – Pente moyenne $\Delta T/\Delta P$ (K.MPa^{-1}) des courbes de liquidus calculée pour chaque système binaire en fonction de la composition.

Enfin, la Figure IV-11 met en évidence les effets d'une augmentation de pression sur les courbes de liquidus tracées dans le diagramme (T, x) . Ils sont identiques à ceux énoncés pour le système précédent : les courbes de transition liquide – solide présentent les mêmes variations quelle que soit la pression exercée et sont translatées de manière régulière vers les hautes températures au fur et à mesure que la pression augmente ; la composition du point eutectique n'est pas modifiée de manière sensible mais ce dernier est d'autant plus marqué que la pression est élevée.

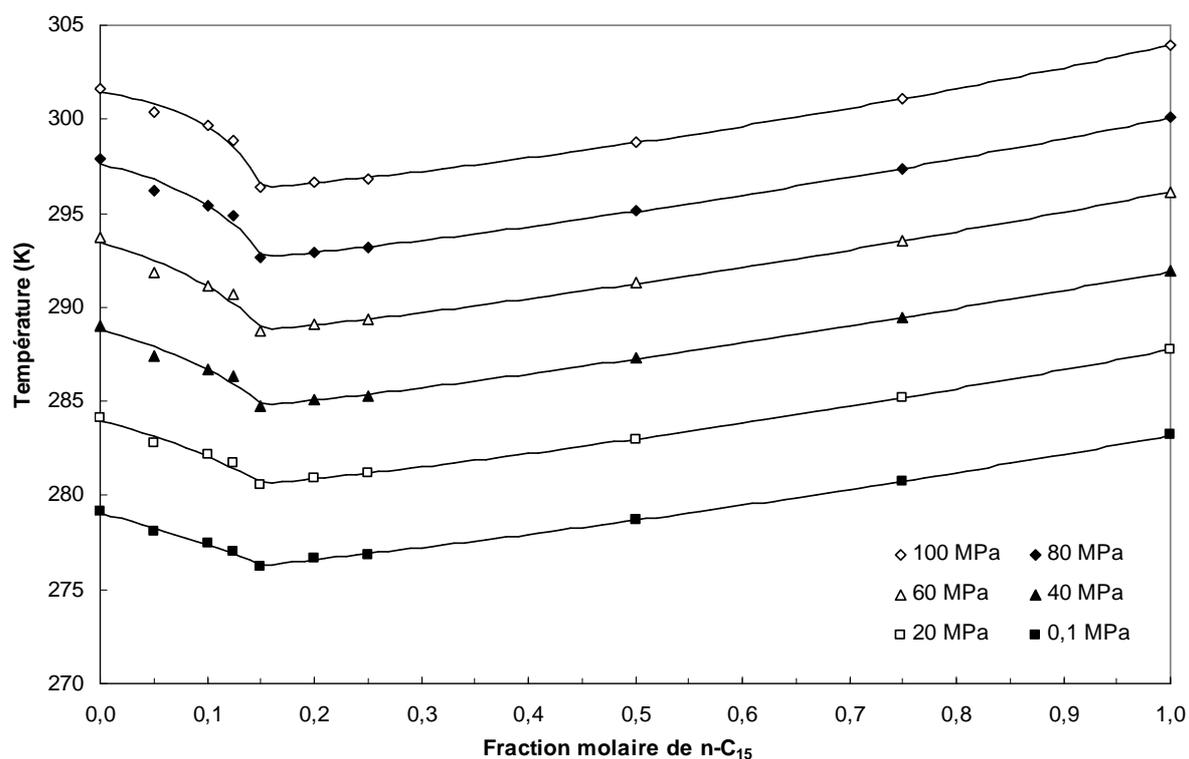


Figure IV-11 – Courbes de liquidus expérimentales pour le système $\{n-C_{14} + n-C_{15}\}$ en fonction de la composition molaire en $n-C_{15}$ pour différentes pressions.

IV.1.3. Etude du système {n-tétradécane + n-dodécylcyclohexane}

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté des résultats pour des composés purs autres que des n-alcanes, en particulier des n-alkylcyclohexanes. Une recherche bibliographique sur les études d'équilibres liquide – solide de systèmes binaires alliant une paraffine normale et un naphène de haut poids moléculaire n'a abouti à aucun résultat. Aussi, nous nous sommes intéressés au diagramme de phase du système {n-tétradécane + n-dodécylcyclohexane}, qui contient un alcane linéaire et un alkylcyclohexane.

Tableau IV-7 – Température de fusion finissante du système {n-tétradécane + n-dodécylcyclohexane} à pression atmosphérique en fonction de la composition massique en n-dodécylcyclohexane.

| x_{mass} | T_{ff} (K) |
|-------------------|---------------------|
| 0,000 | 278,9 |
| 0,100 | 277,7 |
| 0,199 | 276,3 |
| 0,293 | 274,9 |
| 0,377 | 273,5 |
| 0,405 | 273,0 |
| 0,425 | 272,5 |
| 0,430 | 272,4 |
| 0,444 | 272,9 |
| 0,501 | 274,3 |
| 0,600 | 276,9 |
| 0,708 | 279,5 |
| 0,798 | 281,6 |
| 0,901 | 283,9 |
| 1,000 | 285,9 |

Le chapitre II, relatif à l'étude des corps purs, montre que ces deux composés ont des températures de fusion proches et que les pentes de leurs courbes de liquidus dans le diagramme (T , P) sont voisines. Compte tenu des conclusions auxquelles nous sommes parvenus suite à l'étude des deux systèmes binaires précédents, l'influence de la pression sur le diagramme de phase du mélange {n-tétradécane + n-dodécylcyclohexane} devrait se limiter a priori à une translation des courbes de liquidus vers des températures plus élevées, sans

déformation significative de l'allure générale du diagramme obtenu à pression atmosphérique. Pour cette raison, nous nous sommes bornés à une étude à pression atmosphérique.

Les valeurs de température de fusion finissante du système binaire {n-tétradécane + n-dodécylcyclohexane} en fonction de la composition sont reportées dans le Tableau IV-7. Le diagramme de phase correspondant est représenté sur la Figure IV-12. On remarque la présence d'un point eutectique pour une fraction massique en n-dodécylcyclohexane de 0,430 ; la température eutectique est de $(272,4 \pm 0,2)$ K.

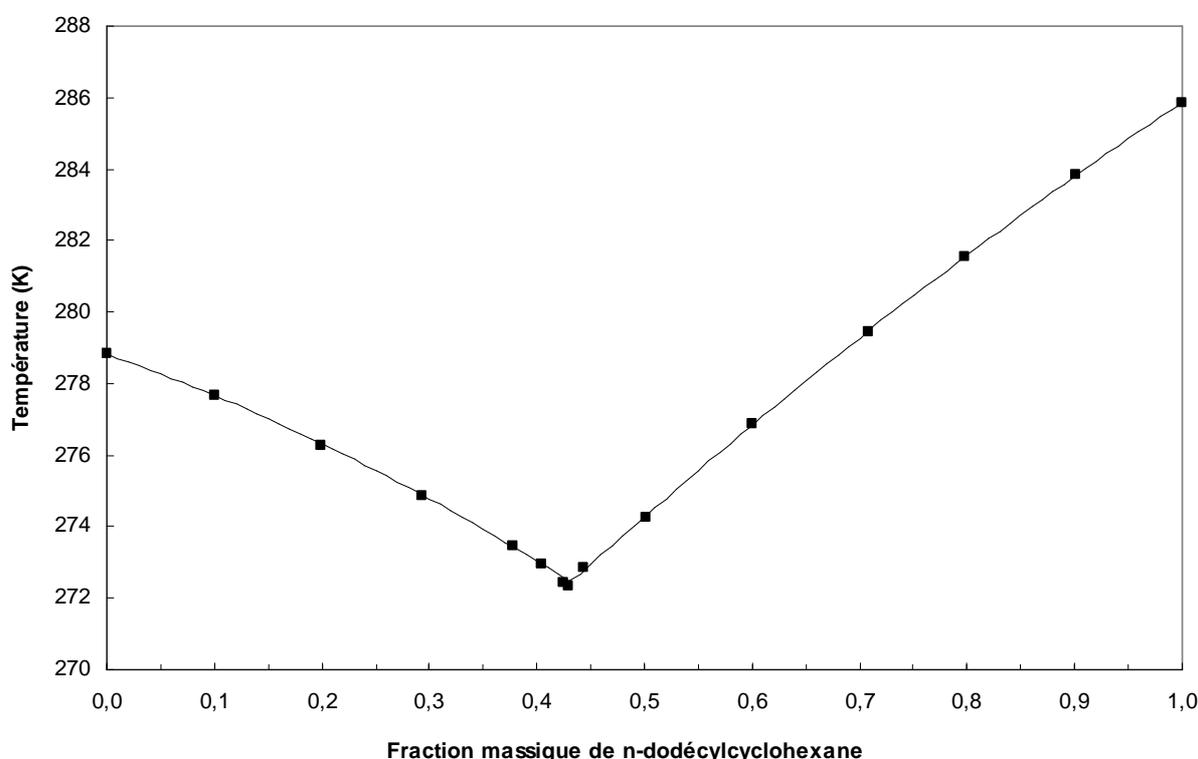


Figure IV-12 – Température de fusion finissante du système {n-tétradécane + n-dodécylcyclohexane} à pression atmosphérique en fonction de la composition massique en n-dodécylcyclohexane.

Lors de cette étude, nous avons constaté l'apparition de phases métastables de part et d'autre de l'eutectique. Malheureusement, la cellule de mesure à pression atmosphérique ne permet pas de déterminer les températures de fusion de telles phases, car elle ne dispose pas de pompe de pressurisation. Comme nous l'avons déjà indiqué, une telle opération nécessite une modification rapide des conditions expérimentales avant l'apparition de la phase la plus stable. Cela est impossible à réaliser en faisant varier uniquement la température, en raison de la forte inertie thermique de l'ensemble du dispositif expérimental.

IV.1.4. Modélisation des équilibres liquide – solide des systèmes {n-C₁₄ + n-C₁₆} et {n-C₁₄ + n-C₁₅}

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de modéliser le comportement de phase des deux premiers systèmes binaires, qui ont fait l'objet d'une étude sous pression. La modélisation des équilibres liquide – solide d'un mélange est possible en exprimant l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant dans les deux phases en présence.

$$\mu_i^L(T, P, x_i^L) = \mu_i^S(T, P, x_i^S) \quad (\text{IV-1})$$

Cette équation est souvent exprimée en terme de fugacité, grandeur définie pour une transformation isotherme par la relation suivante :

$$[RT d(\ln f_i) = d\mu_i]_T \quad (\text{IV-2})$$

Ce changement de variable permet de traduire l'équilibre liquide – solide par l'égalité des fugacités de chaque composé dans les deux phases :

$$f_i^L(T, P, x_i^L) = f_i^S(T, P, x_i^S) \quad (\text{IV-3})$$

Il est nécessaire d'explicitier les expressions de ces deux fugacités. Contrairement à la modélisation des équilibres de phase liquide – vapeur, ces quantités ne peuvent être calculées par une même équation du fait de la différence fondamentale de structure existant entre une phase fluide et une phase solide.

a) *Fugacité en phase liquide*

La fugacité du composé *i* dans la phase liquide est exprimée à l'aide de la relation :

$$f_i^L(T, P, x_i^L) = P \cdot x_i^L \cdot \phi_i^L \quad (\text{IV-4})$$

où P est la pression absolue du système, x_i^L correspond à la fraction molaire du composé i dans la phase liquide, et ϕ_i^L désigne le coefficient de fugacité du composé dans la phase liquide. Ce coefficient est calculé à partir de l'énergie libre résiduelle grâce à l'intégrale suivante :

$$\ln \phi_i^L = \frac{1}{RT} \frac{\partial}{\partial n_i} \left[n \int_v^\infty \left(P - \frac{RT}{v} \right) dv \right]_{T, v, n_{j \neq i}} + Z - 1 - \ln Z \quad (\text{IV-5})$$

où Z est le facteur de compressibilité, défini par :

$$Z = \frac{Pv}{RT}$$

et P représente la pression du système, calculée au moyen de l'équation d'état utilisée pour décrire la phase fluide. Nous avons choisi de travailler ici avec l'équation proposée par **Peng et Robinson** (1976) qui est couramment utilisée en génie pétrolier. La pression absolue au sein du fluide est donnée par l'expression :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a(T)}{v(v+b) + b(v-b)} \quad (\text{IV-6})$$

Les coefficients $a(T)$ et b sont définis grâce aux coefficients $a_i(T)$ et b_i des corps purs, au moyen des règles de mélange classiques suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} a(T) = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \\ b = \sum_i x_i b_i \end{array} \right. \quad (\text{IV-7})$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (\text{IV-8})$$

Le coefficient d'interaction binaire k_{ij} de l'équation (IV-8) est choisi égal à zéro, car les deux systèmes {n-C₁₄ + n-C₁₆} et {n-C₁₄ + n-C₁₅} étudiés ne sont pas suffisamment dissymétriques pour justifier l'usage d'une telle correction.

Les coefficients $a_i(T)$ et b_i s'expriment en fonction des paramètres critiques et du facteur acentrique de chaque corps pur :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_i(T) = 0,45724 \frac{R^2 T_{C_i}^2}{P_{C_i}} \left[1 + m_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{C_i}}} \right) \right]^2 \\ b_i = 0,0778 \frac{R T_{C_i}}{P_{C_i}} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(IV-9)} \\ \text{(IV-10)} \end{array}$$

Le paramètre m_i de l'équation (IV-9) est obtenu à partir d'une corrélation qui prend deux formes différentes en fonction de la température critique T_{C_i} du composé considéré (**Robinson et Peng (1978)**) :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_i = 0,37464 + 1,54226 \omega_i - 0,26992 \omega_i^2 \quad \text{si } T_{C_i} < 620 \text{ K} \\ m_i = 0,379642 + 1,48503 \omega_i - 0,164423 \omega_i^2 + 0,016666 \omega_i^3 \quad \text{si } T_{C_i} > 620 \text{ K} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(IV-11)} \\ \text{(IV-12)} \end{array}$$

L'équation de Peng-Robinson utilisée telle quelle permet de décrire correctement les équilibres liquide – vapeur, mais s'avère plutôt défailante pour le calcul de masses volumiques en phase liquide. Or une bonne connaissance de ces propriétés est indispensable afin de modéliser les équilibres liquide – solide. Pour remédier à cela, nous avons utilisé la translation de volume initialement proposée par **Peneloux et al. (1982)** :

$$V = V' + C_i \quad \text{(IV-13)}$$

où V' est le volume calculé au moyen de l'équation d'état de Peng-Robinson, et C_i la correction à apporter à ce volume. Ce dernier terme est obtenu en effectuant la différence entre le volume molaire du composé i , calculé par la méthode de contribution de groupe « GC-VOL » (**Elbro et al. (1991)**), et le volume molaire V_i^{EOS} donné par l'équation d'état à pression atmosphérique :

$$C_i = \sum_j n_{i,j} \Delta V_{i,j} - V_i^{EOS}(P_{atm}) \quad (IV-14)$$

où $n_{i,j}$ représente le nombre de groupements j (ici 2 : $-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CH}_3$) présents dans la molécule i , et $\Delta V_{i,j}$ le volume molaire de chaque groupe à la température T . Ces volumes molaires sont obtenus à partir des deux corrélations suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta V_{CH_3} = 18,96 + 45,58 \cdot 10^{-3} T \\ \Delta V_{CH_2} = 12,52 + 12,94 \cdot 10^{-3} T \end{array} \right. \quad (IV-15)$$

b) Fugacité en phase solide

L'expression de la fugacité du composé i en phase solide est obtenue à partir de l'équation de Maxwell suivante :

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}} \quad (IV-17)$$

qui peut être réécrite en terme de fugacité :

$$\left(\frac{\partial \ln f_i^S}{\partial P} \right)_T = \frac{\bar{v}_i^S}{RT} \quad (IV-18)$$

Après intégration, on aboutit à l'expression :

$$\ln f_i^S(P) = \ln f_i^S(P_0) + \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \bar{v}_i^S dP \quad (IV-19)$$

Le terme $f_i^S(P_0)$ est la fugacité en phase solide du composé i à la pression de référence P_0 , que l'on prend habituellement égale à la pression atmosphérique. En notant $f_i^{S_0}(P_0)$ la fugacité du composé i en phase solide pure à la même pression de référence, on obtient :

$$f_i^S(P_0) = x_i^S \gamma_i^S(P_0) f_i^{S_0}(P_0) \quad (\text{IV-20})$$

Le coefficient d'activité $\gamma_i^S(P_0)$, qui traduit l'écart à l'idéalité de la solution solide à la pression de référence, se calcule à partir d'un modèle d'enthalpie libre d'excès dont le choix est imposé par la nature cristalline de la phase solide. Ce point sera détaillé ultérieurement.

Pour évaluer le terme $f_i^{S_0}(P_0)$, on considère la transformation fictive suivante : le composé i pur étant à l'état solide à la pression P_0 et à la température T , on le chauffe jusqu'à sa fusion complète. Puis le liquide est refroidi en état surfondu jusqu'à la température T initiale. La variation d'énergie libre lors de cette transformation permet de relier la fugacité $f_i^{S_0}(P_0)$ du composé i pur à l'état solide avec sa fugacité $f_i^{L_0}(P_0)$ à l'état hypothétique de liquide surfondu en utilisant uniquement des grandeurs thermodynamiques relatives au corps pur considéré (**Praunzitz** (1969)) :

$$\ln \frac{f_i^{S_0}(P_0)}{f_i^{L_0}(P_0)} = -\frac{\Delta H_i^m}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^m}\right) - \frac{\Delta H_i^{tr}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^{tr}}\right) + \frac{\Delta C p_i^f}{R} \left(\frac{T_i^m}{T} - \ln \frac{T_i^m}{T} - 1\right) \quad (\text{IV-21})$$

où T_i^m et ΔH_i^m sont respectivement la température de fusion et l'enthalpie de fusion du composé i , alors que T_i^{tr} et ΔH_i^{tr} correspondent aux température et enthalpie de transition solide – solide du même composé. L'écriture de l'équation (IV-21) sous cette forme sous-entend qu'il n'y a qu'une seule transition solide – solide et que les capacités calorifiques des deux phases solides considérées sont supposées identiques. La quantité $\Delta C p_i^f$ est égale à la différence des chaleurs spécifiques des phases liquide et solide. La contribution de ce terme est négligeable devant les chaleurs latentes mises en jeu, aussi prendrons-nous une valeur de $\Delta C p_i^f = 0$. **Coutinho** (1995) a montré par ailleurs que cette hypothèse permettait en général d'améliorer les prédictions du fait d'un effet de compensation d'erreurs.

Comme les états de référence sont choisis en phases de haute température (triclinique pour les n-alcanes pairs, rotatoire pour les n-alcanes impairs), aucune transition solide – solide n’est à considérer pour passer à l’état liquide. Il est alors possible de simplifier la relation comme suit :

$$\ln \frac{f_i^{S_0}(P_0)}{f_i^{L_0}(P_0)} = -\frac{\Delta H_i^m}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^m} \right) \quad (\text{IV-22})$$

En recombinaut les équations (IV-20) et (IV-22), on peut exprimer la fugacité du composé i en phase solide à la pression P_0 :

$$f_i^S(P_0) = x_i^S \gamma_i^S(P_0) f_i^{L_0}(P_0) \exp \left[-\frac{\Delta H_i^m}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^m} \right) \right] \quad (\text{IV-23})$$

Le second terme $\frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \overline{v_i^S} dP$ de l’équation (IV-19) est appelé facteur de Poynting. Il traduit l’effet de la pression sur la fugacité du composé i au sein de la phase solide. Les volumes molaires partiels $\overline{v_i^S}$ sont des grandeurs particulièrement délicates à mesurer dans le cas de solutions solides. Pour contourner ce problème, **Pauly et al.** (2000) ont supposé que ces volumes molaires partiels en phase solide étaient proportionnels aux volumes molaires en phase liquide :

$$\overline{v_i^S} = \beta v_i^{L_0} \quad (\text{IV-24})$$

Cette relation de proportionnalité a été vérifiée pour les composés paraffiniques purs à partir des données publiées par **Shaerer et al.** (1955). Toutefois, il est indispensable de tenir compte des volumes d’excès dans le cas de mélanges ; aussi **Pauly** (2000) s’est-il basé sur les travaux cristallographiques de **Chevallier et al.** (1999a, b, c) et **Dirand et al.** (1998) pour estimer une nouvelle valeur du coefficient β , évalué à 0,90 dans le cas d’une cristallisation en phase orthorhombique. Pour les systèmes binaires considérés dans ce travail, les structures cristallines des phases de haute température sont différentes : elles sont soit rotatoires, soit tricliniques, et l’on peut s’attendre a priori à de nouvelles valeurs du coefficient β pour

chaque type de phase solide. L'obtention de ces valeurs sera précisée ultérieurement. Dans tous les cas, ce coefficient est supposé indépendant de la pression, de sorte que le terme de Poynting s'intègre facilement :

$$\frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \frac{1}{v_i^S} dP = \frac{\beta}{RT} \int_{P_0}^P v_i^{L_0} dP = \beta \ln \frac{f_i^{L_0}(P)}{f_i^{L_0}(P_0)} \quad (\text{IV-25})$$

En combinant les différentes équations discutées ci-dessus, l'expression finale de la fugacité du composé i en phase solide à la température T et à la pression P s'écrit :

$$f_i^S(P) = x_i^S \gamma_i^S(P_0) [f_i^{L_0}(P_0)]^{1-\beta} [f_i^{L_0}(P)]^\beta \exp \left[-\frac{\Delta H_i^m}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^m} \right) \right] \quad (\text{IV-26})$$

Comme nous l'avons déjà mentionné, les valeurs du paramètre β et des coefficients d'activité γ_i^S dépendent de la structure cristalline de la phase solide qui apparaît au sein du mélange. Il en est de même pour les température et enthalpie de fusion associées aux différents corps purs susceptibles de précipiter. Les trois prochains paragraphes précisent ces différents points.

c) Choix des température et enthalpie de fusion des corps purs en fonction de la structure cristalline

Dans le cas de polymorphisme, l'état de référence pour les corps purs doit avoir le même état structural que le solide qui apparaît dans le mélange. Etant donné que, dans les diagrammes de phase des systèmes étudiés, interviennent des solides de types rotatoire ou triclinique, il faut considérer que chaque composé pur est doté tour à tour d'une structure cristalline rotatoire puis triclinique.

En effet, supposons que l'on ait affaire au système binaire {A + B}, chaque composé pur étant susceptible de présenter deux structures cristallines différentes, l'une rotatoire et l'autre triclinique. L'obtention du diagramme de phase se fait en deux temps. Tout d'abord, on suppose que les deux constituants A et B sont dans un état rotatoire pour établir les

courbes de transition rotatoire – liquide du mélange (Figure IV-13(a)). Dans un second temps, chaque composé est considéré dans un état triclinique pour obtenir les lignes de fusion de la phase triclinique (Figure IV-13(b)). La superposition des deux faisceaux de courbes fait apparaître les diverses transitions possibles, i.e. triclinique / liquide, rotatoire / liquide et rotatoire métastable / liquide (Figure IV-13(c)).

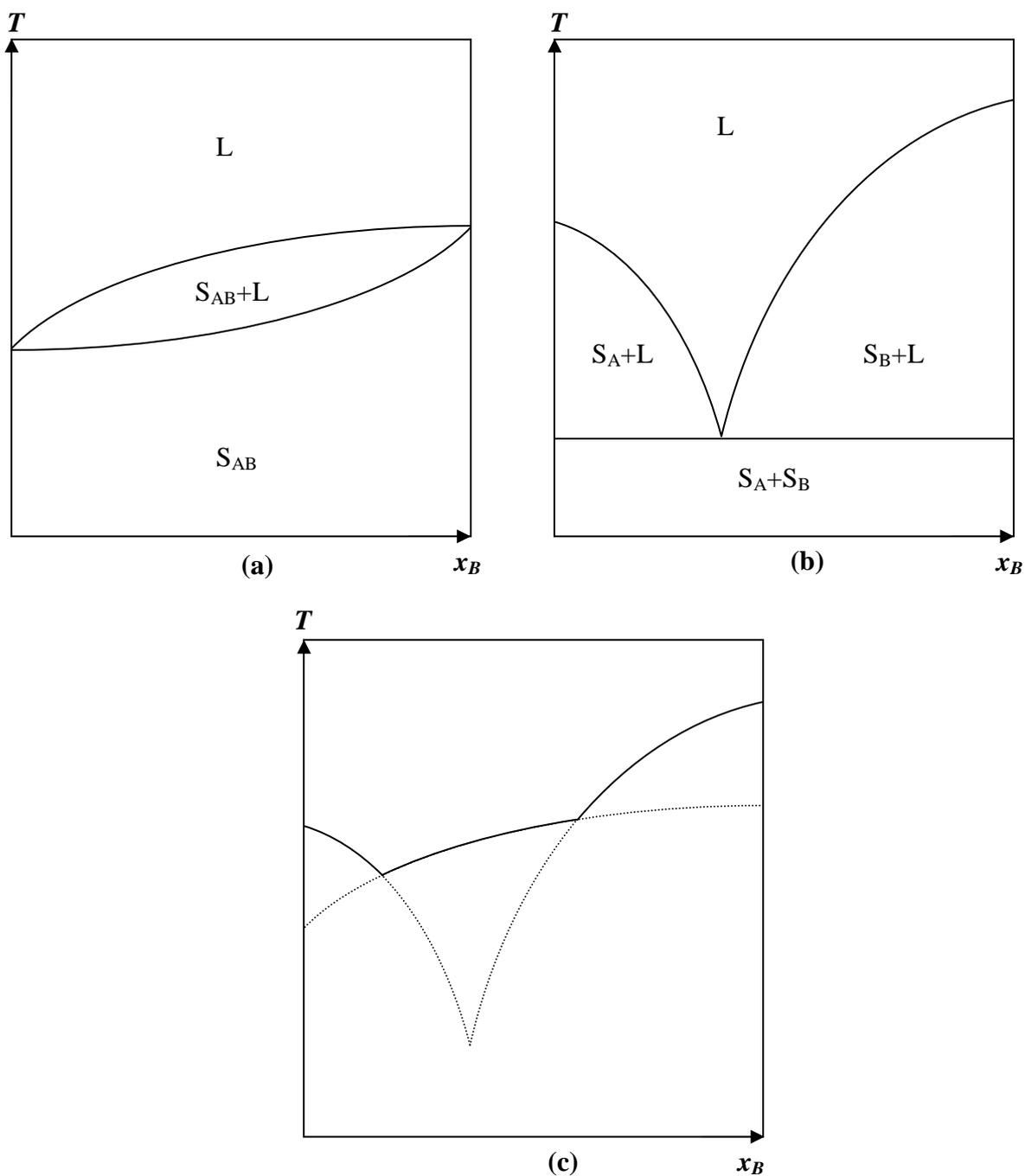


Figure IV-13 – Obtention des températures de liquidus du système binaire $\{A+B\}$ par modélisation. (a) Courbes de liquidus et solidus dans le cas d’une structure cristalline rotatoire R . (b) Courbes d’équilibre liquide – solide dans le cas d’une structure cristalline triclinique T_p . (c) La superposition des schémas (a) et (b) permet de déterminer la courbe de liquidus du système $\{A+B\}$.

Notons qu'il est également possible de vérifier la stabilité de chaque phase en se référant aux courbes d'enthalpie libre, comme le fait le programme de calcul. Par exemple, la Figure IV-14 représente les énergies des différentes phases (liquide, solides rotatoire et triclinique) susceptibles d'apparaître dans le mélange binaire {n-C₁₄ + n-C₁₆} à 277 K. Ces courbes correspondent à l'enthalpie libre de chaque phase α calculée par rapport à un état de référence liquide pur :

$$g^\alpha = RT \sum_i x_i \ln \frac{f_i^\alpha}{f_i^{L_0}} \quad (\text{IV-27})$$

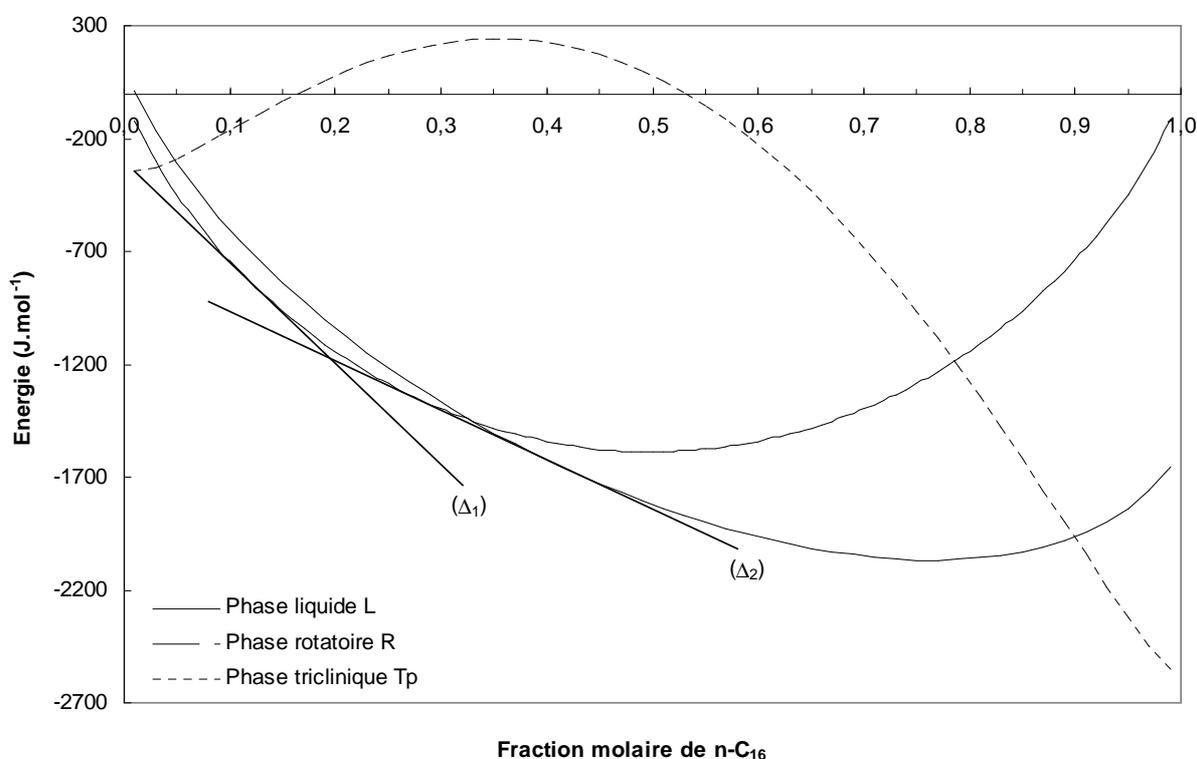


Figure IV-14 - Courbes d'enthalpie libre pour le système {n-C₁₄ + n-C₁₆} à 277 K. Les tangentes (Δ₁) et (Δ₂) permettent de déterminer respectivement les équilibres liquide – triclinique et liquide – rotatoire.

Pour générer les différents diagrammes de phase, il est donc nécessaire de disposer, pour chaque composé A et B, des températures et enthalpies de fusion correspondant aux deux structures cristallines susceptibles d'apparaître dans le diagramme de phase final. Dans le cas des deux systèmes binaires que nous avons étudiés, les diagrammes de phase laissent apparaître à la fois des structures rotatoires et tricliniques. On est alors confronté au double problème suivant :

- les n-alcanes avec un nombre pair d'atomes de carbone jusqu'à l'eicosane (n-C₂₀) fondent uniquement en phase triclinique et ne présentent pas de structure rotatoire,
- les n-alcanes avec un nombre impair d'atomes de carbone fondent en phase rotatoire, et leur structure cristalline de basse température est orthorhombique et non triclinique.

Par conséquent, il n'est pas possible de mesurer les température et enthalpie de fusion relatives aux n-alcanes pairs en phase rotatoire, ni celles des alcanes impairs en phase triclinique. Dans ces conditions, quelle température de fusion et quelle enthalpie de fusion faut-il attribuer à ces composés pour être en mesure de tracer les courbes de transition correspondant à des structures cristallines différentes de leurs structures réelles ?

Les mesures réalisées dans le chapitre précédent au sujet des n-alcanes purs montrent clairement que la courbe de variation de la température de fusion des n-alcanes pairs en fonction du nombre d'atomes de carbone est au-dessus de celle tracée pour les n-alcanes impairs (Figure III-3). On peut donc supposer l'existence d'une phase rotatoire métastable hypothétique pour les alcanes pairs, phase dont la température de fusion serait inférieure à la température de fusion réelle du composé. Cette dernière condition est primordiale pour tenir compte du fait que la structure cristalline stable des n-alcanes pairs est triclinique et non rotatoire. Le travail de **Broadhurst** (1962) nous a permis d'attribuer à chaque n-alcane pair une température et une enthalpie de fusion pour un état hypothétique rotatoire par interpolation des données correspondantes relatives aux n-alcanes impairs :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_i^m (K) = 0,0091 Nc_i^3 - 0,7636 Nc_i^2 + 23,775 Nc_i + 66,968 \quad (IV-28) \\ \Delta H_i^m (kJ.mol^{-1}) = 0,0034 Nc_i^3 - 0,2318 Nc_i^2 + 7,3261 Nc_i - 34,532 \quad (IV-29) \end{array} \right.$$

En revanche, il n'est pas possible de supposer l'existence d'une phase triclinique hypothétique pour les n-alcanes à nombre impair d'atomes de carbone, car la température de fusion d'une telle phase serait supérieure à la température de fusion réelle. Dans ce cas, cela voudrait dire que la structure cristalline triclinique serait plus stable que la structure rotatoire,

ce qui est bien évidemment impossible. Pour obtenir la courbe de transition triclinique – liquide d'un système binaire constitué d'un n-alcane pair A et d'un n-alcane impair B, on peut se ramener à un problème de solubilité car seul le n-alcane pair est susceptible de cristalliser en une structure triclinique. Par conséquent, les équations d'équilibre écrites précédemment restent valables, mais sont simplifiées du fait de la composition triviale de la fraction solide, constituée uniquement du corps pur A. Il ne reste alors plus qu'à déterminer la fraction molaire de chaque phase et, le cas échéant, la composition de la phase liquide.

d) Choix des modèles d'enthalpie libre d'excès en fonction de la structure cristalline

Les diagrammes de phase à pression atmosphérique des deux systèmes binaires {n-tétradécane + n-hexadécane} (Figure IV-3) et {n-tétradécane + n-pentadécane} (Figure IV-8) montrent que les courbes de liquidus correspondant aux phases rotatoires ont un profil différent de celles correspondant aux phases tricliniques. Dans le premier cas, le fuseau formé par les courbes de liquidus et de solidus révèle la formation d'une solution solide sur tout l'intervalle de composition, les composés purs étant miscibles en toute proportion. Ce comportement apparaît clairement sur la Figure IV-13(a) et traduit une faible non idéalité du système. Par contre, lorsque l'on s'intéresse à l'étude des phases tricliniques, les composés purs s'avèrent très peu miscibles, voire totalement immiscibles, et le diagramme de phase présente un eutectique (Figure IV-13(b)), révélateur d'une très forte non idéalité. Cette différence de comportement, fonction de la nature cristalline de la phase solide, est traduite par le choix de modèles d'enthalpie libre d'excès différents.

Nous nous proposons dans ce paragraphe de préciser ce choix et d'établir par modélisation les diagrammes de phase à pression atmosphérique des binaires {n-C₁₄ + n-C₁₆} et {n-C₁₄ + n-C₁₅}.

Le modèle CDLP (de l'anglais « *Chain Delta Lattice Parameter* » - **Coutinho et al.** (1996)) permet de décrire de manière très précise le comportement d'une phase rotatoire à pression atmosphérique pour un système binaire constitué de n-alcane. L'enthalpie libre d'excès g^E y est exprimée en fonction de la longueur moléculaire de chaque constituant :

$$g^E = \Theta \frac{(l_l - l_s)^2}{l_s^3} x_l x_s \quad (\text{IV-30})$$

Dans cette expression, x_l et x_s sont les fractions molaires de chaque constituant ; l_l et l_s représentent respectivement la longueur moléculaire du composé le plus long et celle du composé le plus court. Ces quantités sont calculées à partir du nombre d'atomes de carbone N_C , grâce à la corrélation proposée par **Broadhurst et al.** (1962) :

$$l = 1,270 \cdot N_C + 1,98 \quad (\text{IV-31})$$

La constante Θ de l'équation (IV-30), égale à $2317 \text{ kJ} \cdot \text{\AA} \cdot \text{mol}^{-1}$, a été ajustée par **Coutinho et al.** (1996) à l'aide de données d'équilibres liquide – solide à pression atmosphérique portant sur des alcanes normaux dont le nombre d'atomes de carbone était compris entre 20 et 40. Bien que les composés étudiés au cours de ce travail ne soient pas dans cet intervalle, nous avons supposé que l'extrapolation était possible. Utilisé dans sa formulation originelle, le modèle CDLP a donné d'excellents résultats et de très bonnes prédictions du comportement de la phase rotatoire. Les déviations moyennes absolues calculées à partir de l'ensemble des points expérimentaux sont égales à 0,3 K pour le système {n-tétradécane + n-pentadécane} et 0,4 K pour le système {n-tétradécane + n-hexadécane}, dans tout l'intervalle de pression 0,1-100 MPa.

Nous avons également utilisé l'équation de Wilson (**Wilson** (1964)) pour décrire le comportement de la phase rotatoire des deux systèmes binaires. Ce modèle avait été utilisé par **Coutinho et al.** (1996) pour prédire le comportement des phases orthorhombiques. Comme les fuseaux de solidus et liquidus observés pour ces phases ont une allure similaire à ceux obtenus pour les phases rotatoires, nous avons eu recours à ce modèle pour calculer les transitions rotatoire – liquide. L'équation de Wilson exprime l'enthalpie libre d'excès sous la forme :

$$\frac{g^E}{RT} = -x_l \ln \left[x_l + x_s \exp \left(-\frac{\lambda_{ls} - \lambda_{ll}}{RT} \right) \right] - x_s \ln \left[x_s + x_l \exp \left(-\frac{\lambda_{ls} - \lambda_{ss}}{RT} \right) \right] \quad (\text{IV-32})$$

Les énergies d'interaction λ_{ll} et λ_{ss} de l'équation précédente sont obtenues suivant la relation :

$$\lambda_{ii} = -\frac{2}{Z_{axial}} (\Delta H_i^{sub} - RT) \quad (IV-33)$$

avec ΔH_i^{sub} étant l'enthalpie de sublimation du composé i et $Z_{axial} = 6$ selon **Coutinho et al.** (1996). Lorsque les longueurs des molécules en présence ne sont pas trop différentes, comme c'est le cas ici, il est possible d'assimiler le terme λ_{ls} au terme λ_{ss} .

Ce modèle a permis de décrire de façon très précise le comportement de la phase rotatoire pour le système {n-tétradécane + n-hexadécane}, avec une déviation absolue moyenne de 0,2 K par rapport à l'ensemble des valeurs expérimentales. En revanche, il a été nécessaire de corriger l'énergie d'interaction mixte entre les molécules de n-C₁₄ et n-C₁₅ en utilisant le terme correctif α_{ls} proposé par **Coutinho et al.** (1996) dans l'expression :

$$\lambda_{ls} = \lambda_{ss} (1 + \alpha_{ls}) \quad (IV-34)$$

Les auteurs ont proposé une corrélation pour calculer ce paramètre en fonction de la longueur des chaînes hydrocarbonées des deux constituants :

$$\alpha_{ls} = -73,98 \frac{(l_l - l_s)^2}{l_s^3} + 0,01501 \quad (IV-35)$$

L'étude de **Coutinho et al.** (1996) n'ayant porté que sur des n-alcanes de plus de 20 atomes de carbone, cette corrélation s'est avérée inefficace en extrapolation. Les meilleurs résultats ont été obtenus en fixant, après ajustement, $\alpha_{ls} = -0,017$, la déviation absolue moyenne étant alors de 0,3 K.

Les deux modèles présentés ci-dessus permettent de restituer le comportement de la phase rotatoire de manière fiable. Leur précision est équivalente, mais le modèle CDLP présente l'avantage d'être totalement prédictif.

En ce qui concerne l'étude des phases tricliniques, nous avons choisi de calculer l'enthalpie libre d'excès à l'aide de l'équation de Margules à un paramètre :

$$g^E = \Omega x_1 x_2 \quad (\text{IV-36})$$

Le paramètre Ω est un coefficient que nous avons fixé de manière arbitraire à une valeur élevée afin de rendre compte de la non idéalité importante du système et provoquer la formation d'eutectiques. Au fur et à mesure que la valeur de ce coefficient augmente, les courbes de liquidus sont de plus en plus abruptes, et l'eutectique apparaît de manière plus prononcée. Pour une valeur de Ω suffisamment élevée, le diagramme de phase tend vers une limite qui correspond à un équilibre entre des solides purs totalement immiscibles et une phase liquide. C'est cette dernière configuration qui a permis de décrire au mieux les séries de points relatives aux températures de fusion finissante de chaque système binaire, mesurées à pression atmosphérique. Ce résultat conforte l'hypothèse d'immiscibilité quasi-totale en phase triclinique émise précédemment lors de la discussion relative à l'obtention des diagrammes de phase.

Les courbes d'équilibre liquide – solide à pression atmosphérique obtenues par modélisation sont représentées sur la Figure IV-15 pour le système {n-tétradécane + n-hexadécane} et sur la Figure IV-16 pour le système {n-tétradécane + n-pentadécane}. Pour comparaison, les points expérimentaux y sont également mentionnés.

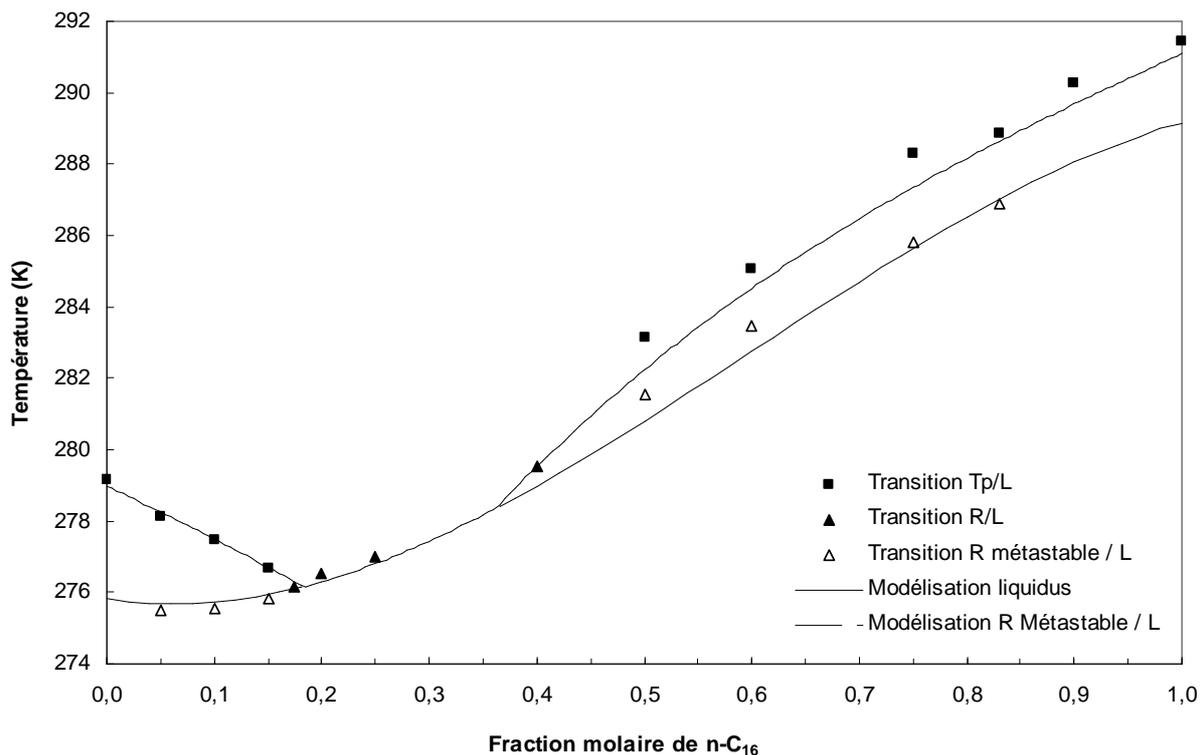


Figure IV-15 – Modélisation des équilibres liquide – solide du système {n-C₁₄ + n-C₁₆} à pression atmosphérique.

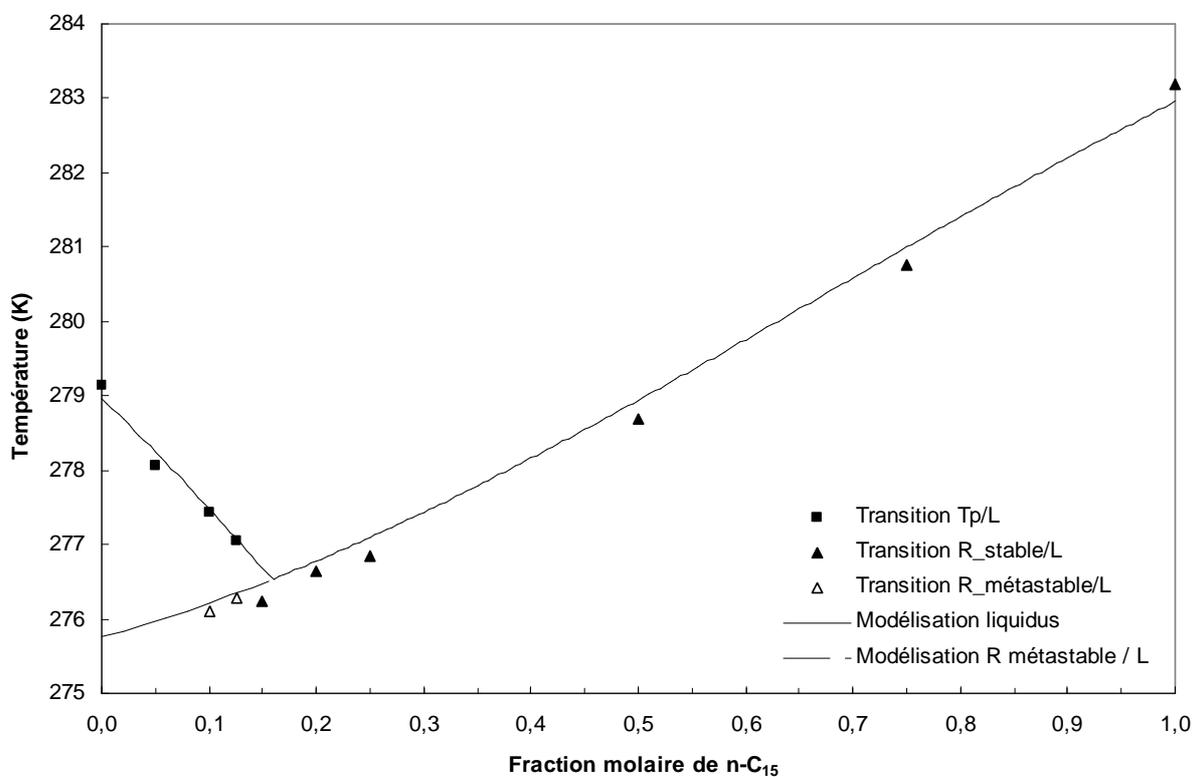


Figure IV-16 – Modélisation des équilibres liquide – solide du système {n-C₁₄ + n-C₁₅} à pression atmosphérique.

e) Modélisation des résultats sous haute pression : choix du coefficient β en fonction de la structure cristalline

Le coefficient β qui permet d'intégrer facilement le terme de Poynting a déjà été introduit dans l'équation (IV-24). Dans l'expression de la fugacité du composé i en phase solide $f_i^s(P)$ (Eq. (IV-26)), il permet de rendre compte de l'effet de la pression dans les calculs. D'après **Pauly et al.** (2000), ce coefficient doit être fixé à 0,90 pour modéliser correctement le comportement d'une phase solide orthorhombique au sein d'un mélange multiconstituants. Dans le cas des systèmes binaires étudiés dans ce travail, deux structures cristallines (triclinique ou rotatoire) qui réagissent différemment lors d'une variation de pression sont susceptibles d'apparaître. Dans les paragraphes IV.1.1 et IV.1.2, respectivement relatifs à l'étude expérimentale des systèmes {n-tétradécane + n-hexadécane} et {n-tétradécane + n-pentadécane}, il a été montré que les pentes des courbes de liquidus tracées dans un diagramme (T, P) dépendent de la nature cristalline de la phase solide en cours de fusion. Il est donc nécessaire de prendre en compte cette différence de comportement dans la modélisation des équilibres de phase par l'intermédiaire du coefficient β , dont la valeur dépend de la structure cristalline étudiée. Comme nous l'avons évoqué précédemment, l'obtention de ce paramètre grâce à des mesures expérimentales sur les mélanges est délicate car les volumes molaires partiels en phase solide sont des grandeurs difficilement accessibles. De ce fait, la valeur de β a été ajustée sur l'ensemble des températures de fusion finissante mesurées, de manière à ce que les courbes de liquidus sous pression obtenues par modélisation soient les plus fidèles possibles à l'expérience. Pour le système {n-tétradécane + n-hexadécane}, les meilleures valeurs du coefficient β sont $\beta_T = 0,850$ pour la phase triclinique et $\beta_R = 0,909$ pour la phase rotatoire. Pour le binaire {n-tétradécane + n-pentadécane}, les valeurs les plus adaptées sont respectivement $\beta_T = 0,855$ et $\beta_R = 0,907$. On remarque que le coefficient β ne dépend pas du système étudié mais uniquement de la structure cristalline de la phase solide. Il est donc possible de dégager deux valeurs moyennes, chacune correspondant à un type de réseau cristallin :

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_T = (0,852 \pm 0,003) \quad \text{pour la phase solide triclinique} \\ \beta_R = (0,908 \pm 0,002) \quad \text{pour la phase solide rotatoire} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} \text{(IV-37)} \\ \text{(IV-38)} \end{array}$$

Il est intéressant de comparer ces valeurs à celles que l'on peut obtenir pour des n-alcanes purs. En effet, le coefficient β , introduit dans l'équation (IV-24) pour calculer les volumes molaires partiels en phase solide à partir des volumes molaires en phase liquide, intervient pour les corps purs dans une équation analogue :

$$v_i^{S_0} = \beta^0 v_i^{L_0} \quad (\text{IV-39})$$

Nous différencions ici, grâce à l'exposant « 0 », la valeur de β mesurée pour les corps purs de celle attribuée aux mélanges, qui est a priori différente de la première car elle tient compte de la correction due aux volumes d'excès. Le coefficient β^0 peut être facilement obtenu expérimentalement grâce à des mesures de contraction de volume lors de la transition de phase liquide – solide. Le dispositif de microscopie sous pression ne permettant pas, à l'heure actuelle, de mesurer précisément des variations de volume, nous avons utilisé les données publiées dans la littérature par **Nelson et al.** (1960), **Templin** (1956), **Shaerer et al.** (1955), **Van Hook et al.** (1942) et **Würflinger et al.** (1973, 1984). Une compilation de ces travaux nous a permis de calculer les valeurs de β^0 pour chaque type de structure cristalline. Ainsi, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} \beta_T^0 = (0,85 \pm 0,01) \quad \text{pour la phase solide triclinique pure} \quad (\text{IV-40}) \\ \beta_R^0 = (0,90 \pm 0,01) \quad \text{pour la phase solide rotatoire pure} \quad (\text{IV-41}) \end{array} \right.$$

Aux incertitudes expérimentales près, les coefficients β^0 et β sont identiques pour une structure cristalline donnée. Ce résultat montre que les volumes d'excès sont négligeables pour des mélanges de paraffines de tailles voisines.

Cependant, bien que les valeurs de β aient été ajustées sur les valeurs expérimentales de température de fusion finissante, les modèles utilisés ne permettent pas de restituer parfaitement l'influence de la pression sur les équilibres liquide - solide, comme le montrent les diagrammes de phase représentés sur la Figure IV-17 pour le système {n-tétradécane + n-hexadécane} et sur la Figure IV-18 pour le système {n-tétradécane + n-pentadécane}. En effet, lors de la discussion des résultats expérimentaux dans les paragraphes précédents, nous avons vu que les compositions des points invariants, eutectiques et péritectiques, n'étaient pas

modifiées de manière significative sous l'effet de la pression. Or les courbes de liquidus décrites par le modèle ne reflètent pas ce comportement car les calculs laissent envisager que les compositions eutectiques s'enrichissent en composés lourds lorsque la pression augmente, tandis que le péritectique présent pour le système {n-tétradécane + n-hexadécane} se déplace vers des compositions plus riches en n-C₁₄.

Le problème semble venir d'une mauvaise description de l'influence de la pression sur le comportement de la phase triclinique. En effet, les courbes de liquidus expérimentales correspondant à la fusion de la phase triclinique sont d'autant plus incurvées que la pression est élevée (Figure IV-7 et Figure IV-11). Or cette modification de courbure n'apparaît pas sur les lignes de fusion obtenues par modélisation. Par conséquent, malgré une très bonne description du comportement de la phase rotatoire sur tout l'intervalle de pression, la superposition des faisceaux calculés pour chaque type de structure cristalline engendre des points eutectiques et péritectiques entachés d'erreur.

Il faut noter toutefois que, malgré une représentation imparfaite au voisinage de ces points invariants, les courbes de liquidus sont correctement modélisées pour de larges gammes de composition, en particulier pour des mélanges riches en l'un des constituants.

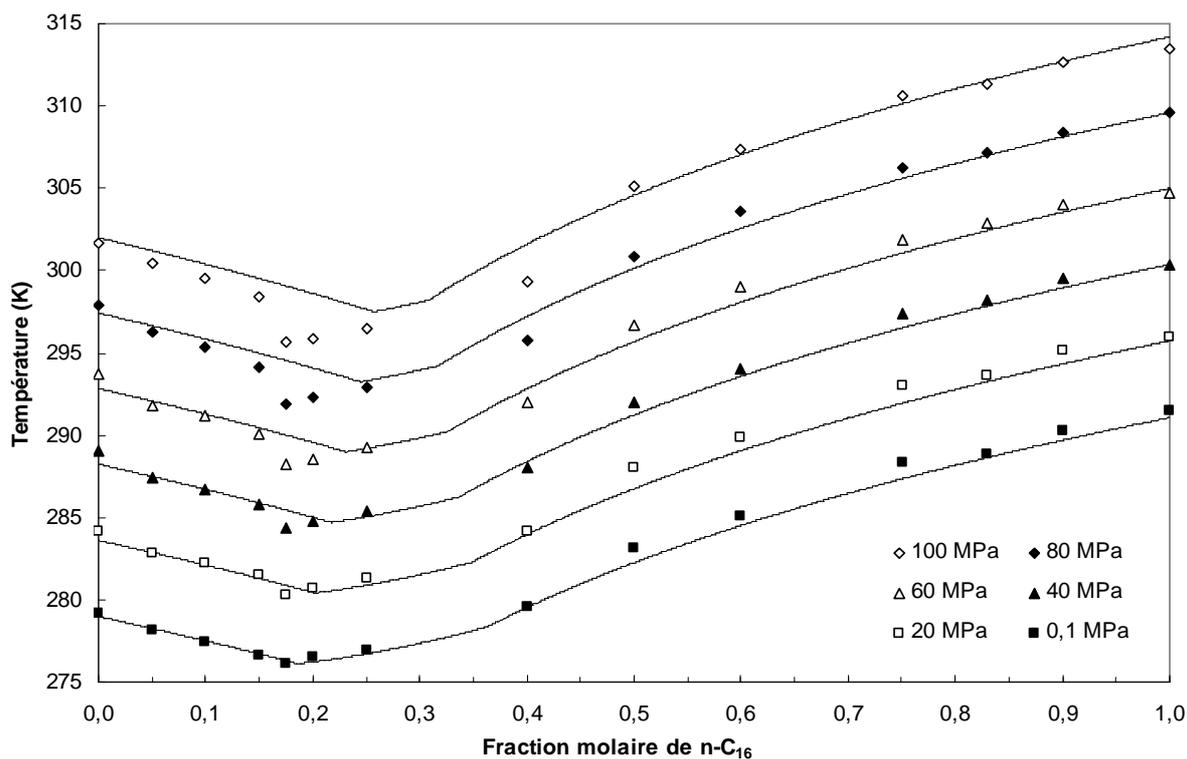


Figure IV-17 – Courbes de liquidus calculées pour le système {n-C₁₄ + n-C₁₆} en fonction de la fraction molaire en n-C₁₆, pour différentes pressions.

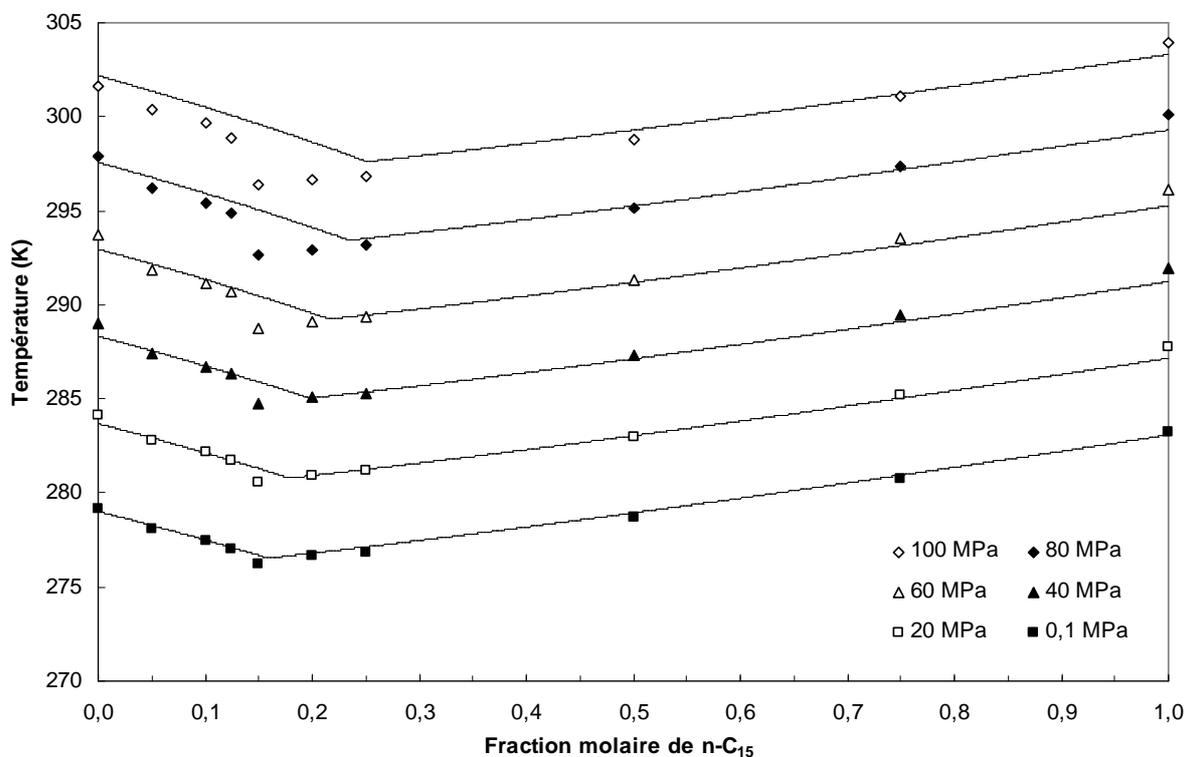


Figure IV-18 - Courbes de liquidus calculées pour le système {n-C₁₄ + n-C₁₅} en fonction de la fraction molaire en n-C₁₅, pour différentes pressions.

IV.2. Etude d'une distribution de paraffines

IV.2.1. Résultats expérimentaux

Dans la première partie de ce chapitre, il a été discuté de l'influence de la composition et de la pression sur les températures de fusion finissante de deux systèmes binaires constitués uniquement de n-alcanes. Ce paragraphe concerne un mélange multiconstituant de manière à étudier l'effet de la composition sur la T_{ff} d'un mélange de n-paraffines. Nous avons préparé neuf échantillons, chacun étant composé d'une distribution continue d'alcanes linéaires à partir du n-tridécane (n-C₁₃) en proportions équimassiques : on ajoute d'abord le n-C₁₄, puis le n-C₁₅ et ainsi de suite jusqu'au n-C₂₄. La différence d'un mélange à l'autre est le nombre de composés : l'échantillon M1 correspond au binaire {n-tridécane + n-tétradécane} alors que le mélange M9 contient les douze n-alcanes compris entre le n-C₁₃ et le n-C₂₄ (n-tétracosane). La composition exacte de ces systèmes, en pourcentage massique, est donnée dans le Tableau IV-8. La pureté et la provenance de chaque paraffine utilisée sont précisées dans le Tableau IV-9.

Malgré l'augmentation du nombre de constituants, les cristaux formés sont de taille importante et présentent de grandes similitudes avec ceux que l'on peut observer dans des mélanges binaires (Photo IV-2).

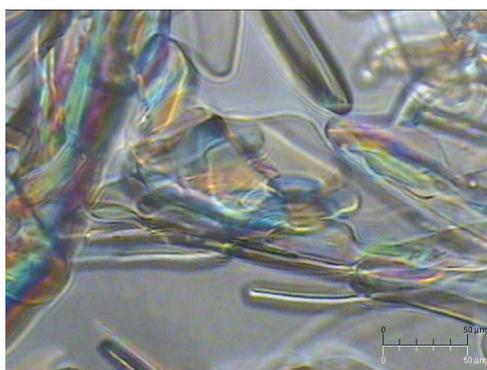


Photo IV-2 – Cristaux en cours de fusion, observés dans le mélange M4.

Les températures de fusion finissante que nous avons mesurées pour chaque système sont indiquées dans le Tableau IV-10, et leur variation en fonction de la pression correspond à la Figure IV-19. Nous y avons également reporté les températures de fusion du n-tridécane pur. Les courbes de liquidus obtenues sont toutes quasi linéaires quel que soit le système considéré. On remarque seulement une translation régulière des courbes vers les températures

supérieures au fur et à mesure que le nombre de n-alcane présents dans le mélange augmente. Le décalage en température plus important pour les mélanges M8 et M9 est dû à l'adjonction de deux composés supplémentaires au lieu d'un seul pour les autres mélanges (cf. Tableau IV-8).

Tableau IV-8 - Composition (en pourcentage massique) des différents mélanges étudiés.

| | M1 | M2 | M3 | M4 | M5 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| n-C ₁₃ | 50,02 | 33,27 | 24,86 | 19,94 | 16,63 |
| n-C ₁₄ | 49,98 | 33,39 | 24,87 | 19,97 | 16,60 |
| n-C ₁₅ | | 33,33 | 24,92 | 19,93 | 16,65 |
| n-C ₁₆ | | | 25,34 | 20,02 | 16,65 |
| n-C ₁₇ | | | | 20,13 | 16,62 |
| n-C ₁₈ | | | | | 16,86 |

| | M6 | M7 | M8 | M9 |
|-------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| n-C ₁₃ | 14,24 | 12,33 | 10,05 | 8,30 |
| n-C ₁₄ | 14,27 | 12,31 | 10,13 | 8,26 |
| n-C ₁₅ | 14,34 | 12,34 | 10,03 | 8,31 |
| n-C ₁₆ | 14,28 | 12,34 | 10,09 | 8,80 |
| n-C ₁₇ | 14,32 | 12,34 | 10,10 | 8,35 |
| n-C ₁₈ | 14,36 | 12,55 | 10,03 | 8,25 |
| n-C ₁₉ | 14,19 | 13,45 | 9,67 | 8,29 |
| n-C ₂₀ | | 12,33 | 11,21 | 8,44 |
| n-C ₂₁ | | | 8,96 | 8,16 |
| n-C ₂₂ | | | 9,73 | 8,21 |
| n-C ₂₃ | | | | 8,38 |
| n-C ₂₄ | | | | 8,25 |

Tableau IV-9 – Liste des n-alcane utilisés dans les mélanges M1 à M9.

| Nom | CAS | Pureté (%mass) | Provenance |
|---------------|----------|----------------|------------|
| n-Tridécane | 629-50-5 | 99 | Fluka |
| n-Tétradécane | 629-59-4 | 99 | Fluka |
| n-Pentadécane | 629-62-9 | 99 | Fluka |
| n-Hexadécane | 544-76-3 | 99,8 | Fluka |
| n-Heptadécane | 629-78-7 | 99 | Fluka |
| n-Octadécane | 593-45-3 | 99 | Aldrich |
| n-Nonadécane | 629-92-5 | 99 | Fluka |
| n-Eicosane | 112-95-8 | 99 | Aldrich |
| n-Heneicosane | 629-94-7 | 98 | Fluka |
| n-Docosane | 629-97-0 | 99 | Aldrich |
| n-Tricosane | 638-67-5 | 99 | Aldrich |
| n-Tétracosane | 646-31-1 | 99 | Fluka |

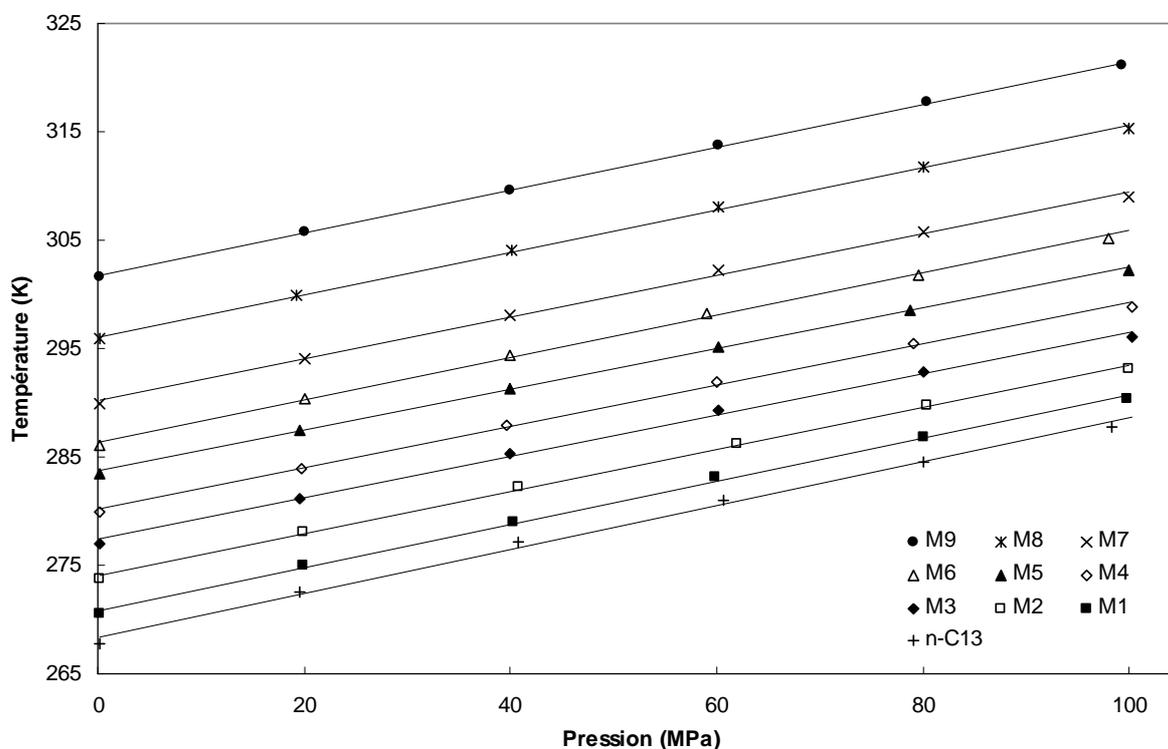


Figure IV-19 – Température de fusion finissante des différents mélanges M1 à M9 et du n-tridécane pur en fonction de la pression.

Tableau IV-10 – Température de fusion finissante des mélanges M1 à M9 en fonction de la pression.

| M1 | | M2 | | M3 | |
|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| P (MPa) | T_{ff} (K) | P (MPa) | T_{ff} (K) | P (MPa) | T_{ff} (K) |
| 0,1 | 270,6 | 0,1 | 273,7 | 0,1 | 277,0 |
| 19,9 | 275,0 | 19,9 | 278,1 | 19,5 | 281,2 |
| 40,2 | 279,0 | 40,7 | 282,2 | 40,0 | 285,3 |
| 59,9 | 283,1 | 61,9 | 286,3 | 60,1 | 289,3 |
| 80,0 | 286,9 | 80,3 | 289,8 | 80,0 | 292,8 |
| 99,8 | 290,4 | 100,0 | 293,2 | 100,3 | 296,1 |

| M4 | | M5 | | M6 | |
|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| P (MPa) | T_{ff} (K) | P (MPa) | T_{ff} (K) | P (MPa) | T_{ff} (K) |
| 0,1 | 279,9 | 0,1 | 283,4 | 0,1 | 286,1 |
| 19,8 | 284,0 | 19,5 | 287,5 | 20,0 | 290,4 |
| 39,6 | 288,0 | 40,0 | 291,3 | 39,9 | 294,4 |
| 60,0 | 292,0 | 60,1 | 295,2 | 59,1 | 298,3 |
| 79,0 | 295,4 | 78,8 | 298,6 | 79,5 | 301,8 |
| 100,3 | 298,8 | 100,0 | 302,2 | 98,0 | 305,2 |

| M7 | | M8 | | M9 | |
|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|
| P (MPa) | T_{ff} (K) | P (MPa) | T_{ff} (K) | P (MPa) | T_{ff} (K) |
| 0,1 | 289,9 | 0,1 | 295,9 | 0,1 | 301,6 |
| 20,0 | 294,1 | 19,2 | 299,9 | 20,0 | 305,7 |
| 39,9 | 298,1 | 40,1 | 304,1 | 40,0 | 309,6 |
| 60,1 | 302,2 | 60,1 | 308,1 | 60,1 | 313,7 |
| 80,0 | 305,7 | 80,0 | 311,8 | 80,3 | 317,7 |
| 100,0 | 309,0 | 100,0 | 315,3 | 99,3 | 321,1 |

Dans le Tableau IV-11 sont indiquées les valeurs des pentes moyennes $\Delta T/\Delta P$ obtenues pour les neuf échantillons M1 à M9 ainsi que celles relatives aux n-alcane purs (cf. Tableau III-5). Les pentes concernant le n-heneicosane (n-C₂₁) et le n-tétracosane (n-C₂₄) ont été évaluées à partir des données de **Würflinger et Schneider** (1973). On constate que les pentes des courbes de liquidus dans le diagramme (T, P) sont voisines pour tous les mélanges, indépendamment de la composition, avec une valeur moyenne de $(0,193 \pm 0,006)$ K. MPa⁻¹. Cette valeur est inférieure aux pentes indiquées pour les composés purs, et est à rapprocher de la valeur obtenue pour les systèmes binaires {n-tétradécane + n-hexadécane} et {n-tétradécane + n-pentadécane} en phase rotatoire, soit respectivement $(0,196 \pm 0,004)$ K.MPa⁻¹ et $(0,202 \pm 0,004)$ K.MPa⁻¹. Ce fait sera pris en compte lors de la modélisation du comportement de phase de ces systèmes.

Tableau IV-11 – Comparaison des pentes moyennes $\Delta T/\Delta P$ obtenues pour les mélanges M1 à M9 et des pentes relatives aux n-alcane purs (* : Würflinger et Schneider (1973)).

| Mélange | Pente (K.MPa ⁻¹) | Corps pur | Pente (K.MPa ⁻¹) |
|----------------|------------------------------|-------------------|------------------------------|
| M1 | 0,199 | n-C ₁₃ | 0,204 |
| M2 | 0,195 | n-C ₁₄ | 0,228 |
| M3 | 0,191 | n-C ₁₅ | 0,206 |
| M4 | 0,189 | n-C ₁₆ | 0,224 |
| M5 | 0,188 | n-C ₁₇ | 0,217 |
| M6 | 0,195 | n-C ₁₈ | 0,236 |
| M7 | 0,191 | n-C ₁₉ | 0,217 |
| M8 | 0,194 | n-C ₂₀ | 0,246 |
| M9 | 0,197 | n-C ₂₁ | 0,230* |
| Moyenne | 0,193 | n-C ₂₄ | 0,230* |

La Figure IV-20 montre l'influence de la masse molaire équivalente d'un mélange sur sa température de fusion finissante pour différentes pressions. Pour cela, nous avons réalisé une interpolation des données affichées dans le Tableau IV-10 afin de calculer les T_{ff} des mélanges M1 à M9 correspondant aux pressions {0,1 ; 20 ; 40 ; 60 ; 80 ; 100} MPa. La masse molaire équivalente M_{eq} de chaque système a été calculée grâce à la relation :

$$M_{eq} = \sum_{i=1}^N x_i M_i \quad (\text{IV-42})$$

où x_i est la fraction molaire du composé i dans le mélange et M_i sa masse molaire. Les différentes valeurs de M_{eq} sont fournies dans le Tableau IV-12.

Les courbes de la Figure IV-20 mettent en évidence une dépendance linéaire entre les températures de fusion finissante et la masse molaire équivalente du mélange, quelle que soit la pression. Une approximation linéaire réalisée sur chacune des courbes permet de calculer comme valeur moyenne $\Delta T/\Delta M_{eq} = (0,499 \pm 0,008) \text{ K}/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$.

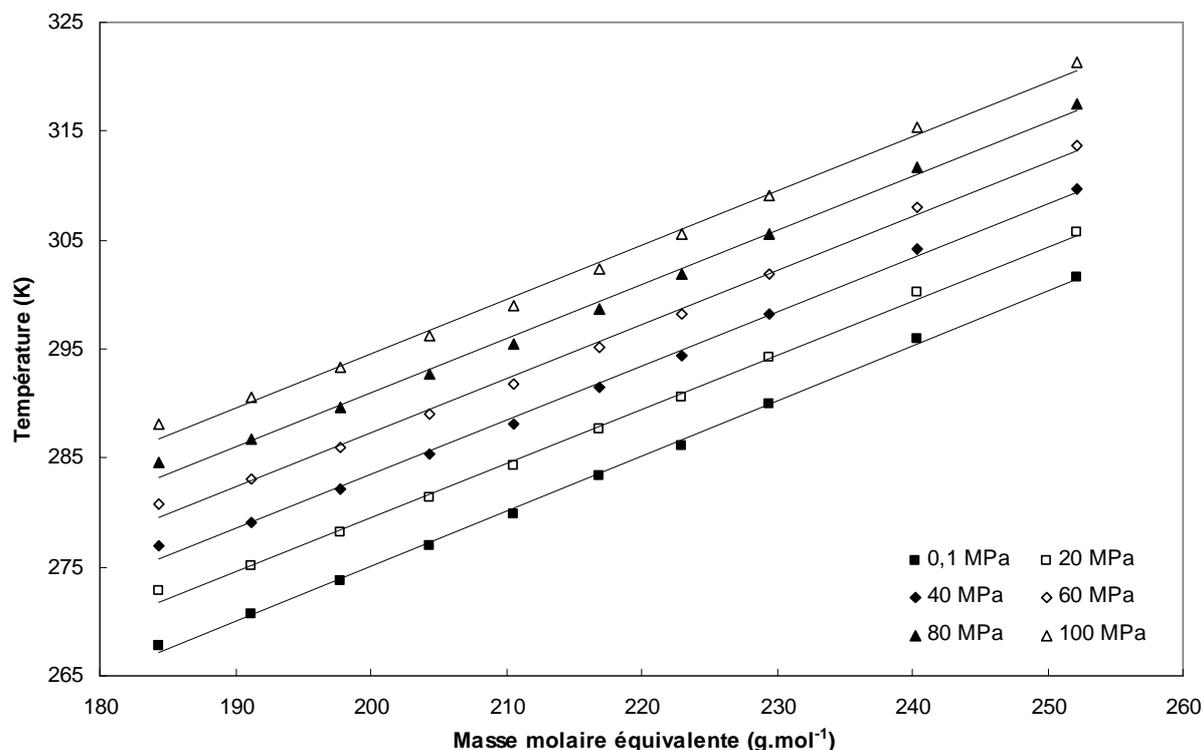


Figure IV-20 – Variation de la température de fusion finissante en fonction de la masse molaire équivalente des mélanges M1 à M9 pour différentes pressions. Les T_{ff} ont été obtenues par interpolation des valeurs du Tableau IV-10.

Tableau IV-12 – Masse molaire équivalente et température de fusion finissante des systèmes {n-C₁₄ + n-C₁₅}, {n-C₁₄ + n-C₁₆} et des mélanges M1 à M9.

| x_m | M_{eq} (g.mol ⁻¹) | T_{ff} (K) | | M_{eq} (g.mol ⁻¹) | T_{ff} (K) |
|--|------------------------------------|--------------|-------|------------------------------------|--------------|
| 0,100 | 199,71 | 276,1 | | M1 | 191,12 |
| 0,125 | 200,05 | 276,3 | | M2 | 197,74 |
| 0,150 | 200,38 | 276,2 | | M3 | 204,31 |
| n-C₁₄ + n-C₁₅ (x_m = fraction massique en n-C ₁₅) | 0,200 | 201,05 | 276,7 | M4 | 210,62 |
| | 0,250 | 201,73 | 276,9 | M5 | 216,88 |
| | 0,500 | 205,17 | 278,7 | M6 | 222,94 |
| | 0,750 | 208,74 | 280,8 | M7 | 229,41 |
| | 1,000 | 212,42 | 283,2 | M8 | 240,40 |
| | | | | M9 | 252,12 |
| 0,050 | 199,63 | 275,5 | | | |
| 0,100 | 200,88 | 275,6 | | | |
| 0,150 | 202,15 | 275,9 | | | |
| 0,175 | 202,79 | 276,2 | | | |
| n-C₁₄ + n-C₁₆ (x_m = fraction massique en n-C ₁₆) | 0,200 | 203,44 | 276,5 | | |
| | 0,250 | 204,74 | 277,0 | | |
| | 0,400 | 208,74 | 279,5 | | |
| | 0,500 | 211,50 | 281,3 | | |
| | 0,600 | 214,33 | 283,5 | | |
| | 0,750 | 218,72 | 285,8 | | |
| | 0,830 | 221,13 | 286,9 | | |

IV.2.2. Comparaison de la T_{ff} à pression atmosphérique des différents systèmes étudiés en phase rotatoire

Les paragraphes IV.1.1 et IV.1.2 concernent les températures de fusion finissante de deux systèmes binaires composés de n-alcanes, le {n-C₁₄ + n-C₁₆} et le {n-C₁₄ + n-C₁₅}. Une phase solide de structure rotatoire apparaît pour certaines compositions, comme c'est le cas pour les distributions continues M1 à M9.

Il est intéressant de rassembler sur un même graphique les résultats relatifs à la T_{ff} de toutes les phases rotatoires rencontrées dans ces différents systèmes. Pour cela, comme pour

les mélanges M1 à M9, la masse molaire équivalente M_{eq} des échantillons binaires dont la composition donne naissance à une phase solide rotatoire, stable ou métastable, a été calculée. La masse molaire équivalente et la température de fusion finissante à pression atmosphérique de chaque système sont indiquées dans le Tableau IV-12.

Rappelons ici que les n-alcanes impairs, ainsi que les n-alcanes pairs à partir du n-docosane (n-C₂₂), présentent aussi une phase solide de haute température de structure rotatoire. La variation de leur température de fusion (**Broadhurst** (1962)) en fonction de la masse molaire est illustrée sur la Figure IV-21. Sur l'intervalle de masse molaire considéré (de 150 à 600 g.mol⁻¹), une représentation empirique est donnée par :

$$T_f (K) = \exp\left(6,0085 - \frac{77,345}{M_{eq}}\right) \quad (\text{IV-43})$$

Comme on peut le voir dans le Tableau IV-12, la masse molaire équivalente des mélanges étudiés dans ce paragraphe est comprise entre 191,12 et 252,12 g.mol⁻¹. La Figure IV-22 correspond à cet intervalle. On y a reporté les températures de fusion finissante des deux systèmes binaires {n-C₁₄ + n-C₁₆} et {n-C₁₄ + n-C₁₅}, ainsi que celles des mélanges M1 à M9. On remarque une dépendance de type affine entre la T_{ff} et la masse molaire équivalente M_{eq} sur cet intervalle :

$$T_{ff} (K) = 0,5 M_{eq} + 175,6 \quad (\text{IV-44})$$

Il est intéressant de souligner que les températures de fusion du n-C₁₃, du n-C₁₅ et du n-C₁₇ purs vérifient également cette équation.

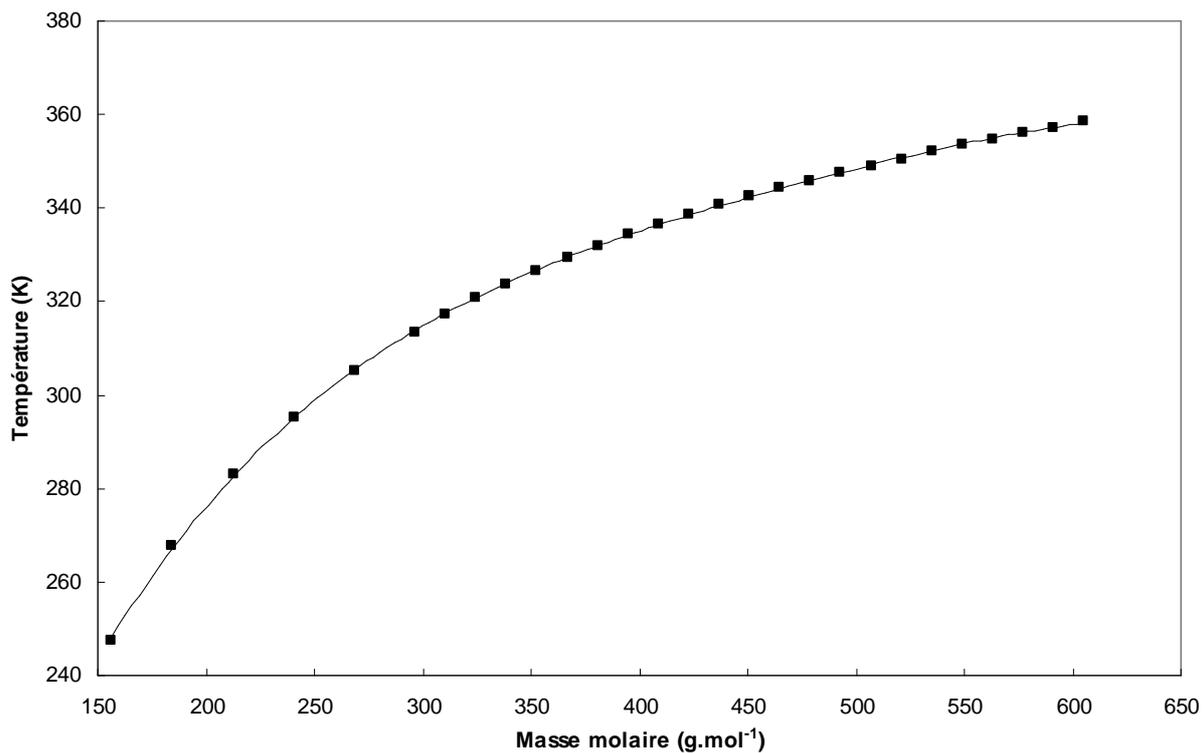


Figure IV-21 – Variation en fonction de la masse molaire de la température de fusion des n-alcanes purs présentant une phase solide rotatoire.

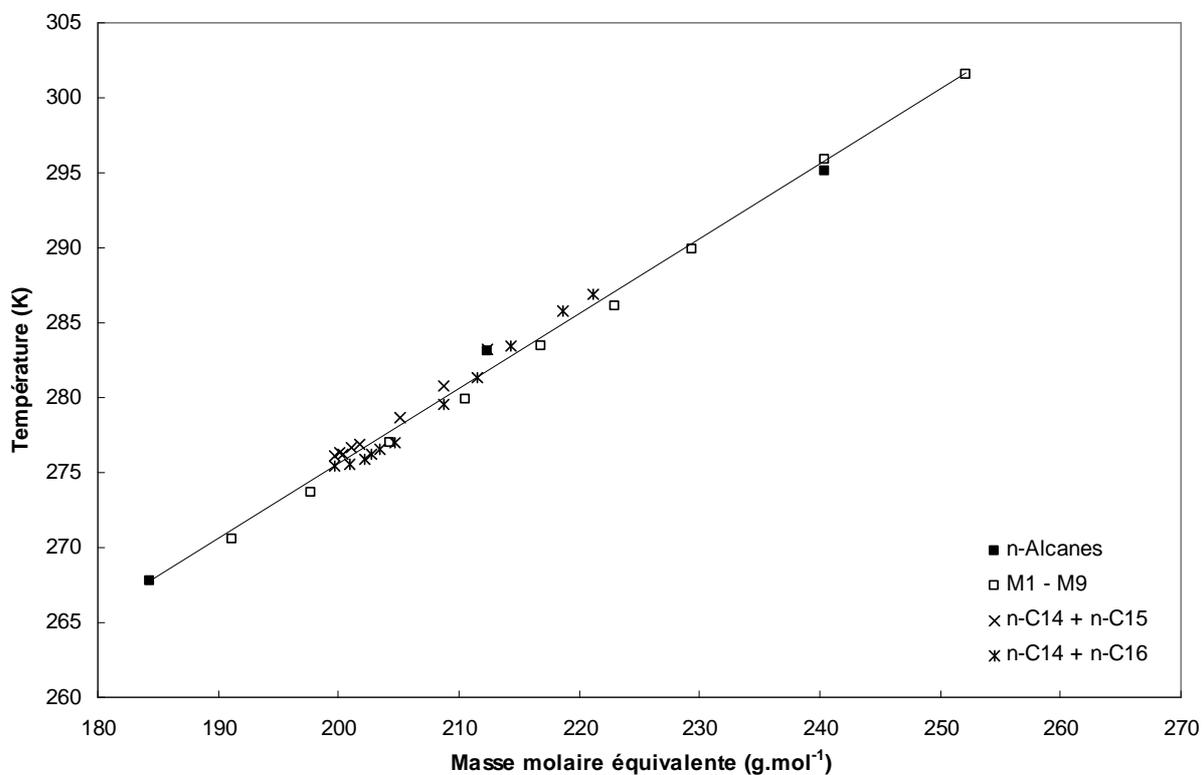


Figure IV-22 – Variation en fonction de la masse molaire équivalente de la température de fusion finissante pour les systèmes synthétiques présentant une phase solide rotatoire. Comparaison avec la température de fusion du n-C₁₃, du n-C₁₅ et du n-C₁₇ purs.

IV.2.3. Modélisation des distributions continues de n-alcane

Pour la plupart des systèmes multiconstituants présentés dans la littérature (**Coutinho et al.** (2005), **Pauly et al.** (2004, 2003, 2001, 2000)), il est d'usage de considérer que la phase solide qui apparaît dans les mélanges possède une structure cristalline orthorhombique β . Comme nous l'avons déjà mentionné lors de la modélisation des systèmes binaires, il est impératif de considérer chaque composé pur sous la même forme cristalline que la phase solide du mélange. Or, si la phase solide de basse température des n-alcane impairs correspond bien à une structure orthorhombique, les n-alcane pairs jusqu'au n-hexacosane (n-C₂₆) compris présentent une phase solide de structure soit monoclinique, soit triclinique (**Rakotosaona** (2005)). De ce fait, il est nécessaire de procéder à une interpolation des données relatives aux composés impairs pour connaître :

- d'une part, les température et enthalpie de fusion des n-alcane pairs considérés dans une hypothétique phase rotatoire R (cf. § IV.1.4, équations (IV-28) et (IV-29)) ;
- d'autre part, les température et enthalpie de transition solide – solide des mêmes n-alcane pairs, d'une hypothétique phase orthorhombique β de basse température vers une phase rotatoire R de haute température.

Suite à cette interpolation, il est possible de considérer une transformation $\beta \rightarrow R \rightarrow L$ identique pour tous les composés purs, transformation qui est réelle dans le cas des n-alcane impairs ou fictive dans le cas des n-alcane pairs. Les corrélations utilisées pour calculer les température et enthalpie de transition solide – solide sont celles fournies par **Pauly** (2000) :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_i^{tr} (K) = 0,0041 Nc_i^3 - 0,4483 Nc_i^2 + 17,876 Nc_i + 89,288 \quad (IV-45) \\ H_i^{tr} (kJ.mol^{-1}) = -0,005 Nc_i^3 + 0,3475 Nc_i^2 - 6,1759 Nc_i + 39,77 \quad (IV-46) \end{array} \right.$$

Etant donné que les composés purs subissent une transformation solide – solide, il est important d'en tenir compte lors du calcul des fugacités en phase solide. Rappelons que l'équation (IV-23) est issue d'une simplification de l'équation (IV-21) qui suppose qu'il n'y a pas de transition solide – solide, ce qui n'est plus valable dans le cas présent. Il convient donc d'adopter la forme générale de la fugacité en phase solide du composé i , à la pression P :

$$f_i^S(P) = x_i^S \gamma_i^S(P_0) [f_i^{L_0}(P_0)]^{1-\beta} [f_i^{L_0}(P)]^\beta \exp \left[-\frac{\Delta H_i^m}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^m} \right) - \frac{\Delta H_i^{tr}}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^{tr}} \right) \right] \quad (\text{IV-47})$$

qui généralise la relation (IV-26). Le coefficient β est pris égal à 0,90, valeur proposée par **Pauly et al.** (2000).

Pour les systèmes multiconstituants, il convient également de généraliser l'équation de Wilson (IV-32) utilisée lors de l'étude des systèmes binaires :

$$\ln \gamma_i = 1 - \ln \sum_j x_j \Lambda_{ij} - \sum_k \frac{x_k \Lambda_{ki}}{\sum_j x_j \Lambda_{kj}} \quad (\text{IV-48})$$

avec
$$\Lambda_{ij} = \exp \left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ji}}{RT} \right) \quad (\text{IV-49})$$

Pour le calcul des énergies d'interaction λ_{ij} , on utilise l'équation (IV-33) et l'on conserve l'approximation $\lambda_{ij} = \lambda_{ii}$, i désignant le composé dont la chaîne hydrocarbonée est la plus courte.

Le Tableau IV-13 présente les températures de fusion finissante à pression atmosphérique obtenues par modélisation et leurs écarts par rapport aux valeurs expérimentales. Il apparaît clairement que, si le modèle semble donner de bons résultats pour les mélanges M6 à M9, il perd en efficacité pour les mélanges de masse molaire équivalente plus légère et les prévisions se dégradent au fur et à mesure que l'on se rapproche du mélange M1, i.e. le système binaire {n-tridécanne + n-tétradécanne}.

Tableau IV-13 – Comparaison des températures de fusion finissante expérimentales et calculées, à pression atmosphérique, pour chaque mélange en supposant que la structure cristalline est orthorhombique.

| Mélange | T _{ff} exp. (K) | T _{ff} calc.(K) | ΔT (K) |
|---------|--------------------------|--------------------------|--------|
| M1 | 270,6 | 267,7 | -2,9 |
| M2 | 273,7 | 271,2 | -2,5 |
| M3 | 277,0 | 274,9 | -2,1 |
| M4 | 279,9 | 278,6 | -1,3 |
| M5 | 283,4 | 282,3 | -1,1 |
| M6 | 286,1 | 285,8 | -0,3 |
| M7 | 289,9 | 290,1 | 0,2 |
| M8 | 295,9 | 296,3 | 0,4 |
| M9 | 301,6 | 302,4 | 0,8 |

Cependant, comme le montre le diagramme de phase proposé par **Metivaud et al.** (1999), un mélange équimassique de n-tridécane et de n-tétradécane cristallise en phase rotatoire et non pas en phase orthorhombique. Le modèle utilisé n'est donc pas adapté à ce cas. Apparemment, le même problème se pose pour les échantillons M2 à M5, alors que les résultats obtenus pour les systèmes M6 à M9 décrivent correctement le comportement de phase de ces derniers. Ces observations pourraient s'expliquer de deux manières :

- soit les mélanges M1 à M5 se solidifient en une structure cristalline différente des mélanges M6 à M9, auquel cas il sera nécessaire d'adopter deux modèles différents pour décrire ces divers systèmes,
- soit tous les mélanges cristallisent en phase rotatoire, auquel cas il faudra expliquer les bons résultats obtenus pour les mélanges M6 à M9 à partir d'hypothèses erronées.

Supposons dans un premier temps que les mélanges M6 à M9 cristallisent en phase orthorhombique. Nous avons vu que les températures de fusion finissante calculées à pression atmosphérique sont satisfaisantes (Tableau IV-13). En ce qui concerne les résultats sous pression, la Figure IV-23 montre que les températures de fusion finissante calculées s'écartent des températures d'équilibre expérimentales au fur et à mesure que la pression augmente. Cependant, cet écart diminue lorsque le nombre de constituants augmente : à 100 MPa, il est

de 3 K pour le mélange M6 et vaut 2 K pour le mélange M9. Il semble donc que le modèle orthorhombique donne des résultats corrects pour des mélanges dotés d'un grand nombre de constituants. Toutefois, il s'avère peu précis car la déviation absolue moyenne entre les points expérimentaux et les températures de fusion finissante calculées pour les mélanges M6 à M9 est supérieure à 1,4 K. Ce calcul ne tient pas compte des résultats concernant les mélanges M1 à M5, qui conduiraient bien entendu à un écart encore plus important.

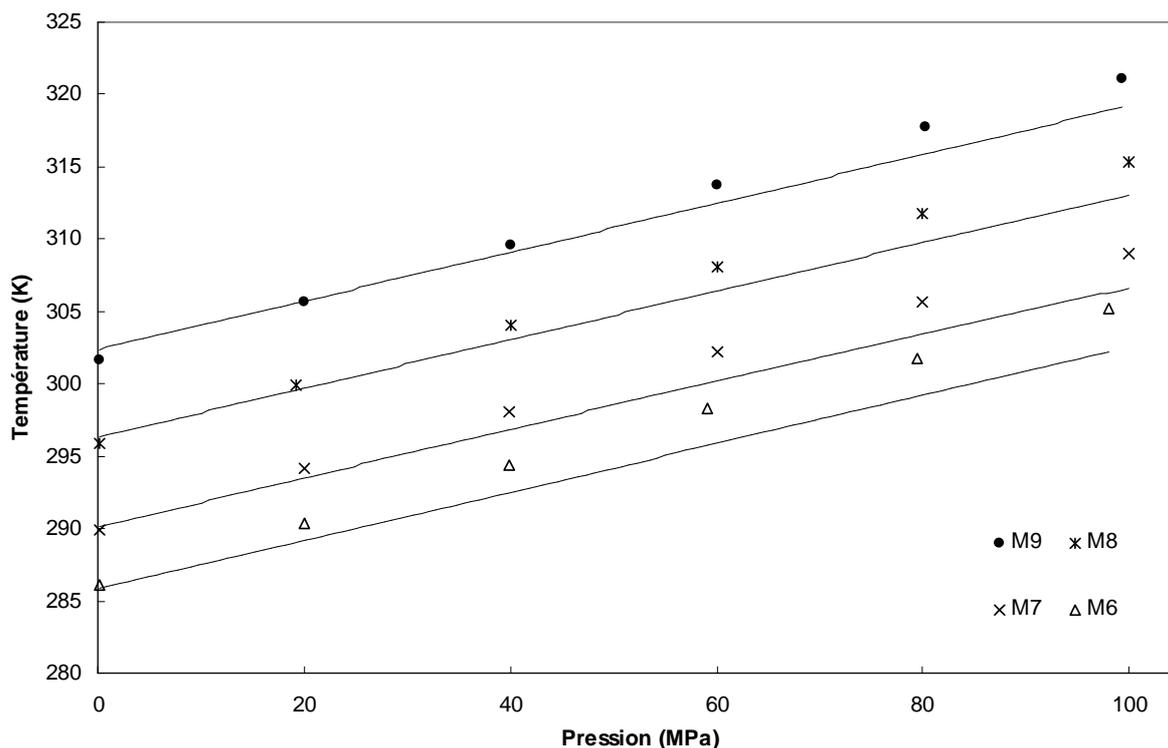


Figure IV-23 – Variation en fonction de la pression de la température de fusion finissante des mélanges M6 à M9. Les courbes en trait plein correspondent à la modélisation, en supposant que la structure cristalline de la phase solide est orthorhombique.

Supposons à présent que les mélanges M1 à M9 cristallisent en phase rotatoire. Cette hypothèse peut se justifier à partir des résultats obtenus pour les pentes moyennes $\Delta T/\Delta P$ des courbes de liquidus (Tableau IV-11). En effet, leur valeur moyenne de $(0,193 \pm 0,006)$ K.MPa^{-1} est voisine de celles des courbes de transition rotatoire – liquide observée dans le cas des systèmes binaires de n-alcanes (Tableau IV-4 et Tableau IV-6).

Mentionnons que les récents travaux de **Briard et al.** (2005) et de **Rakotsoana** (2005) confirment cette hypothèse en montrant que les mélanges synthétiques de n-alcanes cristallisent effectivement en une phase solide rotatoire. La phase orthorhombique n'apparaît

quant à elle que pour des températures inférieures à la température de fusion finissante du mélange. La détermination d'une T_{ff} passe donc par l'étude de la transition $R - L$.

La modélisation de cette transition a été réalisée à l'aide de l'équation de Wilson, utilisée précédemment avec succès pour calculer les courbes de liquidus $R + L$ des systèmes binaires puis généralisée à plusieurs composés (équation (IV-48)). Les paramètres correctifs α_{is} sont pris égaux à 0. Les corps purs sont supposés être dotés d'une structure cristalline rotatoire à l'état solide, et les formules de corrélation (IV-28) et (IV-29) permettent d'évaluer les températures et enthalpies de fusion correspondantes pour les n-alcane dépourvus de ce type de phase solide. D'après l'équation (IV-47), l'effet de la pression est sensible à la valeur du coefficient β que nous avons fixé ici à $\beta_R = 0,908$, valeur qui avait été trouvée pour les systèmes binaires.

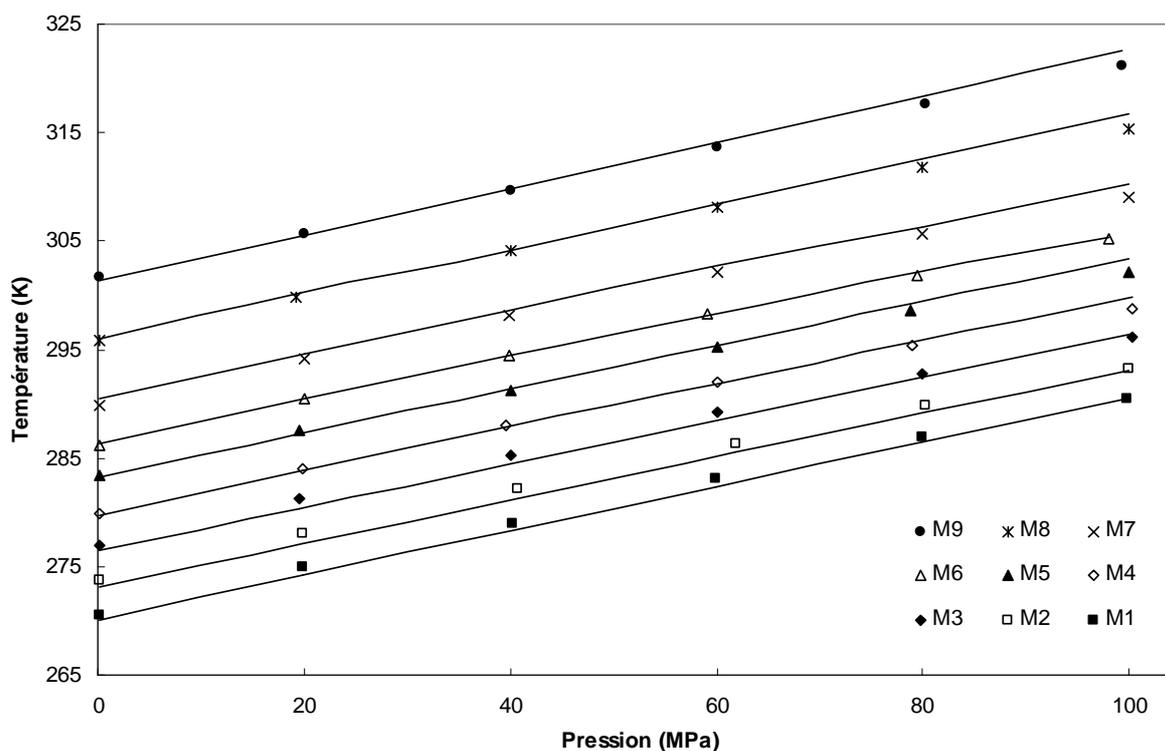


Figure IV-24 – Variation en fonction de la pression de la température de fusion finissante des mélanges M1 à M9. Les courbes en trait plein correspondent à la modélisation, en supposant que la structure cristalline de la phase solide est rotatoire.

Sur la Figure IV-24 sont représentés les points expérimentaux et les courbes théoriques. Il apparaît clairement que, contrairement au modèle orthorhombique, les courbes de liquidus calculées à l'aide du modèle rotatoire traduisent de manière très précise le

comportement de phase de tous les mélanges, sans distinction. La déviation absolue moyenne évaluée sur l'ensemble des points expérimentaux est seulement de 0,5 K.

Pourtant, en supposant la structure cristalline orthorhombique, les résultats de la modélisation relatifs aux mélanges M6 à M9 les plus riches en constituants sont satisfaisants à pression atmosphérique (cf. Tableau IV-13). Cela peut se comprendre si, au fur et à mesure que la distribution en n-alcanes s'étend, la température de transition solide – solide $\beta \rightarrow R$ se rapproche de la température de fusion finissante en phase rotatoire. C'est ce que l'on observe dans le cas des n-alcanes impairs purs à partir des données de **Broadhurst** (1962) : au fur et à mesure que la chaîne hydrocarbonée s'allonge, le domaine d'existence de la phase rotatoire diminue, au point de disparaître totalement à partir du n-tétratétracontane $C_{44}H_{90}$, dont la fusion s'effectue en phase orthorhombique. En contrepartie, le désordre qui augmente dans le cas de mélanges devrait accentuer la stabilité des phases rotatoires désordonnées. Il faudrait donc effectuer des études cristallographiques sur les systèmes M1 à M9 pour déterminer la validité de cette hypothèse. Cela n'a pu être réalisé dans le cadre de ce travail.

Toutefois, si l'on suppose que le domaine d'existence de la phase rotatoire se réduit effectivement lorsque la distribution s'allonge et que la masse molaire équivalente du mélange augmente, il est possible de modéliser à pression atmosphérique le comportement de phase de longues distributions continues de paraffines en considérant que la phase solide est indifféremment rotatoire ou orthorhombique. Par contre, l'influence de la pression sur les températures de fusion finissante dépendant de la nature de la structure cristalline des solides, comme cela a été vu dans le cas des systèmes binaires, une hypothèse erronée sur la structure cristalline conduit inévitablement à une mauvaise description de la courbe de liquidus en pression.

IV.3. Etude du comportement d'une cire paraffinique dissoute dans un solvant

Le mélange étudié est composé de 16,34% en masse d'une cire commerciale (PROLABO) dont la température de fusion à pression atmosphérique est estimée par le fabricant à 52-54°C et dont la composition en n-paraffines est donnée dans le Tableau IV-14. Cette cire est constituée d'une distribution continue de n-alcanes entre le n-eicosane (n-C₂₀) et le n-hentriacontane (n-C₃₁). Le solvant utilisé est du n-tétradécane (n-C₁₄) provenant de chez ALDRICH et dont la pureté est supérieure à 99%.

Tableau IV-14 Composition en pourcentage massique de la cire commerciale.

| | | | |
|-------------------|-------|-------------------|------|
| n-C ₂₀ | 0,05 | n-C ₃₂ | 1,19 |
| n-C ₂₁ | 0,59 | n-C ₃₃ | 0,47 |
| n-C ₂₂ | 3,74 | n-C ₃₄ | 0,22 |
| n-C ₂₃ | 10,81 | n-C ₃₅ | 0,12 |
| n-C ₂₄ | 17,68 | n-C ₃₆ | 0,08 |
| n-C ₂₅ | 16,79 | n-C ₃₇ | 0,05 |
| n-C ₂₆ | 13,95 | n-C ₃₈ | 0,04 |
| n-C ₂₇ | 9,30 | n-C ₃₉ | 0,03 |
| n-C ₂₈ | 6,93 | n-C ₄₀ | 0,02 |
| n-C ₂₉ | 5,15 | n-C ₄₁ | 0,02 |
| n-C ₃₀ | 3,86 | n-C ₄₂ | 0,01 |
| n-C ₃₁ | 2,59 | Autres | 6,32 |

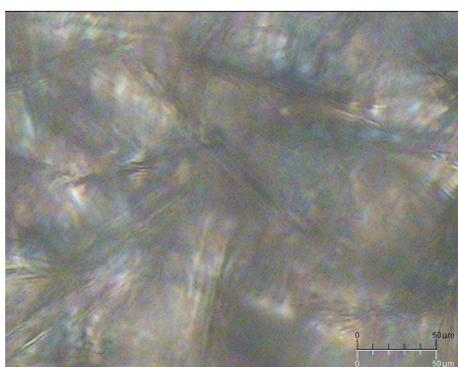


Photo IV-3 – Cristaux formés au sein du mélange {n-C₁₄ + cire multiparaffinique}, 4 K au-dessous de la température de fusion finissante.

La Photo IV-3 montre l'allure des cristaux qui se forment dans ce type de mélange. Ils présentent une taille importante et se développent rapidement en dessous de la température de fusion finissante.

Les valeurs de la température de fusion finissante de ce système mesurée en fonction de la pression sont reportées dans le Tableau IV-15 et représentées sur la Figure IV-25. Les courbes obtenues par modélisation sont également indiquées sur la figure. La courbe de liquidus affiche une allure quasi-linéaire comme cela a été observé pour les systèmes étudiés précédemment ; sa pente moyenne $\Delta T/\Delta P$ est égale à $(0,188 \pm 0,004) \text{ K.MPa}^{-1}$.

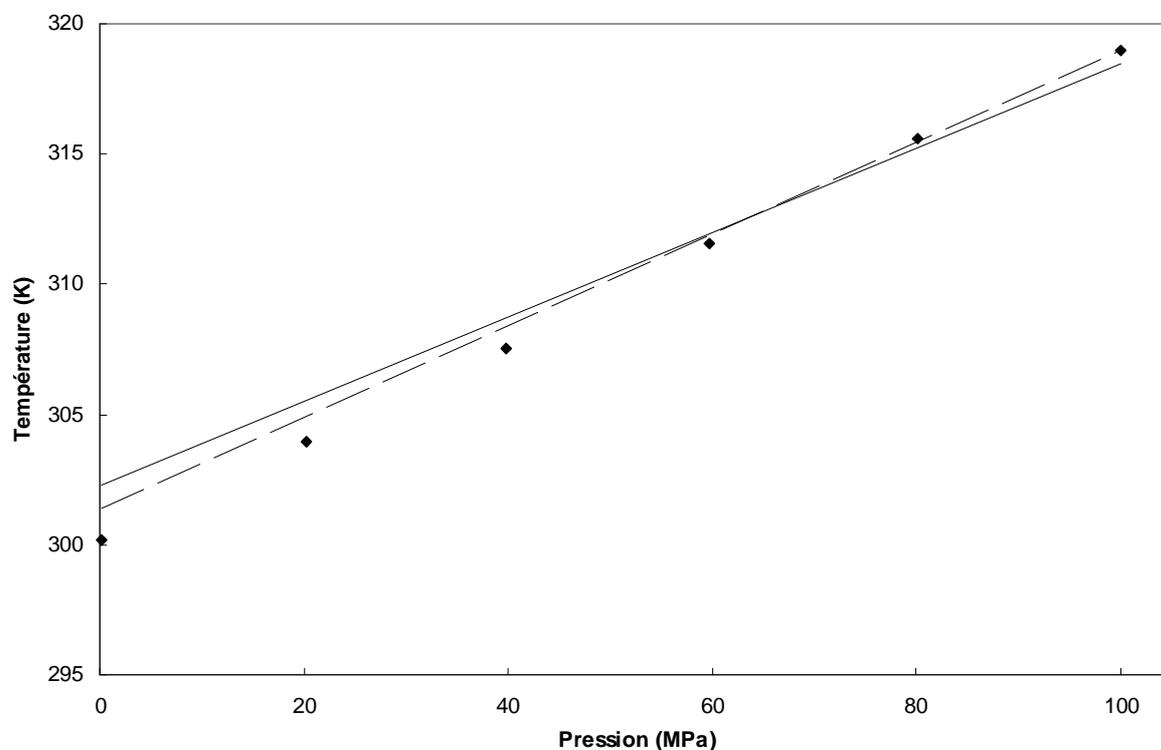
Bien que cette valeur soit voisine de celles obtenues pour des phases solides de type rotatoire, le mélange {n-tétradécane + cire multiparaffinique} cristallise en phase orthorhombique de par la présence de solvant en quantité importante, supérieure à 50% en fraction massique (**Chevallier et al.** (2000)). La modélisation du comportement de phase de ce système nécessitera donc le recours à un cycle de transformation $\beta \rightarrow R \rightarrow L$ pour chaque composé pur, comme cela a été expliqué dans le paragraphe précédent traitant des distributions continues de n-alcanes. La phase orthorhombique existant uniquement pour les n-alcanes possédant un nombre impair d'atomes de carbone, les températures et enthalpies d'une hypothétique transition $\beta \rightarrow R$ ont été calculées respectivement à partir des équations (IV-45) et (IV-46) pour les n-alcanes pairs. En revanche, la transition $R \rightarrow L$ existe réellement pour tous les n-alcanes, pairs et impairs, à partir du n-C₂₁. Les données que nous avons utilisées dans les calculs sont issues des travaux de **Broadhurst** (1962). Seul le n-C₂₀ nécessite les interpolations proposées par les équations (IV-28) et (IV-29).

En ce qui concerne le n-C₁₄, les données relatives à la transition liquide – solide ne sont pas utilisées dans les calculs. En effet, ce composé est utilisé comme solvant dans le système étudié et n'intervient donc pas dans la composition de la phase solide.

La non-idéalité de la phase solide est traduite en utilisant, comme précédemment, l'équation de Wilson (IV-48). Le coefficient β qui apparaît dans le calcul de la fugacité en phase solide à la température T et à la pression P (équation (IV-47)) sera pris égal à 0,90 (**Pauly et al.** (2000)).

Tableau IV-15 – Température de fusion finissante expérimentale T_{exp} en fonction de la pression pour le système {n-C₁₄ + cire multiparaffinique}. Comparaison avec les données T_{calc} obtenues par modélisation.

| P (MPa) | T_{exp} (K) | T_{calc} (K) |
|---------|---------------|----------------|
| 0,1 | 300,2 | 302,2 |
| 20,2 | 304,0 | 305,6 |
| 39,9 | 307,6 | 308,8 |
| 59,8 | 311,6 | 312,0 |
| 80,2 | 315,6 | 315,2 |
| 100,0 | 319,0 | 318,4 |


Figure IV-25 – Variation de la température de fusion finissante du mélange {n-C₁₄ + cire multiparaffinique} en fonction de la pression (♦ : valeurs expérimentales). Comparaison avec la modélisation (— : $\alpha_s = 0$ et $\beta = 0,90$; --- : α_s est obtenu à l'aide de la corrélation de Coutinho et al. (1996) et $\beta = 0,89$).

En ce qui concerne la phase liquide, il est nécessaire de tenir compte ici de la forte dissymétrie qui existe entre les divers composés, en particulier entre le solvant n-C₁₄ et les paraffines plus lourdes constituant la cire commerciale. Plutôt que d'utiliser une règle de mélange classique sur le terme attractif a de l'équation d'état (cf. équation (IV-7)), nous

avons employé la règle de mélange LCVM (de l'anglais « *Linear Combination of the Vidal and Michelsen mixing rules* ») :

$$\alpha = \frac{a}{bRT} = \left(\frac{\lambda}{A_v} + \frac{1-\lambda}{A_m} \right) \frac{G^E}{RT} + \frac{1-\lambda}{A_m} \sum_i x_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) + \sum_i x_i \alpha_i \quad (\text{IV-50})$$

Il s'agit, comme son nom l'indique, d'une combinaison linéaire des règles de mélange établies par **Vidal** (1978) et **Michelsen** (1990). Le coefficient de pondération λ permet d'attribuer plus ou moins d'importance à chacun des termes de la relation (IV-50). En association avec l'équation d'état de Peng-Robinson et le modèle d'enthalpie libre d'excès « UNIFAC Original », la valeur optimale de ce coefficient est $\lambda = 0,36$. **Pauly** (2000) a présenté une autre valeur de ce coefficient ($\lambda = 0,58$) dans le cas de l'utilisation de la méthode LCVM avec l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (**Redlich et Kwong** (1949), **Soave** (1972)) et un modèle d'énergie de Gibbs d'excès « UNIFAC Modifié ».

Les résultats obtenus par modélisation (Tableau IV-15) montrent un accord convenable avec les valeurs expérimentales (1,1 K comme déviation absolue moyenne). La Figure IV-25 met en évidence deux faiblesses du modèle utilisé :

- d'une part, la température de fusion finissante calculée à pression atmosphérique est surestimée ;
- d'autre part, la pente de la courbe de liquidus est sous-évaluée.

Nous avons constaté qu'il est possible d'améliorer les résultats en corrigeant les énergies d'interaction binaire λ_{ij} grâce au terme correctif α_{ij} introduit à l'équation (IV-34) et calculé à partir de la corrélation (IV-35).

Cette modification, qui correspond à une diminution de l'effet des interactions, a pour conséquence de translater la courbe de liquidus de 1 K vers les basses températures. Ainsi, la température de fusion finissante calculée à pression atmosphérique est plus proche de la valeur expérimentale. La pente $\Delta T/\Delta P$ de la courbe reste inchangée, ce qui conduit à une légère diminution de la déviation absolue moyenne (0,9 K). Pour rectifier ce coefficient directeur trop faible, il faudrait réaliser une étude plus précise du comportement des phases orthorhombiques sous pression et en tirer une valeur plus adaptée du coefficient β pour le calcul des fugacités en phase solide. Par optimisation, nous avons obtenu la valeur $\beta = 0,89$

(soit un écart de l'ordre de 1% par rapport à la valeur initiale de 0,90) qui nous a permis d'atteindre une déviation absolue moyenne de 0,6 K (Figure IV-25).

Les paragraphes précédents ont montré qu'une mauvaise modélisation de la pente $\Delta T/\Delta P$ était la conséquence d'hypothèses erronées quant à la structure cristalline de la phase solide présente dans le mélange. Les excellents résultats obtenus sur les distributions continues de paraffines nous ont conduit à supposer que la phase solide pouvait avoir une structure rotatoire dans le cas du système {n-C₁₄ + cire multiparaffinique}. Mais les nombreuses simulations effectuées n'ont pas permis d'améliorer les résultats. En effet, le coefficient β traduisant l'influence de la pression sur les températures de fusion finissante de la phase solide rotatoire ($\beta = 0,908$) est plus élevé que celui attribué à la phase orthorhombique ($\beta = 0,89$). De ce fait, la courbe de liquidus calculée avec un coefficient $\beta = 0,908$ a une pente encore plus faible. En outre, les températures de fusion finissante correspondant à la transition $R \rightarrow L$ se sont avérées inférieures à celles correspondant à la transition $\beta \rightarrow L$, ce qui confirme que la phase orthorhombique est bien la phase la plus stable dans ce domaine de compositions et de températures.

IV.4. Conclusion

Dans ce chapitre, le comportement de phase de plusieurs systèmes synthétiques a été étudié sous pression. Pour modéliser correctement leurs équilibres liquide – solide, il est apparu essentiel de connaître la nature des phases solides présentes au moment de la fusion. Bien que l'analyse cristallographique soit la seule technique permettant d'identifier rigoureusement la structure d'une phase solide, le dispositif de microscopie sous pression s'est révélé performant pour distinguer les différentes natures cristallines, soit directement par simple distinction visuelle, soit indirectement en association avec les résultats obtenus à partir de la courbe $\Delta T/\Delta P$ des courbes de liquidus.

Pour modéliser le comportement d'un système présentant une phase solide rotatoire, comme cela se produit souvent pour les systèmes binaires ou, plus généralement, pour toutes les distributions continues de n-alcanes, chaque constituant pur doit être considéré dans un état cristallin rotatoire à l'état solide, cette phase étant réelle pour tous les n-alcanes, sauf pour

les composés pairs en deçà du n-C₂₀ compris. Pour ces derniers, il est nécessaire d'utiliser des interpolations pour évaluer les température et enthalpie de fusion des transitions fictives $R \rightarrow L$ (équations (IV-28) et (IV-29)). L'influence de la pression sur les températures de fusion finissante correspond au coefficient $\beta_R = (0,908 \pm 0,002)$ dans l'expression de la fugacité des composés purs en phase solide.

Lorsque le solide est de nature orthorhombique, comme dans le cas d'une distribution de n-alcanes dissoute dans un solvant en forte proportion massique, il est nécessaire de considérer une transformation $\beta \rightarrow R \rightarrow L$ pour tous les n-alcanes au-dessous du n-C₄₄. La transition solide – solide $\beta \rightarrow R$ existe pour tous les composés impairs et pour les composés pairs entre le n-C₃₄ et le n-C₄₂. Pour les n-alcanes pairs possédant moins de 34 atomes de carbone, on a recours aux interpolations correspondant aux équations (IV-45) et (IV-46) pour la transformation $\beta \rightarrow R$ et aux équations (IV-28) et (IV-29) pour la transition $R \rightarrow L$. Pour les n-alcanes ayant au moins 44 atomes de carbone, la transition de phase solide – solide $\beta \rightarrow R$ n'existe plus : la phase orthorhombique fond directement suivant la transition $\beta \rightarrow L$. Pour traduire l'effet de la pression sur la température de fusion finissante d'un solide présentant une structure cristalline orthorhombique, nous avons utilisé un coefficient β égal à 0,89.

Nous avons également étudié le comportement sous pression de phases tricliniques, bien que ce type de solide n'apparaisse que dans des cas très restreints, n-alcanes purs ou systèmes synthétiques simples (dans ce travail {n-C₁₄ + n-C₁₆} et {n-C₁₄ + n-C₁₅}). La modélisation des équilibres triclinique – liquide a donné de bons résultats à pression atmosphérique, mais les résultats sous pression ne sont pas conformes aux observations expérimentales : malgré une évaluation convenable de la pente $\Delta T/\Delta P$ en utilisant un coefficient $\beta_T = (0,852 \pm 0,003)$, les courbes de liquidus tracées dans un diagramme (T, x) ne sont pas satisfaisantes, du moins en ce qui concerne la position des points eutectique et péritectique.

Chapitre V

Température de fusion finissante de fluides réels complexes

Rappelons tout d'abord, comme défini dans l'introduction de ce mémoire, que les termes « fluides réels » ou « systèmes réels » se réfèrent dans ce travail à tous les fluides naturels de composition complexe issus de gisements (comme les huiles brutes, les gaz à condensat, etc.), par opposition aux « systèmes synthétiques » obtenus par le mélange de plusieurs corps purs en laboratoire.

Dans les deux chapitres précédents, nous avons présenté l'étude réalisée à l'aide du dispositif de microscopie sous haute pression de la température d'équilibre liquide – solide de systèmes simples (corps purs ou mélanges synthétiques). Toutefois, l'un des objectifs de ce dispositif est l'observation de cristaux dans des fluides réels et la mesure de leur température de fusion finissante en fonction de la pression. Le microscope prend ici toute son importance, car de telles mesures sont très délicates, voire impossibles à réaliser par le biais d'autres techniques du fait, entre autres, de la très petite taille des particules solides rencontrées dans ces systèmes (cf. chapitre I). Rappelons également que l'opacité souvent forte des huiles brutes peut poser problème dans le cas de techniques optiques.

Dans ce chapitre purement expérimental, nous nous proposons d'utiliser le dispositif développé au cours de ce travail pour caractériser divers fluides réels, que nous présenterons par degrés d'opacité et de complexité compositionnelle croissants. Nous commencerons par l'étude de la température de fusion finissante en fonction de la pression d'un fluide de type « diesel », puis de deux fluides issus de gaz à condensat. Enfin, nous terminerons par l'étude à pression atmosphérique d'huiles opaques et nous essaierons de comprendre pourquoi les particules solides qui apparaissent dans ces systèmes naturels ont des dimensions si restreintes, contrairement aux cristaux observés dans les mélanges synthétiques, y compris lorsque la composition en n-alcanes de ces derniers se rapproche de celle des fluides réels.

V.1. Etude d'un fluide de type « diesel » sous pression

Produits issus du raffinage de bruts pétroliers, les fluides de type « diesel » présentent l'avantage d'être débarrassés de la fraction paraffinique la plus lourde après passage dans une tour de distillation. Après hydrodésulfuration, ces fluides peuvent servir de carburant pour les voitures équipées de moteurs Diesel. Les technologies les plus récentes dans ce domaine, comme l'injection haute pression à rampe commune, préconisent une pressurisation du carburant (entre 130 et 170 MPa selon le modèle du moteur) avant introduction dans la chambre de combustion. Une telle augmentation de pression entraîne une élévation non négligeable de la température de fusion finissante : il est donc important de connaître le comportement de phase d'un tel fluide afin d'éviter la formation intempestive d'agrégats solides dans les systèmes d'injection.

Tableau V-1 – Composition PNA du fluide « diesel » (en pourcentage massique).

| | |
|-------------|-------|
| Paraffines | 10,66 |
| Naphtènes | 67,17 |
| Aromatiques | 22,17 |

Tableau V-2 – Composition en n-alcanes de la fraction paraffinique (en pourcentage massique).

| | | | | | |
|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|--------|
| n-C ₁₀ | 1,306 | n-C ₁₈ | 7,611 | n-C ₂₆ | 1,747 |
| n-C ₁₁ | 1,836 | n-C ₁₉ | 6,698 | n-C ₂₇ | 1,233 |
| n-C ₁₂ | 3,974 | n-C ₂₀ | 6,209 | n-C ₂₈ | 0,7978 |
| n-C ₁₃ | 8,559 | n-C ₂₁ | 5,266 | n-C ₂₉ | 0,5951 |
| n-C ₁₄ | 9,825 | n-C ₂₂ | 4,298 | n-C ₃₀ | 0,2892 |
| n-C ₁₅ | 11,99 | n-C ₂₃ | 3,579 | n-C ₃₁ | 0,1803 |
| n-C ₁₆ | 9,478 | n-C ₂₄ | 2,856 | n-C ₃₂ | 0,1013 |
| n-C ₁₇ | 9,097 | n-C ₂₅ | 2,469 | | |

La composition PNA (Paraffines, Naphtènes, Aromatiques) du fluide « diesel » que nous avons étudié est présentée dans le Tableau V-1 et révèle une forte proportion d'alcanes. La composition de la fraction paraffinique est précisée dans le Tableau V-2 : il s'agit d'une

distribution continue de n-alcanes allant du n-décane (n-C₁₀) au n-dotriacontane (n-C₃₂). Ce fluide a déjà fait l'objet d'une étude à pression atmosphérique (Coutinho et al. (2000)) et nous nous proposons de compléter ce travail par des mesures de température de fusion finissante sous pression. Les résultats sont reportés dans le Tableau V-3.

La Figure V-1 représente l'évolution de la température de fusion finissante du fluide étudié en fonction de la pression. La dépendance est, encore une fois, quasi linéaire et la pente moyenne vaut $(0,172 \pm 0,003) \text{ K.MPa}^{-1}$.

Tableau V-3 – Température de fusion finissante du fluide « diesel » en fonction de la pression.

| P (MPa) | T _{ff} (K) |
|---------|---------------------|
| 0,1 | 280,3 |
| 20,4 | 283,7 |
| 40,2 | 287,2 |
| 60,7 | 290,8 |
| 79,5 | 294,3 |
| 99,6 | 297,4 |

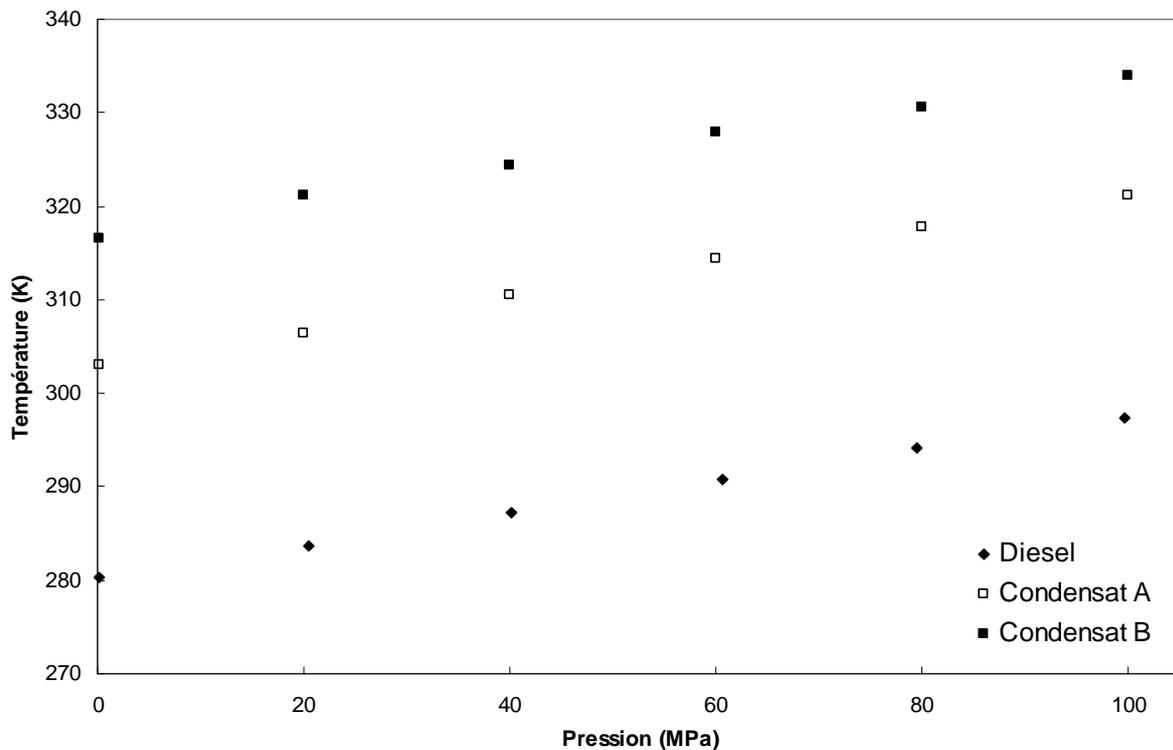


Figure V-1 – Température de fusion finissante en fonction de la pression du fluide « diesel » et des condensats du paragraphe V.2.

L'étude de ce système par microscopie sous pression n'a posé aucun problème. De par les traitements de distillation subits par le fluide lors de son élaboration, il est teinté d'une couleur jaune translucide, ce qui permet une observation par transmission de lumière dans d'excellentes conditions. De plus, les cristaux formés apparaissent comme des aiguilles de taille respectable, de l'ordre de 50 μm de long (Photo V-1) : la température de leur disparition totale peut donc être mesurée aisément.

Cependant, bien qu'issu d'une huile brute, ce fluide n'est pas représentatif de la difficulté expérimentale liée à la mesure de la température de fusion finissante d'effluents pétroliers de réservoir, à cause de sa composition relativement épurée. Dans le paragraphe suivant, nous nous sommes intéressés à deux condensats extraits de fluides de gisement, de compositions plus complexes.

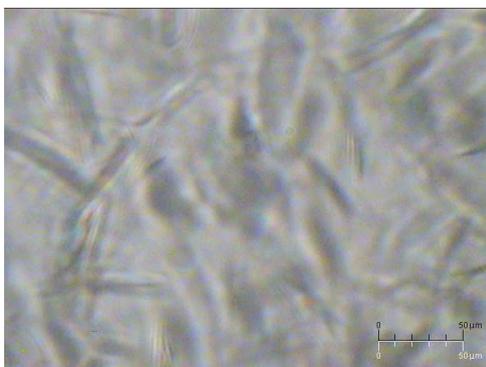


Photo V-1 – Cristaux en forme d'aiguille, observés dans le fluide diesel.

V.2. Etude de condensats sous pression

Les gaz à condensat, initialement à l'état gazeux dans les conditions de réservoir, font l'objet d'une séparation de phase liquide + vapeur lors de leur dépressurisation (Figure V-2). En effet, la température de réservoir, comprise entre la température critique (point C) et le cricondentherme (point C_T), entraîne une condensation rétrograde lors d'une détente isotherme.

Nous avons étudié deux condensats issus de ce type de gaz, que nous désignerons par « Condensat A » et « Condensat B ». Le Tableau V-4 présente, pour le condensat B, la fraction massique de chaque n-paraffine contenue dans la coupe n-décane ($n-C_{10}$) / n-tétracontane ($n-C_{40}$).

Si le condensat B a été étudié tel quel, le condensat A a nécessité une filtration au travers d'un filtre de faible porosité (0,2 μm) pour éliminer les nombreux résidus solides non paraffiniques qui gênaient l'observation au microscope mais qui ne modifient en rien l'équilibre thermodynamique.

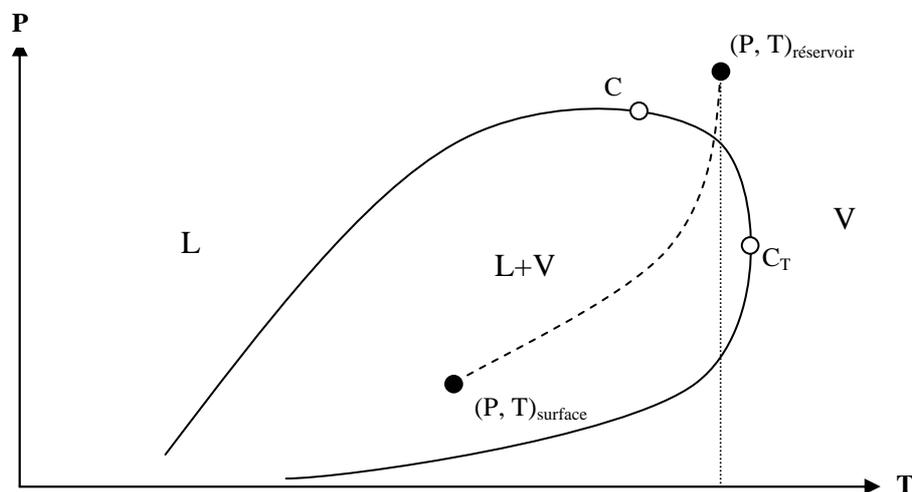


Figure V-2 – Courbe de transition liquide – vapeur d'un gaz à condensat.

Tableau V-4 – Composition en n-alcanes de la coupe n-C₁₀ / n-C₄₀ du condensat B (en pourcentage massique).

| | | | | | |
|-------------------|-------|-------------------|--------|-------------------|--------|
| n-C ₁₀ | 7,318 | n-C ₂₁ | 4,151 | n-C ₃₂ | 0,6177 |
| n-C ₁₁ | 7,672 | n-C ₂₂ | 3,739 | n-C ₃₃ | 0,5065 |
| n-C ₁₂ | 7,936 | n-C ₂₃ | 3,480 | n-C ₃₄ | 0,3953 |
| n-C ₁₃ | 7,746 | n-C ₂₄ | 3,014 | n-C ₃₅ | 0,3871 |
| n-C ₁₄ | 7,783 | n-C ₂₅ | 2,599 | n-C ₃₆ | 0,3253 |
| n-C ₁₅ | 6,774 | n-C ₂₆ | 2,183 | n-C ₃₇ | 0,2594 |
| n-C ₁₆ | 6,181 | n-C ₂₇ | 1,795 | n-C ₃₈ | 0,2183 |
| n-C ₁₇ | 5,737 | n-C ₂₈ | 1,417 | n-C ₃₉ | 0,1936 |
| n-C ₁₈ | 5,144 | n-C ₂₉ | 1,165 | n-C ₄₀ | 0,2059 |
| n-C ₁₉ | 4,822 | n-C ₃₀ | 0,9060 | | |
| n-C ₂₀ | 4,546 | n-C ₃₁ | 0,7824 | | |

La transparence de ces deux fluides, de couleur marron clair pour le premier et orangée pour le second, permet une bonne transmission de la lumière et donc l'utilisation sans problème du microscope, à condition de diminuer la distance entre les deux hublots en saphir

de la cellule haute pression pour réduire l'épaisseur de l'échantillon. En effet, l'écartement initial des hublots (1 mm) s'est avéré trop important et, bien que la lumière transmise soit facilement perceptible à l'œil nu, l'atténuation à travers le système optique était trop grande.

Une deuxième cellule a donc été conçue selon un principe identique mais avec un intervalle de 0,3 mm entre les deux fenêtres en saphir. Des tests similaires à ceux présentés dans le chapitre II ont été réalisés avec succès sur des corps purs, afin de vérifier que le rapprochement des deux surfaces n'entraînait aucune élévation anormale de leur température de fusion.

Contrairement au fluide « diesel » du paragraphe précédent, les particules solides qui apparaissent au sein de ces deux condensats sont de taille nettement inférieure ($\leq 8 \mu\text{m}$ au lieu de $50 \mu\text{m}$) et ne se développent pas en forme d'aiguilles (Photo V-2). La température de leur disparition est donc plus délicate à déterminer, et il est important de balayer toute l'épaisseur d'échantillon afin de s'assurer que toutes les particules solides ont effectivement fondu. Le jeu de polariseur / analyseur atteint ici sa limite d'utilisation car, bien que l'opacité des échantillons soit relativement faible, l'absorbance des filtres polarisants est suffisante pour atténuer de manière trop importante le faisceau transmis. En outre, les cristaux sont de trop petite dimension pour que leur intensité lumineuse en éclairage polarisé soit perceptible par l'œil, et a fortiori par la caméra, avec un contraste convenable.

Pour ce type de fluide, il est donc nécessaire de travailler en lumière naturelle et d'effectuer les observations à l'œil nu, sans caméra vidéo ni filtres polarisants.

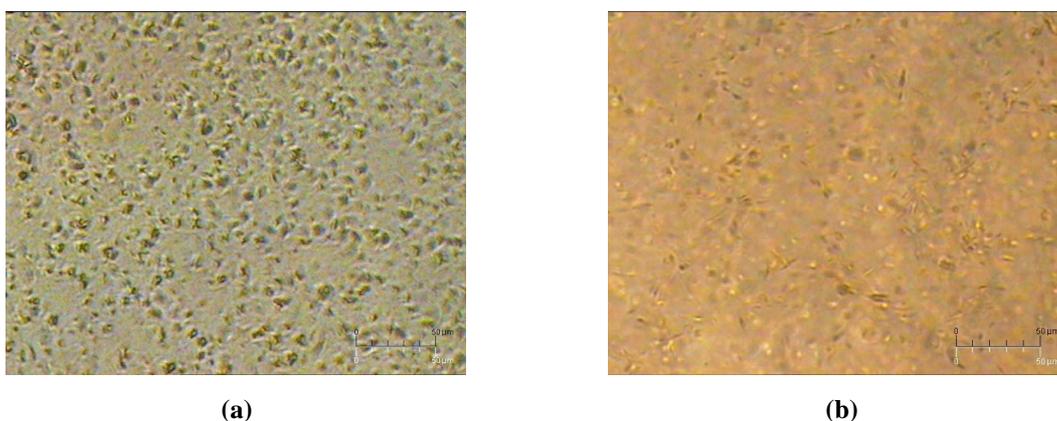


Photo V-2 – Cristaux de petite taille observés dans les condensats A (a) et B (b).

Tableau V-5 – Température de fusion finissante en fonction de la pression des condensats A et B.

| Condensat A | | Condensat B | |
|-------------|---------------------|-------------|---------------------|
| P (MPa) | T _{ff} (K) | P (MPa) | T _{ff} (K) |
| 0,1 | 303,0 | 0,1 | 316,6 |
| 20,0 | 306,4 | 20,0 | 321,2 |
| 40,0 | 310,5 | 40,0 | 324,5 |
| 60,0 | 314,5 | 60,0 | 328,0 |
| 80,0 | 317,8 | 80,0 | 330,6 |
| 100,0 | 321,3 | 100,0 | 334,0 |

Les températures de fusion finissante en fonction de la pression des deux condensats sont reportées dans le Tableau V-5 et représentées sur la Figure V-1. Les courbes de liquidus dans le diagramme (T, P) ont une allure linéaire, et les pentes moyennes valent $(0,183 \pm 0,004)$ K.MPa⁻¹ et $(0,174 \pm 0,003)$ K.MPa⁻¹, respectivement pour les condensats A et B.

Il est intéressant de rapprocher ces valeurs de celles que nous avons déterminées pour le système {n-C₁₄ + cire multiparaffinique} ($(0,188 \pm 0,004)$ K.MPa⁻¹) et pour le fluide de type « diesel » ($(0,172 \pm 0,003)$ K.MPa⁻¹), qui cristallisent également en phase orthorhombique.

V.3. Etude d'une huile opaque à pression atmosphérique

Lorsque les fluides à étudier présentent des opacités trop grandes, il n'est plus possible d'utiliser la cellule sous haute pression, y compris celle munie de hublots distants de seulement 0,3 mm. Dans ces cas, nous avons utilisé la cellule à pression atmosphérique dont la description a été faite dans le chapitre II. Rappelons que l'échantillon, étalé dans le creuset d'une lame porte-objet, possède alors une épaisseur particulièrement réduite. La lamelle couvre-objet n'étant pas directement en contact avec le fluide, aucun décalage des températures de fusion finissante n'est à redouter. Grâce à ce dispositif, il est ainsi possible d'étudier les transitions de phase liquide – solide à pression atmosphérique des systèmes les plus opaques.

Plusieurs huiles brutes d'origines diverses (gisements en Norvège, Danemark, Angola, etc.) ont été étudiées au cours de ce travail. Les cristaux sont de très petite dimension ($\leq 2 \mu\text{m}$) et confèrent à l'échantillon un aspect visuel granuleux (Photo V-3).

Mesurer la température de fusion finissante de tels systèmes se révèle délicat, car les cristaux fondent de manière très progressive. Lorsque l'échantillon se trouve à une température suffisamment inférieure à sa T_{ff} , la densité de cristaux est telle que le doute n'est pas permis quant à la présence de particules solides. De même, au-dessus de la température de fusion finissante, l'absence de granulosité est caractéristique d'un système à l'état monophasique liquide ; seules demeurent des « taches » correspondant à des impuretés. Cependant, la frontière entre le domaine diphasique liquide + solide et le domaine monophasique liquide est particulièrement difficile à détecter avec précision. En effet, au fur et à mesure que l'on chauffe l'échantillon, les cristaux disparaissent progressivement et il devient de plus en plus laborieux de comparer les différentes images successives de la séquence de fusion, d'autant que la résolution de la caméra vidéo n'est pas suffisante pour aider l'expérimentateur à ce stade. Par conséquent, l'incertitude sur la mesure de la température de fusion finissante d'une huile brute opaque est généralement supérieure à celle correspondant à des systèmes plus simples, et dépend fortement de l'observateur.

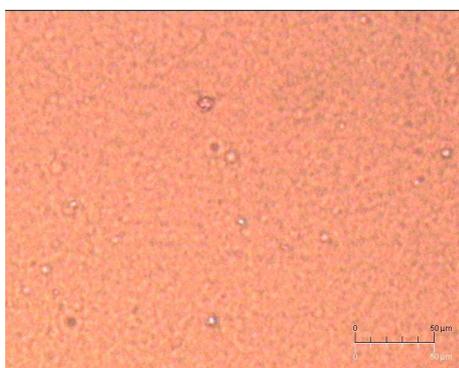


Photo V-3 – Observation d'une huile brute au microscope : l'aspect granuleux révèle la présence de cire paraffinique.

Bien que plusieurs huiles aient été étudiées lors de ce travail, nous ne présentons dans ce paragraphe que les résultats obtenus pour l'une d'entre elles (origine Angola), la seule pour laquelle nous possédons des informations sur la composition. La fraction massique de chaque n-paraffine contenue dans la coupe n-décane ($n\text{-C}_{10}$) / n-tétracontane ($n\text{-C}_{40}$) est indiquée dans le Tableau V-6. La température de fusion finissante à pression atmosphérique de ce système a été mesurée à $(316,2 \pm 0,5) \text{ K}$.

Tableau V-6 - Composition en n-alcanes de la coupe n-C₁₀ / n-C₄₀ de l'huile brute (en pourcentage massique).

| | | | | | |
|-------------------|-------|-------------------|-------|-------------------|--------|
| n-C ₁₀ | 2,425 | n-C ₂₁ | 4,471 | n-C ₃₂ | 1,110 |
| n-C ₁₁ | 3,302 | n-C ₂₂ | 4,033 | n-C ₃₃ | 0,9643 |
| n-C ₁₂ | 6,546 | n-C ₂₃ | 3,361 | n-C ₃₄ | 0,7890 |
| n-C ₁₃ | 7,423 | n-C ₂₄ | 3,331 | n-C ₃₅ | 0,8767 |
| n-C ₁₄ | 7,364 | n-C ₂₅ | 3,010 | n-C ₃₆ | 0,6429 |
| n-C ₁₅ | 7,306 | n-C ₂₆ | 2,309 | n-C ₃₇ | 0,5845 |
| n-C ₁₆ | 6,604 | n-C ₂₇ | 2,162 | n-C ₃₈ | 0,4676 |
| n-C ₁₇ | 6,371 | n-C ₂₈ | 1,724 | n-C ₃₉ | 0,3799 |
| n-C ₁₈ | 5,582 | n-C ₂₉ | 1,724 | n-C ₄₀ | 0,3799 |
| n-C ₁₉ | 6,108 | n-C ₃₀ | 1,520 | | |
| n-C ₂₀ | 5,669 | n-C ₃₁ | 1,461 | | |

V.4. Discussion sur la taille des cristaux dans les fluides réels complexes

Dans le chapitre précédent, nous avons indiqué que les cristaux qui apparaissent au sein d'un mélange synthétique se développent rapidement pour atteindre des tailles capables de recouvrir tout le champ d'observation. Ce résultat est vérifié aussi bien pour des systèmes binaires (§ IV.1) que pour des mélanges plus complexes, comme c'est le cas pour le système { n-tétradécane + cire multiparaffinique } étudié au paragraphe IV.3.

En comparaison, les cristaux qui se forment au sein d'une huile brute sont beaucoup plus petits (Photo V-3) et l'on peut se demander quelle est la cause de ce phénomène. La composition d'un brut pétrolier est, bien évidemment, beaucoup plus riche et complexe que celle d'un mélange synthétique, et comporte plusieurs centaines de composés divers et variés. Parmi eux, des inhibiteurs naturels pourraient empêcher le développement des cristaux.

Dans ce paragraphe, nous nous proposons de séparer les différentes familles chimiques entrant dans la composition de l'huile brute étudiée précédemment (§ V.3) et d'observer l'influence de chacune d'elles sur la croissance cristalline des particules solides.

La procédure de séparation a été réalisée au laboratoire CICECO d'Aveiro, suivant le protocole proposé par **Musser et Kilpatrick** (1998). Dans un premier temps, l'huile brute est dissoute dans de l'éther de pétrole, auquel on ajoute de l'acétone après dissolution complète. Le tout est filtré à pression réduite et à basse température (253,15 K) ; le résidu est lavé à l'aide d'un mélange d'éther et d'acétone, rincé avec du dichlorométhane puis séché.

Le résidu ainsi récupéré contient tous les composés solides, hydrocarbures saturés, aromatiques, asphaltènes et résines, que l'on sépare ensuite les uns des autres lors d'une deuxième étape par affinité chimique, dans une colonne de chromatographie liquide par filtration sur gel de silice. Le premier éluant utilisé est du n-heptane et permet de récupérer les hydrocarbures saturés, linéaires, ramifiés et cycliques. Ensuite, un mélange d'heptane et toluène en proportion volumique 17/8 dissout les aromatiques, tandis que les résines sont solubles dans un mélange de dichlorométhane, acétone et toluène en rapport volumique 3/4/3. Enfin, les asphaltènes peuvent être récupérés au moyen d'un mélange de tétrahydrofurane (THF) et d'acétone en proportion volumique 4/1. Il suffit alors d'évaporer les différents éluants pour obtenir les fractions solides correspondant aux quatre grandes familles chimiques de la séparation.

Soulignons que cette technique requiert un grand volume d'huile brute pour que l'on puisse disposer, après séparation, d'une quantité suffisante d'échantillons de chaque famille chimique. Pour cette raison, nous n'avons pu procéder qu'à quelques tests qualitatifs.

Nous nous sommes principalement intéressés à la coupe des hydrocarbures saturés (linéaires, ramifiés et cycliques), que nous désignerons par « cire » dans la suite de ce paragraphe. Elle a été dissoute dans du n-décane ($n\text{-C}_{10}$) pour que la fraction des n-alcanes dans le mélange recombinaison soit équivalente à celle de l'huile initiale, soit environ 4,2% en masse.

Les cristaux formés au sein de ce système (Photo V-4(a)) sont apparemment plus gros que ceux observés dans le fluide initial, mais sont tout de même de taille largement inférieure à ceux que l'on peut trouver dans les systèmes synthétiques (Photo IV-3). Bien entendu, la fraction massique de paraffine dans cette huile brute est particulièrement faible, mais cette grandeur n'est pas directement reliée à la taille des cristaux. Pour s'en convaincre, nous avons préparé deux échantillons témoins dans lesquels le n-décane joue également le rôle de solvant, auquel nous avons ajouté environ 4% en masse de n-hexacosane ($n\text{-C}_{26}$) pour le premier (Photo V-5(a)), et une fraction équivalente de cire multiparaffinique commerciale (§ IV.3)

pour le second (Photo V-5(b)). Malgré une faible quantité de n-paraffines dans les deux cas, les cristaux continuent de se développer ; seule la fraction finale de la phase solide est diminuée.

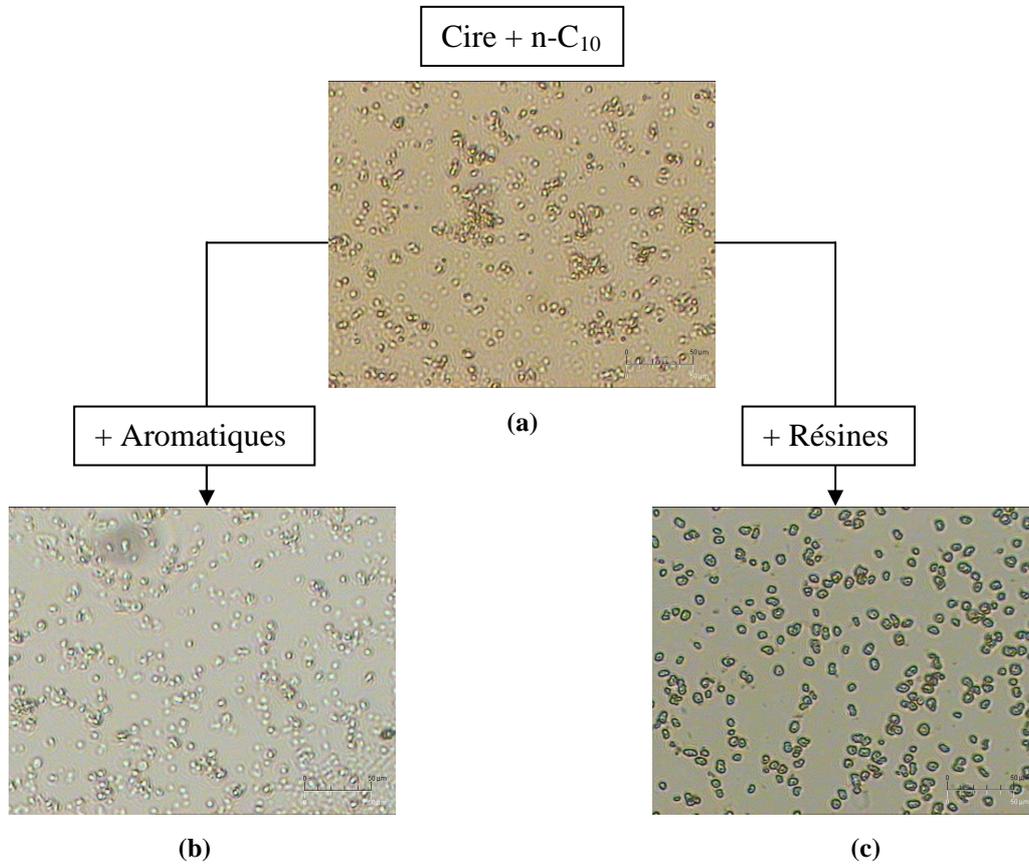


Photo V-4 – Observation des cristaux dans le mélange {Cire + n-C₁₀} (a), avec ajout de la fraction aromatique (b) ou des résines (c).

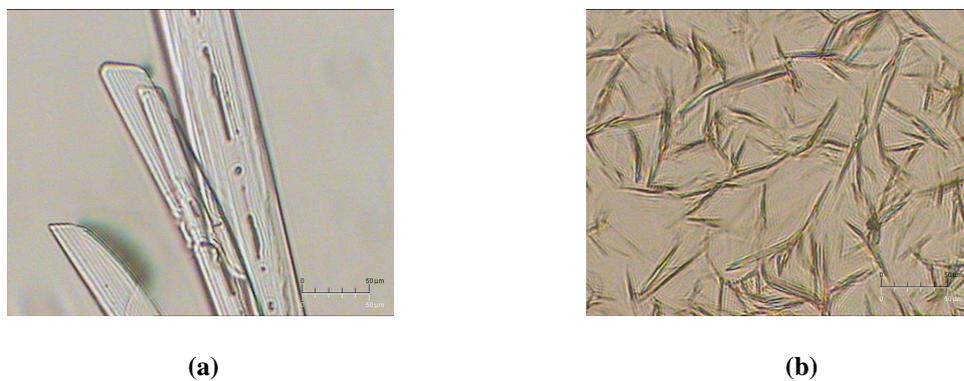


Photo V-5 – Cristaux formés dans le système {n-C₁₀ + n-C₂₆} (a) et dans le système {n-C₁₀ + cire multiparaffinique} (b).

Au vu de ces observations, le fait que les particules de cire dans les huiles brutes soient de si petite dimension semble donc inhérent à la fraction des hydrocarbures saturés elle-même. D'ailleurs, l'adjonction d'aromatiques d'une part (Photo V-4(b)) et de résines d'autre part (Photo V-4(c)) ne modifie pas la taille des cristaux de manière significative.

La Figure V-3 propose une comparaison de la composition des fractions paraffiniques de l'huile brute (Tableau V-6), du fluide de type « diesel » (Tableau V-2) et du système synthétique {n-C₁₄ + cire multiparaffinique commerciale} étudié dans le chapitre précédent (Tableau IV-14).

Rappelons que, d'après les observations au microscope, les cristaux formés dans le mélange synthétique sont ceux dont la taille est la plus importante. Bien que de dimension légèrement inférieure, ceux qui apparaissent dans le fluide « diesel » conservent tout de même une forme en aiguille. Par contre, les particules solides visibles dans l'huile brute sont de taille largement inférieure. Leur géométrie est également différente : il n'existe plus de direction privilégiée pour la croissance cristalline, ce qui donne naissance à des cristaux de forme sphérique.

La Figure V-3 montre que la hauteur du pic, correspondant à la fraction massique du n-alcane majoritaire, est la plus élevée pour la cire commerciale, et la plus basse pour l'huile brute. Conjointement, puisque l'on a affaire à des distributions normales de type gaussien pour la cire commerciale ou logarithmique pour les fluides réels, le décrément

$$\delta = \frac{x(C_{n+1})}{x(C_n)} \quad (\text{V-1})$$

est inversement proportionnel à la hauteur du maximum. Bien que ce coefficient ne soit pas strictement constant pour un fluide donné, il est intéressant de calculer sa valeur moyenne δ_{moy} pour chaque courbe (Tableau V-7). On constate que la courbe relative à l'huile brute a une décroissance très faible ($\delta = 0,90$). Par conséquent, ce fluide présente une distribution en n-paraffines bien plus large que les deux autres systèmes, ce qui pourrait expliquer la petitesse des particules solides qui apparaissent en son sein.

Rappelons que **Coutinho et Daridon** (2005) ont montré que la quantité de solide présente au voisinage du point de fusion finissante est d'autant plus faible que la largeur de la distribution en n-alcane est grande. Ainsi, lors de la cristallisation d'une huile brute, la

croissance des germes est rapidement interrompue car l'équilibre thermodynamique est atteint avec une fraction infime de solide. En outre, ce phénomène est accentué par les effets de surfusion marqués que l'on peut observer dans de tels systèmes et qui donnent naissance à de nombreux sites de nucléation simultanément.

Soulignons tout de même que la cire extraite de l'huile brute ne contient pas uniquement des n-paraffines, mais également des alcanes ramifiés et des naphènes, qui pourraient également jouer le rôle d'inhibiteurs. Des études complémentaires sont nécessaires pour clarifier leur contribution dans la croissance cristalline des particules de cire mais elles n'ont pu être menées dans le cadre de ce travail.

Tableau V-7 – Décrément moyen calculé pour chaque courbe de la Figure V-3.

| Echantillon | δ_{moy} |
|------------------|-----------------------|
| Cire commerciale | 0,68 |
| Diesel | 0,77 |
| Huile brute | 0,90 |

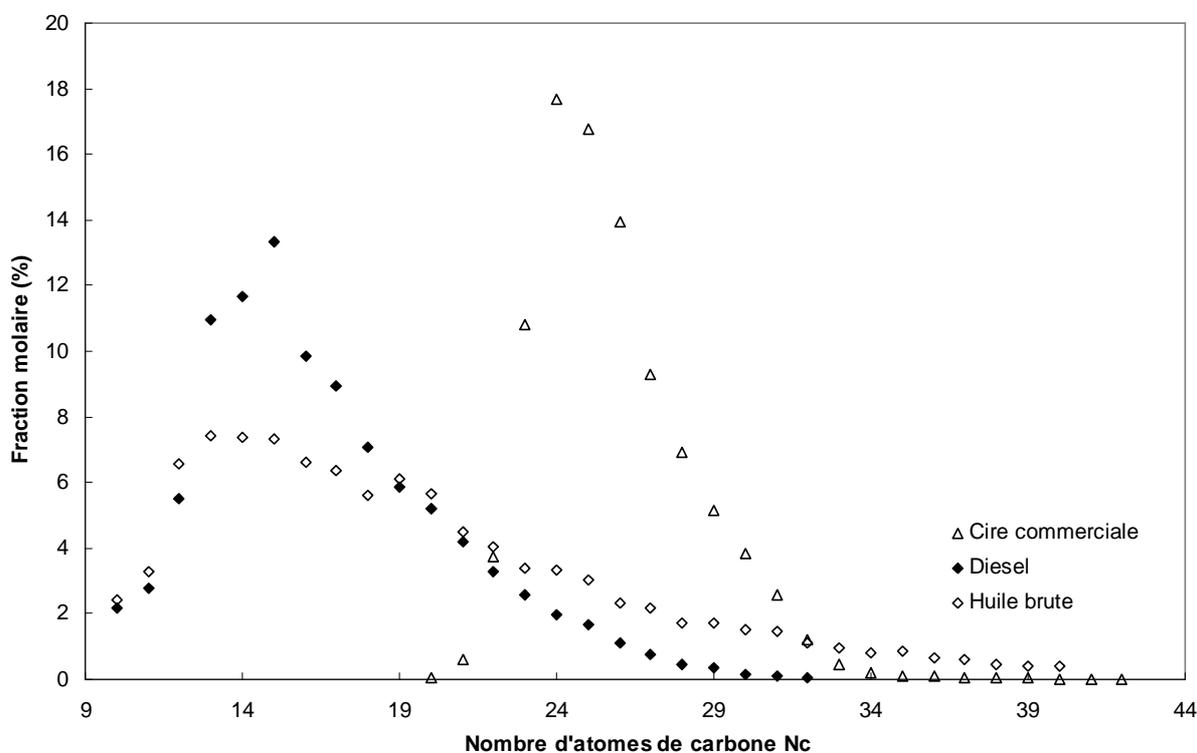


Figure V-3 – Comparaison des distributions en n-alcanes de la fraction paraffinique de la cire commerciale, du diesel et de l'huile brute.

Conclusions

Ce travail de recherche s'inscrit dans la continuité des études réalisées au Laboratoire des Fluides Complexes sur les dépôts paraffiniques au sein des effluents pétroliers, et plus généralement, sur les équilibres liquide – solide de mélanges contenant des n-alcane de haut poids moléculaire. Son objectif principal a consisté en la mise au point d'un nouveau dispositif de mesure de température de fusion finissante (T_{ff}) sous haute pression, permettant l'étude de systèmes aussi complexes que les fluides pétroliers réels.

La recherche bibliographique présentée dans le premier chapitre de ce mémoire montre que de nombreuses techniques expérimentales permettent d'accéder aux températures de fusion finissante, à pression atmosphérique ou sous pression, de systèmes simples ou complexes. Cependant, bien qu'elles puissent être utilisées pour l'étude de fluides pétroliers, il semble que leur précision soit grandement altérée dans ce cas, en raison des dimensions considérablement réduites des particules solides. En effet, la détection de cristaux de très petite taille est une opération délicate sans un dispositif adéquat, et la transition de phase n'est décelée en général que lorsqu'une quantité importante de dépôt solide est déjà formée, c'est-à-dire à une température bien inférieure à la T_{ff} du système.

Pour éviter ce problème, nous avons développé un dispositif basé sur l'utilisation d'un microscope optique à polariseur, couplé à une cellule à hublots en saphir spécialement conçue pour cette application, pouvant fonctionner dans une gamme de température de 243 à 373 K et jusqu'à une pression maximale de 100 MPa. L'intégralité du dispositif a été présentée dans le chapitre II, où nous nous sommes également assurés de la validité du protocole expérimental en mesurant les températures de fusion finissante de systèmes simples dont les données étaient disponibles dans la littérature.

La suite du mémoire expose les résultats obtenus pour divers types de systèmes, corps purs, mélanges synthétiques et fluides pétroliers réels.

Dans le chapitre III, nous avons mesuré les températures de fusion (T_f) sous pression de plusieurs composés purs appartenant à trois familles chimiques distinctes : les alcanes

linéaires du n-dodécane au n-eicosane, les n-alkylcyclohexanes du n-décylcyclohexane au n-nonadécylcyclohexane et enfin, les n-alkylbenzènes du n-undécylbenzène au n-nonadécylbenzène.

Cette étude a montré que l'effet de parité observé sur la répartition des T_f des n-alcane en fonction du nombre d'atomes de carbone, phénomène déjà connu, se manifestait également, mais de manière plus prononcée, pour les n-alkylcyclohexanes et les n-alkylbenzènes. Un effet similaire peut également être observé sur les pentes moyennes des courbes de transition tracées dans le diagramme (T, P). Cette dernière remarque présente un intérêt certain car, les effets de parité étant directement liés à la différence de structure cristalline entre les composés pairs et les composés impairs, il devient possible de discerner deux phases solides différentes par une simple étude de la variation de la température de fusion en fonction de la pression. Cette distinction est également possible grâce au contrôle visuel offert par le microscope, qui nous a permis de repérer des transitions entre des phases solides métastables et des phases solides stables de nature et d'aspect différents. Cette caractéristique du dispositif de microscopie sous pression est d'autant plus intéressante qu'elle permet de compléter les diagrammes de phase avec des lignes de fusion métastable.

Ces particularités, propres au dispositif expérimental développé au cours de ce travail, ont été plus largement utilisées dans le chapitre IV relatif à l'étude de mélanges synthétiques.

Nous avons débuté par l'obtention du diagramme de phase de systèmes binaires à pression atmosphérique et sous pression. Deux d'entre eux ont particulièrement attiré notre attention ; il s'agit du {n-tétradécane + n-hexadécane} et du {n-tétradécane + n-pentadécane}, mélanges de n-alcane dont les phases solides polymorphiques nous ont permis d'élargir la propriété énoncée dans le chapitre précédent : à composition constante, l'influence de la pression sur la température de fusion finissante est reliée à la structure cristalline du solide en cours de fusion.

Cette remarque est primordiale dès lors que l'on souhaite modéliser le comportement de phase de ce type de système. En effet, le coefficient adimensionnel β qui intervient dans l'expression de la fugacité en phase solide (équation (IV-47)) et qui traduit l'influence de la pression sur les T_{ff} doit être choisi en fonction de la structure cristalline considérée. Ainsi, on optera pour une valeur de $\beta_T = (0,852 \pm 0,003)$ et un modèle d'enthalpie libre d'excès de type Margules pour rendre compte du comportement d'une phase solide triclinique. Par contre, une valeur de $\beta_R = (0,908 \pm 0,002)$ associée à un modèle du type CDLP ou à une équation de

Wilson est nécessaire pour modéliser les températures de fusion finissante d'une phase solide rotatoire. Il est intéressant de noter que cela reste vrai quelle que soit la stabilité de la phase solide concernée.

Ces résultats ont été confirmés par la suite lors de l'étude des mélanges constitués de n-alcane consécutifs en proportion équimassique, dont la phase solide stable est également rotatoire.

Enfin, le système synthétique {n-tétradécane + cire multiparaffinique} a permis d'étudier le comportement d'une phase solide de type orthorhombique. Cette structure cristalline est la plus fréquente dans les effluents pétroliers et doit être modélisée au moyen de l'équation de Wilson, et du coefficient $\beta = 0,90$ (Pauly (2000)).

Le cinquième et dernier chapitre de ce mémoire est une étude purement expérimentale dans laquelle nous avons utilisé le dispositif de microscopie sous pression pour observer le comportement de différents fluides pétroliers réels, dont les particules solides après cristallisation sont de très faibles dimensions. Les systèmes translucides et ceux que nous qualifierons de semi opaques, comme les gaz à condensat, n'ont pas posé de problème et ont pu faire l'objet d'une étude sous pression.

En revanche, les huiles brutes se sont avérées trop opaques pour une utilisation de la cellule à hublots en saphir. Nous nous sommes donc limités à une étude à pression atmosphérique à l'aide de la cellule de mesure dédiée.

Pour terminer, nous avons essayé de comprendre pourquoi les cristaux qui se forment au sein de certains fluides réels ont une taille si différente de ceux que l'on peut observer dans des systèmes synthétiques. Bien que des études complémentaires soient nécessaires pour la vérifier, nous avons émis l'hypothèse suivante : les particules de cire sont d'autant plus petites que la distribution en n-alcane de la fraction paraffinique est large. En effet, lorsque de nombreux n-alcane sont présents dans une distribution normale logarithmique, la quantité de solide formé au voisinage du point de fusion finissante est trop basse pour permettre un bon développement des cristaux.

Au vu des résultats que nous avons obtenus, le dispositif de microscopie sous pression apparaît comme étant un outil très puissant pour l'étude des équilibres liquide – solide en général. Dans le cas de systèmes synthétiques, l'observation directe des cristaux au microscope permet de distinguer des phases solides différentes et de connaître leur stabilité respective. Pour les fluides réels, la taille réduite des particules solides ne semble pas poser de

problème particulier, mais la cellule à hublots en saphir n'a pu être utilisée pour étudier les huiles trop opaques. Dans ce cas, des modifications du dispositif sont nécessaires pour pouvoir étendre les recherches. S'il semble difficile de pouvoir réduire davantage l'épaisseur de l'échantillon contenue entre les deux hublots, il est sans doute possible d'améliorer le dispositif d'observation en optant pour un microscope de dernière génération muni d'une source lumineuse plus intense, qui aurait également le mérite d'assurer un meilleur couplage avec la caméra vidéo.

Bibliographie

Références

Achour Z., Sabour A., Dirand M., Hoch M.

« Thermodynamic properties of the n-alkanes C₁₉H₄₀ to C₂₆H₅₄ and their binary phase diagrams »

J. Therm. Anal. Calorim. 51 (1998) 477-488

Achour-Boudjema Z., Bouroukba M., Dirand M.

« Binary phase diagram of molecular alloys of the consecutive even-numbered n-alkanes n-tetracosane (n-C₂₄H₅₀) and n-hexacosane (n-C₂₆H₅₄) »

Thermochim. Acta 276 (1996) 243-256

Adam N.K.

Proc. R. Soc. London 103 (1923) 676

Ahunbay M.G., Kranias S., Lachet V., Ungerer P.

« Prediction of thermodynamic properties of heavy hydrocarbons by Monte Carlo simulation »

Fluid Phase Equilib. 228-229 (2005) 311-319

Barbillon P., Schuffenecker L., Dellacherie J., Balesdent B., Dirand M.

« Variation d'enthalpies subie de 260 K à 340 K par les n-paraffines, comprises entre l'octadécane (n-C₁₈) et l'hexacosane (n-C₂₆) »

J. Chim. Phys. 88 (1991) 91-113

Baylaucq A., Zeberg-Mikkelsen C.K., Daugé P., Boned C.

« Dynamic viscosity and density of heptylbenzene and heptylcyclohexane up to 100 MPa »

J. Chem. Eng. Data 47-4 (2002) 997-1002

Baylaucq A., Boned C., Daugé P., Xans P.

« Viscosity versus pressure, temperature and composition of the ternary system heptane + methylcyclohexane + 1-methylnaphtalene. Comparative analysis of some representative models »

Phys. Chem. Liq. 37-5 (1999) 579-626

Baylaucq A., Daugé P., Boned C.

« Viscosity and density of the ternary heptane + methylcyclohexane + 1-methylnaphtalene »

Int. J. Thermophys. 18 (1997) 1089-1107

Bessières D.

« Mesure de capacités calorifiques de composés hydrocarbonés sous pression. Calculs de propriétés thermophysiques dérivées. »

Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (1999) 57-74

Boelhouwer J.W.M., Nederbragt G.W., Verberg G.W.

« Viscosity data of organic liquids »
Appl. Sci. Res., 2 (1950) 249

Boord C.E., Greenlee K.W., Perilstein W.L., Derfer J.M.

« The synthesis, purification and properties of hydrocarbons of low molecular weight »
Am. Pet. Inst. Res. Proj. 45 (1949)

Briard A.J., Bouroukba M., Petitjean D., Hubert N., Moise J.C., Dirand M.

« Thermodynamic and structural analyses and mechanisms of the crystallisation of multi-alkane model mixtures similar to petroleum cuts »
Fuel 85 (2005) 764-777

Briard A.J., Bouroukba M., Petitjean D., Dirand M.

« Models for estimation of pure n-alkanes' thermodynamic properties as a function of carbon chain length »
J. Chem. Eng. Data 48 (2003) 1508-1516

Broadhurst M. G.

« An analysis of the solid phase behaviour of the normal paraffins »
J. Res. Nat. Bur. Stand. 66A (1962) 241-249

Carrier H., Plantier F., Daridon J.L., Lagourette B., Lu Z.

« Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils »
J. Pet. Sci. Eng. 27 (2000) 111-117

Chevallier V., Bouroukba M., Petitjean D., Dirand M., Pauly J., Daridon J.L., Ruffier-Meray V.

« Crystallization of a multiparaffinic wax in normal tetradecane »
Fuel 79 (2000) 1743-1750

Chevallier V., Provost E., Bourdet J.B., Bouroukba M., Petitjean D., Dirand M.

« Mixtures of numerous different n-alkanes : 1. Structural studies by X-ray diffraction at room temperature : correlation between the crystallographic long c parameter and the average composition of multi-alkane phases »
Polymer 40-8 (1999a) 2121-2128

Chevallier V., Petitjean D., Bouroukba M., Dirand M.

« Mixtures of numerous different n-alkanes : 2. Studies by X-ray diffraction and differential thermal analyses with increasing temperature »
Polymer 40-8 (1999b) 2129-2137

Chevallier V., Petitjean D., Ruffier-Meray V., Dirand M.

« Correlations between the crystalline long c-parameter and the number of carbon atoms of pure n-alkanes »
Polymer 40-21 (1999c) 5953-5956

Chu L.T., Sindilariu C., Freilich A., Fried V.

« Some physical properties of long chain hydrocarbons »
Can. J. Chem. 64 (1986) 481

Cordoba A.J., Schall C.A.

« Solvent migration in a paraffin deposit »
Fuel 80 (2001) 1279-1284

Coutinho J.A.P., Daridon J.L.

« The limitations of the cloud point measurement techniques and the influence of the oil composition on its detection »
Pet. Sci. Technol. 23, 9-10 (2005) 1113-1128

Coutinho J.A.P., Gonçalves C., Marrucho I.M., Pauly J., Daridon J.L.

« Paraffin crystallization in synthetic mixtures: Predictive local composition models revisited »
Fluid Phase Equilib 233-1 (2005) 28-33

Coutinho J.A.P., Mirante F., Ribeiro J.C., Sansot J.M., Daridon J.L.

« Cloud and pour points in fuel blends »
Fuel 81 (2002) 963-967

Coutinho J.A.P., Dauphin C., Daridon J.L.

« Measurements and modelling of wax formation in diesel fuels »
Fuel 79 (2000) 607-616

Coutinho J.A.P., Knudsen K., Andersen S.I., Stenby E.H.

« A local composition model for paraffinic solid solutions »
Chem. Eng. Sci. 51 (1996) 3273-3282

Coutinho J.A.P.

« Phase equilibria in petroleum fluids : multiphase regions and wax formation »
Thèse de l'Université Technique du Danemark, Lingby (1995)

Daridon J.L., Plantier F., Lagourette B.

« Thermodynamic properties of liquid methylcyclopentane and butylcyclohexane in a wide range of pressure »
Int. J. Thermophys. 24-3 (2003) 639-649

Daridon J.-L., Pauly J., Milhet M.

« High pressure solid – liquid phase equilibria in synthetic waxes »
Phys. Chem. Chem. Phys. 4 (2002) 4458-4461

Daridon J.L., Lagrabette A., Lagourette B.

« Détermination dans le domaine haute pression des propriétés thermophysiques d'une coupe lourde en dilution dans de l'hexane »
High Temp. High Press. 30-4 (1998) 423-438

Daridon J.L.

« Mesure et représentation des équilibres de phases sous pression de mélanges d'eau, de paraffines et de dioxyde de carbone »
Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (1992)

Daugé P., Boned C., Baylaucq A., Jose J.

« Dynamic viscosity and excess volume of the ternary heptane + methylcyclohexane +1-methylnaphtalene versus composition and temperature »
Phys. Chem. Liq. 36-3 (1998) 163-177

Davis J.M., Degering E.F.

« The Preparation of derivatives of steorphenone and related compounds »
Proc. Indiana Acad. Sci. 56 (1946) 116

Dirand M., Bouroukba M., Briard A.J., Chevallier V., Petitjean D., Corriou J.P.

« Temperatures and enthalpies of (solid + solid) and (solid + liquid) transitions of n-alkanes »
J. Chem. Thermodyn. 34 (2002) 1255-1277

Dirand M., Chevallier V., Provost E., Bouroukba M., Petitjean D.

« Multicomponent paraffin waxes and petroleum solid deposits : structural and thermodynamic state »
Fuel 77-12 (1998) 1253-1260

Domańska U., Morawski P.

« Solid – liquid equilibria of (n-alkane + cyclohexane) mixtures at high pressures »
Fluid Phase Equilib. 218 (2004) 57-68

Domańska U.

« Solubility of n-paraffin hydrocarbons in binary solvent mixtures »
Fluid Phase Equilib. 35 (1987) 217-236

Doolittle A.K., Peterson R.H.

« Preparation of physical properties of a series of n-alkanes »
J. Am. Chem. Soc. 73 (1951) 2145

Dorset D.L.

« Crystallography of real waxes: branched chain packing in microcrystalline petroleum wax studied by electron diffraction »
Energy & Fuels 14 (2000) 685-691

Doucet J., Denicolo I., Craievich A.

« X-ray study of the « rotator » phase of the odd-numbered paraffins $C_{17}H_{36}$, $C_{19}H_{40}$, and $C_{21}H_{44}$ »
J. Chem. Phys. 75-3 (1981) 1523-1529

Dutour S., Carrier H., Lagourette B., Gao G.H., Daridon J.L.

« Speed of sound, density, and compressibility of alkyl-benzenes as a function of pressure and temperature: heptadecylbenzene and octadecylbenzene »
J. Chem. Eng. Data 49-4 (2004) 983-987

Dutour S., Carrier H., Daridon J.L.

« Compressibilities of liquid pentadecylcyclohexane and nonadecylcyclohexane from high pressure speed of sound and density measurements »
J. Chem. Thermodyn. 35 (2003) 1613-1622

Dutour S., Carrier H., Daridon J.L., Lagourette B., Gao G.H.

« Speed of sound, density and compressibility of alkyl-benzenes as a function of pressure and temperature: tridecylbenzene and pentadecylbenzene »
J. Chem. Eng. Data 47 (2002) 1532-1536

Dutour S.

« Vitesse du son et propriétés thermodynamiques dérivées dans des hydrocarbures de haut poids moléculaire sous pression élevée »
Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (2000)

Elbro H.S., Fredenslund A., Rasmussen P.

« Group contribution method for the prediction of liquid densities as a function of temperature for solvents, oligomers and polymers »
Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 2576-2582

Espeau P., Rajabalee F., Haget Y.

« Binary phase diagram with non isomorphous n-alkanes : $C_{12}H_{26}$ – $C_{15}H_{32}$. Implication of the rotator phase RI in the melting behaviour of odd – even and even – odd phase diagrams »
Mol. Cryst. Liq. Cryst. 323 (1998) 145-153

Espeau P.

« Syncristallisation dans la famille des alcanes de C_8H_{18} à $C_{17}H_{36}$. Conception, élaboration et caractérisation de nouveaux Matériaux à Changement de Phase à base d'Alliages Moléculaires (MCPAM). Application à la protection thermique dans le domaine agro-alimentaire. »
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1995)

Et-Tahir A.

« Détermination des variations de la viscosité de divers hydrocarbures en fonction de la pression et de la température. Etude critique de modèles représentatifs »
Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (1993)

Evans E.B.

« The viscosity of hydrocarbons. Parts VII and VIII »
J. Inst. Pet. Technol. 24 (1938) 537

Finke H.L., Gross M.E., Waddington G., Huffman H.M.

« Low-temperature thermal data for the nine normal paraffin hydrocarbons from octane to hexadecane »
J. Am. Chem. Soc. 76 (1954) 333

Flöter E., van der Pijl P., de Loos Th.W., de Swaan Arons J.

« High-pressure phase equilibria in the systems methane + phenanthrene and methane + 1-phenyldodecane up to 400 MPa »
Fluid Phase Equilib. 134 (1997) 1-19

Flöter E., de Loos Th.W., de Swaan Arons J.

« Solid – liquid and vapour – liquid equilibria of binary reservoir model fluids »
Fluid Phase Equilib. 117 (1996) 153-159

Fogler H., Singh P., Nagarajan N.

« Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline : an application of the controlled-stress rheometer »
J. Rheol. 43 (1999) 1437-1459

Hammami A., Raines M.

« Paraffin deposition from crude oils : comparison of laboratory results to field data »
SPE 38776 (1997) 273-287

Hetling V.A., Shchekin V.V.

« Preparation of certain high molecular hydrocarbons »
Zh. Obshch. Khim. 13 (1943) 717

Holder G.A., Winkler J.

« Wax crystallization from distillate fuels. Part I. Cloud and pour phenomena exhibited by solutions of binary n-paraffin mixtures »
J. Inst. Pet. 51-499 (1965) 228-252

Hollander F.F.A., Stasse O., van Suchtelen J., van Enkevort W.J.P.

« Recrystallization phenomena of solution grown paraffin dendrites »
Journal of Crystal Growth 233 (2001) 868-880

Honda H., Ogura H., Tasaki S., Chiba A.

« Two-phase coexisting state of n-hexatriacontane in the first-order phase transition »
Thermochimica Acta 405 (2003) 51-60

Jangkamolkulchai A., Luks K.D.

« Partial miscibility behavior of the methane + ethane + n-docosane and the methane + ethane + n-tetradecylbenzene ternary mixtures »
J. Chem. Eng. Data 34 (1989) 92

Ji H.Y., Tohidi B., Danesh A., Todd A.C.

« Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach »
Fluid Phase Equilib. 216 (2004) 201-217

Ju T.Y., Shen G., Wood C.E.

« Synthesis and properties of mononormal-alkylbenzenes. Preparation and properties of the intermediate ketones and corresponding hydrocarbons »
J. Inst. Pet. 26 (1940) 514

Kok M.V., Létoffé J.M., Claudy P., Martin D., Garcin M., Vollet J.L.

« Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry »
Fuel 75, 7 (1996) 787-790

Krafft F., Gottig J.

« Homologous derivatives of benzene III »
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 21 (1888) 3180

Krafft F.

« Several high molecular benzene derivative »
Ber. Dtsch. Chem. Ges. 19 (1886) 2982

Kruka V. R., Cadena E.R., Long T.E.

« Cloud-point determination for crude oils »
J. Pet. Technol. 47 (1995) 681-687

Laidler K.J., Szayna A.

J. Inst. Pet. Technol. 20 (1934) 162

Landau R., Würflinger A.

« PVT-daten von acetonitril, undecan und dodecan bis 3 kbar und -50°C. Druckabhängigkeit der Umwandlungsvolumina, -enthalpien und -entropien »
Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 84 (1980) 895-902

Larsen R.G., Thorpe R.E., Armfield F.A.

« Oxidation characteristics of pure hydrocarbons »
Ind. Eng. Chem. 34 (1942) 183

Le Roy S., Behar E., Ungerer P.

« Vapour - liquid equilibrium data for synthetic hydrocarbon mixtures. Application to modelling of migration from source to reservoir rocks »
Fluid Phase Equilib. 135 (1997) 63-82

Linek J., Wichterle I., Marsh K.N.

« Vapor - liquid equilibria for n-methyl-3-pyrrolidone + benzene, + toluene, and + methylcyclohexane »
J. Chem. Eng. Data 41 (1996) 1212-8

Lu Z., Daridon J.L., Lagourette B., Ye S.

« Phase comparison technique for measuring liquid – liquid phase equilibrium »
Rev. Sci. Instrum. 70, 4 (1999) 2065–2068

Lu Z., Daridon J.L., Lagourette B., Ye S.

« Phase comparison technique for the measurement of the acoustic nonlinearity parameter B/A »
Meas. Sci. Technol. 9 (1998) 1699-1705

Mazee W.M.

« Some properties of hydrocarbons having more than twenty carbon atoms »
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 67 (1948) 197-213

Metivaud V., Rajabalee F., Oonk H.A.J., Mondieig D., Haget Y.

« Complete determination of the solid (RI) – liquid equilibria of four consecutive n-alkane ternary systems in the range C₁₄H₃₀-C₂₁H₄₄ using only binary data »
Can. J. Chem. 77 (1999) 332-339

Meyer E.F., Meyer M.C.

« Solid-liquid behaviour of nonadecylcyclohexane and nonadecylbenzene »
J. Chem. Eng. Data 28 (1983) 148-50

Michelsen M.L.

« A modified Huron-Vidal mixing rule for cubic equations of state »
Fluid Phase Equilib. 60 (1990) 47-58

Mikeska L.A., Smith J.O., Lieber E.

J. Org. Chem. 2 (1938) 499

Milhet M., Pauly J., Coutinho J.A.P., Dirand M., Daridon J.L.

« Liquid – solid equilibria under high pressure of tetradecane + pentadecane and tetradecane + hexadecane binary systems »
Fluid phase equilib. 235-2 (2005) 173-181

Misra S., Baruah S., Singh K.

« Paraffin problems in crude oil production and transportation : a review »
SPE Prod. Facil. 10 (1995) 50-54

Monger-McClure T.G., Tackett J.E., Merrill L.S.

« Comparisons of cloud point measurements and paraffin prediction methods »
SPE Prod. & Facilities 14 (1999) 4-16

Morawski P., Coutinho J.A.P., Domańska U.

« High pressure (solid + liquid) equilibria of n-alkane mixtures : experimental results, correlation and prediction »
Fluid Phase Equilib. 230 (2005) 72-80

Musser B.J., Kilpatrick K.

« Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils »
Energy & Fuels 12 (1998) 715-725

Nelson R.R., Webb W., Dixon J.A.

« First-order phase transitions of six normal paraffins at elevated pressures »
J. Chem. Phys. 33-6 (1960) 1756-1764

Nouar H., Petitjean D., Bouroukba M., Dirand M.

« Binary phase diagram of the system : n-docosane-n-tricosane »
J. Mol. Struct. 443 (1998) 197-204

Parczewska B.

« The static dilatometric method with ultrasonic liquid level detection to determine phase diagrams and (solid + liquid) equilibrium in (hexadecane + octadecane) »
J. Chem. Thermodynamics 32 (2000) 777-788

Parczewska B.

« Równowaga ciecz-ciało stałe w dwuskładnikowych układach tworzonych przez długołańcuchowe n-alkany »
Thèse de l'Académie des Sciences de Pologne, Varsovie (1998) 86-92

Pauly J., Daridon J.L., Coutinho J.A.P., Dirand M.

« Crystallisation of a multiparaffinic wax in normal tetradecane under high pressure »
Fuel 84-4 (2005) 453-459

Pauly J., Daridon J.-L., Coutinho J.A.P.

« Solid deposition as a function of temperature in the $nC_{10} + (nC_{24}nC_{25}nC_{26})$ system »
Fluid Phase Equilib. 224 (2004) 237-244

Pauly J., Daridon J.-L., Sansot J.M., Coutinho J.A.P.

« The pressure effect on the wax formation in diesel fuel »
Fuel 82 (2003) 595-601

Pauly J., Daridon J.L., Coutinho J.A.P.

« Measurement and prediction of temperature and pressure effect on wax content in a partially frozen paraffinic system »
Fluid Phase Equilib. 187-188 (2001) 71-82

Pauly J., Daridon J.-L., Coutinho J.A.P., Lindeloff N., Andersen S.I.

« Prediction of solid – fluid phase diagrams of light gases – heavy paraffin systems up to 200 MPa using an equation of state – G^E model »
Fluid Phase Equilib. 167 (2000) 145-159

Pauly J.

« Mesure et représentation des équilibres de phase vapeur – liquide – solide de mélanges paraffiniques sous pression »
Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (2000)

Peneloux A., Rauzy E.

« A consistent correlation for Redlich-Kwong-Soave volumes »
Fluid Phase Equilib. 8 (1982) 7-23

Peng D.Y., Robinson D.B.

« A new two-constant equation of state »
Ind. Eng. Chem. Fundam. 15 (1976) 59-64

Petrov A.D., Chel'tsova M.A.

« Synthesis and Properties of Hydrocarbons of the Aromatic and Naphthenic Series of the Composition $C_{19}-C_{26}$ »
J. Gen. Chem. USSR 12 (1942) 87-94

Petrov A.D., Lapteva E.I.

« Phenyldodecane »
J. Gen. Chem. USSR 8 (1938) 207

Plantier F.

« Investigations du paramètre de non-linéarité acoustique sous haute pression dans des corps à l'état liquide avec application à la caractérisation de dépôts solides au sein de fluides pétroliers »
Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (2002) 39-79

Plesnar Z., Gierycz P., Bylicki A.

« Vapour-liquid equilibrium and solid-liquid equilibrium in the system formed by 1-octanol and n-octane »
Thermochim. Acta 128 (1988) 93–98

Prausnitz J.M.

« Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria »
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New-Jersey (1969)

Provost E., Chevallier V., Bouroukba M., Dirand M., Ruffier-Meray V., Behar E.

« Experimental determination and representation of binary and ternary diagrams of n-hexacosane, n-octacosane and n-heptane »
Rev. Inst. Fr. Pét. 53-1 (1998) 27-33

Rajabalee F.

« Existence et stabilité de sous-familles structurales de cristaux mixtes dans les alcanes normaux (C_8H_{18} à $C_{28}H_{58}$). Caractérisations cristallographique et thermodynamique. Incidence des désordres de composition, conformation et rotation »
Thèse de l'Université de Bordeaux I (1998)

Rakotosaona R.

« Etude et modélisation des équilibres liquide / solide et solide / solide dans des mélanges binaires de n-alcanes linéaires et des mélanges multiconstituants »
Thèse de l'Université de l'Institut National Polytechnique de Lorraine (2005)

Rakotosaona R., Bouroukba M., Petitjean D., Hubert N., Moise J.C., Dirand M.

« Binary phase diagram ($C_{14} + C_{25}$) and isopleth ($C_{14} + \text{wax}$) : comparison of solubility of n-pentacosane and multiparaffinic wax in n-tetradecane »
Fuel (Guildf.) 83 (2004) 851-857

Redlich O., Kwong J.N.S.

« On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions »
Chem. Rev. 44 (1949) 233-244

Robinson D.B., Peng D.Y.

« The characterisation of the heptanes and heavier fractions for the GPA Peng-Robinson programs »
GPA Research Report 28, Tulsa (1978)

Roehner R.M., Hanson F.V.

« Determination of wax precipitation temperature and amount of precipitated solid wax versus temperature for crude oils using FT-IR spectroscopy »
Energy & Fuels 15 (2001) 756-763

Rønningsen H.P., Bjørndal B., Hansen A.B., Pedersen W.B.

« Wax precipitation from North Sea crude oils. Crystallization and dissolution temperatures, and newtonian and non-newtonian flow properties »
Energy Fuels 5 (1991) 895-908

Sansot J.M., Pauly J., Daridon J.L., Coutinho J.A.P.

« Modeling high-pressure wax formation in petroleum fluids »
AIChE J. 51-7 (2005) 2089-2097

Sansot J.M.

« Mesure et représentation de la cristallisation des cires paraffiniques dans les huiles brutes et dans les gaz à condensat sous haute pression »
Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (2003)

Schaerer A.A., Busso C.J., Smith A.E., Skinner L.B.

« Properties of pure normal alkanes in the C₁₇ to C₃₆ range »
J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 2017-2018

Schiessler R.W.

Am. Pet. Inst. Res. Proj. 42, Twelfth Meeting, 1947

Schmidt A.W.

« Physical properties of aliphatic compounds »
Ber. Dtsch. Chem. Ges. B 75 (1942) 1399

Seyer W.F., Patterson R.F., Keays J.L.

« The density and transition points of the n-paraffin hydrocarbons »
J. Am. Chem. Soc. 66 (1944) 179-82

Shakarashvili T.S., Bekauri N.G.

« Catalytic conversion of C₁₈ alkylaromatic and alkylnapthenic hydrocarbons »
Soobshch. Akad. Nauk Gruz. SSR 43-1 (1966) 97

Sirota E.B., Herhold A.B., Varma-Nair M.

« Structure, thermodynamics, and transition kinetics of nonadecylcyclohexane »
J. Chem. Phys. 113-18 (2000) 8225-8236

Sirota E.B., King H.E., Singer D.M., Shao H.H.

« Rotator phases of the normal alkanes : an X-ray scattering study »
J. Chem. Phys. 98-7 (1993) 5809-5824

Snow R.L., Ott J.B., Goates J.R., Marsh K.N., O'Shea S., Stokes R.H.

« (Solid + liquid) and (vapor + liquid) phase equilibria and excess enthalpies for (benzene + n-tetradecane), (benzene + n-hexadecane), (cyclohexane + n-tetradecane), and (cyclohexane + n-hexadecane) »
J. Chem. Thermodyn., 1986, 18, 107

Soave G.

« Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state »
Chem. Eng. Science 27 (1972) 1197-1203

Stolk R., Rajabalee F., Jacobs M.H.G., Espeau P., Mondieig D., Oonk H.A.J., Haget Y.

« The RI – liquid equilibrium in the ternary system n-pentadecane + n-hexadecane + n-heptadecane. Calculation of liquidus surface and thermal windows comparison with experimental data. »
Calphad 21-3 (1997) 401-410

Streiff A.J., Hulme A.R., Cowie P.A., Krouskop N.C., Rossini F.D.

« Purity, and freezing points of sixty-four American Petroleum Institute standard and research hydrocarbons »
Anal. Chem. 27 (1955) 411-415

Suida H., Gemassmer A.

« Hydrocarbons of the cyclopentane series »
Chem. Ber. 72 (1939) 1168

Tanaka Y., Kawakami M.

« Solid – liquid phase equilibria in binary (benzene, cyclohexane + n-tetradecane, n-hexadecane) systems at temperatures 230-323 K and pressures up to 120 MPa »
Fluid Phase Equilib. 125 (1996) 103-114

Templin P.R.

« Coefficient of volume expansion for petroleum waxes and pure n-paraffins »
Ind. Eng. Chem. 48 (1956) 154-161

Tilicheev M.D., Kachmarchik Y.M

« Basic physico-chemical constants of n-alkanes c(13)-c(19) »
Zh. Obshch. Khim. 21 (1951) 78-85

Tilicheev M.D., Peshkov V.P., Yuganova S.A.

« Cryoscopic constants and transition temperatures of normal alkanes »
Zh. Obshch. Khim. 21 (1951) 1229

Tilicheev M.D.

« The critical solution temperatures in aniline of the aromatic hydrocarbons and paraffins of normal structure »
Khim. Tverd. Topl. 9 (1938) 181-6

Ungerer P., Faissat B., Leibovici C., Zhou H., Behar E., Moracchini G., Courcy J.P.

« High pressure-high temperature reservoir fluids: investigation of synthetic condensate gases containing a solid hydrocarbon »
Fluid Phase Equilib. 111 (1995) 287-311

van Hook A., Silver L.

« Premelting anomalies of some long chain normal paraffin hydrocarbons »
J. Chem. Phys. 10 (1942) 686

Vidal J.

« Mixing rules and excess properties in cubic equations of state »
Chem. Eng. Sci. 33 (1978) 787-791

Waterman H.I., Leendertse J.J., Van Krevelen D.W.

« Preparation of some pure hydrocarbons for the purpose of testing physical methods in use for the examination of hydrocarbon mixtures »
Rev. Pet. Technol. 25 (1939) 801

Wibaut J.P., Overhoff J., Jonker E.W.

« On the preparation of some hydrocarbons of the mixed aliphatic-aromatic and aliphatic-alicyclic type containing 22 to 30 C-atoms »
Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 62 (1943) 31

Wilson G.M.

« Vapor – liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing »
J. Am. Chem. Soc. 86 (1964) 127-130

Würflinger A., Sandmann M.

« Thermodynamic measurements on n-hexadecane (C₁₆H₃₄) and n-heptadecane (C₁₇H₃₆) at elevated pressures »
Zeitschrift für Naturforschung 55-5 (2000) 533-538

Würflinger A., Schneider G.M.

« Differential thermal analysis under high pressure II : investigation of the rotational transition of several n-alkanes »
Ber. Bunsengen. Phys. Chem. 77 (1973) 121-128

Würflinger A.

« Conformational properties of n-alkanes »
Colloid & Polymer Sci. 262 (1984) 115-118

Yokozeiki A.

« Solid–liquid phase equilibria of binary indole mixtures with some aromatic compounds using a solid–liquid–vapor equation-of-state »
Appl. Energ. 81-3 (2005) 322-333

Young P.H., Schall C.A.

« Cycloalkane solubility determination through differential scanning calorimetry »
Thermochim. Acta 367-368 (2001) 387-392

Young P.H., Dollimore D., Schall C.A.

« Thermal analysis of solid – solid interactions in binary mixtures of alkylcyclohexanes using DSC »
J. Therm. Anal. Calorim. 62 (2000) 163-175

Zeberg-Mikkelsen C.K., Barrouhou M., Baylaucq A., Boned C.

« High-pressure viscosity and density measurements of the ternary system methylcyclohexane + cis-decalin + 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane »
J. Chem. Eng. Data 48 (2003a) 1387-1392

Zeberg-Mikkelsen C.K., Barrouhou M., Baylaucq A., Boned C.

« Viscosity and density measurements of binary mixtures composed of methylcyclohexane + cis-decalin versus temperature and pressure »
Int. J. Thermophys. 24-2 (2003b) 361-374

Zeberg-Mikkelsen C.K., Barrouhou M., Baylaucq A., Boned C.

« Measurements of the viscosity and density versus temperature and pressure for the binary system methylcyclohexane + 2,2,4,4,6,8,8 heptamethylnonane »
High Temp. - High Pressures 34 (2002) 591-601

Zhou H., Lagourette B., Alliez J., Xans P., Montel F.

« Extension of the application of the SIMHA equations of state to the calculation of the density of n-alkanes, benzene and alkylbenzene mixtures »
Fluid Phase Equilib. 59 (1990) 309-328

Ziegler K., Dersch F., Wollthan H.

« Alkali organic compounds XI. Mechanism of polymerization of unsaturated hydrocarbons by alkali metal and alkali alkyls »
Justus Liebigs Ann. Chem. 511 (1934) 13-44

Annexe

Dans le chapitre III de ce mémoire, nous nous sommes intéressés aux diagrammes de phase de divers corps purs en fonction de la température et de la pression. Plus précisément, nous avons considéré trois familles chimiques différentes : alcanes, naphènes et aromatiques. Il aurait été intéressant de préciser les caractéristiques des corps étudiés et, en particulier, la masse volumique. Devant le travail expérimental supplémentaire que cela implique, nous n'avons pas pu réaliser cet objectif en totalité. Nous nous sommes restreints aux aromatiques de la famille des alkylbenzènes. En effet des études préalables des variations de la masse volumique en fonction de la température et de la pression ont déjà été réalisées au laboratoire pour certains d'entre eux : par **Dutour et al.** (2002) pour le tridécylbenzène (ou 1-phényltridécane), et le pentadécylbenzène (ou 1-phénylpentadécane) jusqu'à 60 MPa, par **Et-Tahir et al.** (1995) pour le dodécylbenzène (ou 1-phényldodécane), et par **Zhou et al.** (1990) pour l'éthylbenzène (ou 1-phényléthane), le butylbenzène (ou 1-phénylbutane), l'hexylbenzène (ou 1-phénylhexane), l'octylbenzène (ou 1-phényloctane), et le nonylbenzène (ou 1-phénylnonane) jusqu'à 40 MPa.

En ce qui nous concerne nous avons complété cette étude en effectuant les mesures de masse volumique relatives au décylbenzène (ou 1-phényldécane) et undécylbenzène (ou 1-phénylundécane). Il s'agit de deux corps qui sont liquides à pression atmosphérique et il n'y a donc aucun problème de remplissage de la cellule de mesure. Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'appareil décrit dans cette annexe. Nous allons rappeler succinctement le principe du densimètre qui nous a permis de déterminer la masse volumique jusqu'à des pressions de 65 MPa et nous préciserons les conditions d'étalonnage de ce dispositif, selon une méthode originale antérieurement mise au point au laboratoire et qui a fait l'objet d'un article dans une revue spécialisée dans l'instrumentation (**Lagourette et al.** (1992)).

1. Densimètre

Les masses volumiques ont été déterminées à l'aide d'un densimètre de marque ANTON PAAR, modèle DMA 60, équipé d'une cellule haute pression modèle DMA 512P. La

gamme de pression ainsi accessible s'étend de 0,1 à 70 MPa, tandis que l'on peut procéder à des mesures pouvant atteindre des températures de 573,15 K. Le principe très original de ce dispositif réside dans l'évaluation de la fréquence des oscillations d'un diapason résultant d'une excitation imposée. Le fluide, maintenu à la pression désirée à l'aide d'une cellule tampon, est contenu à l'intérieur d'un tube en U, appelé diapason, d'un volume de quelques centimètres cube (occupé par l'échantillon), qui est disposé à l'intérieur d'un cylindre à double paroi de verre scellé aux deux extrémités et rempli d'un gaz de haute conductivité thermique. L'ensemble est thermostaté à l'aide d'un bain à circulation d'huile, permettant de réguler la température au centième de degré. La partie électronique de l'appareil comporte un système d'excitation du diapason entraînant la mise en vibration forcée, ainsi qu'une horloge à quartz (fréquencemètre) mesurant la durée correspondant à un nombre présélectionné de périodes (temps affiché en unités de 10^{-6} seconde). La masse volumique du fluide est alors corrélée au carré de la période, les deux constantes permettant son calcul étant déterminées à l'aide de la méthode d'étalonnage décrite par **Lagourette et al.** (1992). Celle-ci est basée sur une double mesure des périodes de vibration du tube, d'une part dans le cas où l'on a établi un vide poussé, et d'autre part en présence d'un corps de référence.

Par ailleurs, l'affichage du temps correspondant aux périodes d'oscillation se fait exclusivement sur le DMA 60, d'où la nécessité du raccordement entre les deux dispositifs.

1.1. Technique de remplissage et de mise en pression de la cellule

Le remplissage et la mise en pression de la cellule DMA 512P nécessitent la mise en œuvre d'une procédure en plusieurs étapes.

Dans un premier temps, la cellule tampon (d'un volume de 30 cm^3) est désolidarisée de l'ensemble et remplie d'échantillon fluide à pression ambiante, avant d'être raccordée de nouveau au système. Préalablement au raccordement, on veille à expulser tout l'air éventuellement contenu dans les tubes reliant les vannes. A ce moment là, les vannes sont ouvertes, l'échantillon étant en équilibre de pression avec le fluide de compression à pression atmosphérique.

Le fluide est ensuite poussé très progressivement dans la cellule de mesure du DMA 512 P par l'intermédiaire de la cellule tampon ce qui permet d'éviter l'inclusion de bulles d'air au sein du liquide, ce qui aurait pour conséquence de perturber la mesure ultérieure et de lui ôter toute fiabilité.

La dernière phase concerne la montée en pression du liquide. Pour cela la vanne assurant la liaison avec l'extérieur est fermée et on augmente la pression du fluide de compression.

Dans ce montage, le relevé de la température T se fait au sein même de l'échantillon. Il en est de même pour la pression P . La précision d'étalonnage des capteurs est inférieure à $\pm 0,1$ K et à $\pm 0,02$ MPa.

1.2. Principe et étalonnage du densimètre

Le principe consiste à mesurer la masse volumique de l'échantillon liquide à partir de la mesure de la période d'oscillation du tube d'acier en forme de U qui le contient. Le tube a un volume interne $V_0(P, T)$ inconnu ainsi qu'une masse M_0 inconnue mais fixe.

Ce diapason est rempli avec le fluide à étudier de masse volumique ρ (à P, T données) puis l'ensemble est excité de façon non amortie. Le phénomène peut être modélisé par un corps de masse M que l'on fait osciller sans frottement à l'extrémité d'un ressort dont le coefficient de raideur C , constant, est celui du diapason.

La fréquence propre de l'oscillateur à un degré de liberté étant définie par :

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{C}{M_0 + \rho V_0}}$$

la période des oscillations est :

$$\Lambda = 2\pi \sqrt{\frac{M_0 + \rho V_0}{C}}$$

d'où :

$$\Lambda^2 = \frac{4\pi^2}{C} (M_0 + \rho V_0)$$

On déduit alors la masse volumique ρ de l'échantillon à partir de la mesure de Λ sous la forme :

$$\rho = A(P, T)\Lambda^2 + B(P, T)$$

$$\text{avec : } A(P, T) = \frac{C(P, T)}{4\pi^2 V_0(P, T)}, \quad B(P, T) = \frac{-M_0}{V_0(P, T)}$$

A et B sont des constantes de l'appareil qui peuvent théoriquement être déterminées en mesurant les périodes Λ_1 et Λ_2 avec deux produits de masses volumiques connues ρ_1 et ρ_2 pour chaque couple (P, T) . Cependant, il est très difficile de trouver pour tous les couples (P, T) de nos domaines expérimentaux ($1 \leq P \leq 70$ MPa, $293,15 \leq T \leq 373,15$ K pour le DMA 512P) des valeurs précises de la masse volumique de deux corps de référence. A notre connaissance, seule la masse volumique de l'eau (**Wagner et Pruss (2002)**; données recommandées par l'International Association for Properties of Water and Steam (IAPWS)) est donnée tous les 5 K et tous les 10 MPa dans les domaines qui nous intéressent, avec une précision de l'ordre de 10^{-6} g.cm⁻³. Pour d'autres corps comme le benzène et le cyclohexane, les valeurs de la masse volumique sont données dans la littérature (**Sun et al. (1987)**) avec une précision légèrement moindre, mais pour certaines températures et pressions seulement. Ces données sont insuffisamment nombreuses pour procéder à l'étalonnage complet, autrement dit, à l'évaluation de A et B pour tout couple (P, T) appartenant aux intervalles rappelés ci-dessus.

Le constructeur de l'appareil, constatant que A et B varient faiblement avec la pression, conseille de considérer ces paramètres indépendants de P et de chercher exclusivement leur variation avec T .

Supposant donc les paramètres A et B invariants avec P , il avait été remarqué par **Lagourette et al. (1992)** – après avoir mesuré les périodes d'oscillation de l'eau, du benzène et du cyclohexane – que les différences pouvaient atteindre 0,8 % entre les valeurs déduites de la période Λ et celles publiées dans la littérature. Ces écarts sont beaucoup trop élevés au niveau d'un étalonnage pour être tolérés. Les auteurs ont aussi constaté que ces écarts augmentent régulièrement avec la pression, indépendamment de l'échantillon.

Pour leur méthode d'étalonnage, ils admettent que seul le coefficient B présente des variations significatives avec la pression, le facteur A étant assimilé à une fonction de la température uniquement. Dans ces conditions, il suffit de connaître le comportement volumétrique en P et T d'un seul corps de référence, ici l'eau. Il est néanmoins nécessaire de mesurer la période d'oscillation pour un second corps connu mais uniquement en fonction de la température. Ils ont choisi de mesurer à toute température la période du diapason après y

avoir effectué un vide poussé ($< 10^{-4}$ MPa), obtenu à l'aide d'une pompe à vide auxiliaire. La masse volumique de l'air à $P = 0,1$ MPa étant de l'ordre de 10^{-3} g.cm⁻³, sa valeur à une pression inférieure à 10^{-4} MPa est très largement inférieure à 10^{-5} g.cm⁻³. De plus, comme $V_0(P, T) \approx V_0(T) (1 + eP)$ où e est le coefficient d'expansion de la cellule, ils ont admis que $B(0, T) = B(0,1 \text{ MPa}, T)$ car e est très petit.

Combinant la relation $\rho = A(T).\Lambda^2 + B(P,T)$ appliquée à l'eau et au vide, ils parviennent à l'équation (A-1) utilisée pour le calcul des masses volumiques ρ :

$$\rho(P,T) = \frac{\rho_{eau}(0,1MPa,T)}{\Lambda_{eau}^2(0,1MPa,T) - \Lambda_{vide}^2(T)} \cdot [\Lambda^2(P,T) - \Lambda_{vide}^2(T)] + \Delta(P,T) \quad (\text{A-1})$$

$$\text{avec: } \Delta(P,T) = \rho_{eau}(P,T) - \frac{\rho_{eau}(0,1MPa,T)}{\Lambda_{eau}^2(0,1MPa,T) - \Lambda_{vide}^2(T)} \cdot [\Lambda_{eau}^2(P,T) - \Lambda_{vide}^2(T)]$$

L'utilisation pratique de cette formule exige la connaissance de $\rho_{eau}(P, T)$. Comme déjà indiqué, on peut utiliser les valeurs données par **Wagner et Pruss** (2002).

Indiquons toutefois qu'à l'époque **Lagourette et al.** (1992) avaient travaillé avec le DMA 45 muni de la cellule 512 (pression maximale d'utilisation 40 MPa). Il faut souligner que le DMA 45 est a priori moins précis que le DMA 60 ; l'électronique du premier affiche la période d'oscillation avec 4 décimales alors que celle du dernier en affiche 6. Pour éviter tout problème d'utilisation dans des conditions limites, nous nous sommes restreints à 65 MPa comme valeur supérieure de détermination expérimentale de ρ avec la cellule 512P.

1.3. Précision des mesures

Compte tenu des incertitudes sur la température ($\pm 0,1$ K), sur la pression ($\pm 0,05$ MPa), et de la très bonne précision avec laquelle le DMA 60 mesure la période Λ , on peut estimer que l'incertitude absolue sur la détermination des masses volumiques est de l'ordre de 3.10^{-4} g.cm⁻³, excepté à $P = 0,1$ MPa où elle est estimée inférieure à 3.10^{-5} g.cm⁻³.

Ceci correspond à l'estimation réalisée par **Papaioannou et al.** (1993) avec un appareillage identique, vérifiée par la suite par plusieurs auteurs.

2. Valeur des masses volumiques

2.1. Caractérisation des échantillons

Ainsi que nous l'avons déjà indiqué, nous avons complété cette étude en effectuant les mesures de masse volumique relatives au n-décylbenzène (ou 1-phényldécane $C_{16}H_{26}$, masse molaire $218,38 \text{ g.mol}^{-1}$) et n-undécylbenzène (ou 1-phénylundécane $C_{17}H_{28}$, masse molaire $232,40 \text{ g.mol}^{-1}$) dont les fournisseurs sont Fluka (pureté 98%) et Aldrich (pureté 99%) respectivement. Ces produits chimiques ont été utilisés tels quels sans purification supplémentaire.

2.2. Résultats expérimentaux

Les masses volumiques mesurées sont rapportées dans le Tableau A-1 pour les températures $T = \{293,15 ; 303,15 ; 313,15 ; 323,15 ; 333,15 ; 343,15 ; 353,15\} \text{ K}$ (soit 7 valeurs de T) et pour les pressions $P = \{0,1 ; 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 35 ; 40 ; 45 ; 50 ; 55 ; 60 ; 65\} \text{ MPa}$ (soit 14 valeurs de P).

La Figure A-1 représente les variations en fonction de la température de la masse volumique du 1-phényldécane à $P = \{0,1 ; 30 ; 60\} \text{ MPa}$ et la Figure A-2 représente les variations en fonction de la pression de la masse volumique du 1-phénylundécane à $T = \{293,15 ; 323,15 ; 353,15\} \text{ K}$. A température fixe, cette courbe est concave ce qui correspond à une valeur négative de la dérivée seconde $\left(\frac{\partial^2 \rho}{\partial P^2}\right)_T$. D'autre part, on peut remarquer que les variations de la masse volumique avec la température sont quasiment linéaires, du moins dans l'intervalle expérimental considéré dans cette étude (293,15 - 353,15 K).

Tableau A-1 – Masse volumique du 1-phényldécane et du 1-phénylundécane en fonction de la température et de la pression.

| | T (K) | | | | | | |
|----------------|-------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 293,15 | 303,15 | 313,15 | 323,15 | 333,15 | 343,15 | 353,15 |
| P (MPa) | 1-phényldécane | | | | | | |
| 0,1 | 0,8558 | 0,8491 | 0,8421 | 0,8351 | 0,8278 | 0,8210 | 0,8140 |
| 5 | 0,8586 | 0,8522 | 0,8453 | 0,8383 | 0,8313 | 0,8246 | 0,8178 |
| 10 | 0,8615 | 0,8551 | 0,8484 | 0,8416 | 0,8349 | 0,8282 | 0,8215 |
| 15 | 0,8642 | 0,8582 | 0,8513 | 0,8446 | 0,8382 | 0,8316 | 0,8252 |
| 20 | 0,8670 | 0,8609 | 0,8541 | 0,8477 | 0,8413 | 0,8349 | 0,8287 |
| 25 | 0,8695 | 0,8636 | 0,8569 | 0,8508 | 0,8443 | 0,8381 | 0,8319 |
| 30 | 0,8720 | 0,8662 | 0,8597 | 0,8536 | 0,8472 | 0,8411 | 0,8350 |
| 35 | 0,8744 | 0,8687 | 0,8623 | 0,8563 | 0,8501 | 0,8440 | 0,8381 |
| 40 | 0,8768 | 0,8712 | 0,8649 | 0,8590 | 0,8528 | 0,8468 | 0,8410 |
| 45 | 0,8790 | 0,8735 | 0,8674 | 0,8615 | 0,8555 | 0,8498 | 0,8439 |
| 50 | 0,8814 | 0,8759 | 0,8699 | 0,8641 | 0,8581 | 0,8524 | 0,8466 |
| 55 | 0,8835 | 0,8782 | 0,8722 | 0,8666 | 0,8608 | 0,8551 | 0,8494 |
| 60 | 0,8857 | 0,8804 | 0,8746 | 0,8689 | 0,8632 | 0,8576 | 0,8520 |
| 65 | 0,8878 | 0,8826 | 0,8768 | 0,8712 | 0,8657 | 0,8601 | 0,8547 |
| P (MPa) | 1-phénylundécane | | | | | | |
| 0,1 | 0,8568 | 0,8495 | 0,8425 | 0,8355 | 0,8286 | 0,8217 | 0,8145 |
| 5 | 0,8596 | 0,8526 | 0,8457 | 0,8389 | 0,8319 | 0,8252 | 0,8185 |
| 10 | 0,8624 | 0,8554 | 0,8487 | 0,8421 | 0,8354 | 0,8287 | 0,8222 |
| 15 | 0,8651 | 0,8585 | 0,8516 | 0,8451 | 0,8386 | 0,8322 | 0,8259 |
| 20 | 0,8677 | 0,8611 | 0,8544 | 0,8481 | 0,8417 | 0,8354 | 0,8293 |
| 25 | 0,8703 | 0,8638 | 0,8572 | 0,8511 | 0,8446 | 0,8385 | 0,8325 |
| 30 | 0,8727 | 0,8663 | 0,8598 | 0,8539 | 0,8475 | 0,8414 | 0,8355 |
| 35 | 0,8752 | 0,8687 | 0,8624 | 0,8566 | 0,8503 | 0,8440 | 0,8384 |
| 40 | 0,8775 | 0,8712 | 0,8649 | 0,8592 | 0,8530 | 0,8468 | 0,8413 |
| 45 | 0,8798 | 0,8735 | 0,8675 | 0,8617 | 0,8557 | 0,8496 | 0,8441 |
| 50 | 0,8820 | 0,8758 | 0,8699 | 0,8642 | 0,8583 | 0,8523 | 0,8466 |
| 55 | 0,8842 | 0,8781 | 0,8723 | 0,8666 | 0,8609 | 0,8549 | 0,8494 |
| 60 | 0,8863 | 0,8803 | 0,8745 | 0,8690 | 0,8633 | 0,8574 | 0,8519 |
| 65 | 0,8882 | 0,8825 | 0,8768 | 0,8713 | 0,8656 | 0,8598 | 0,8546 |

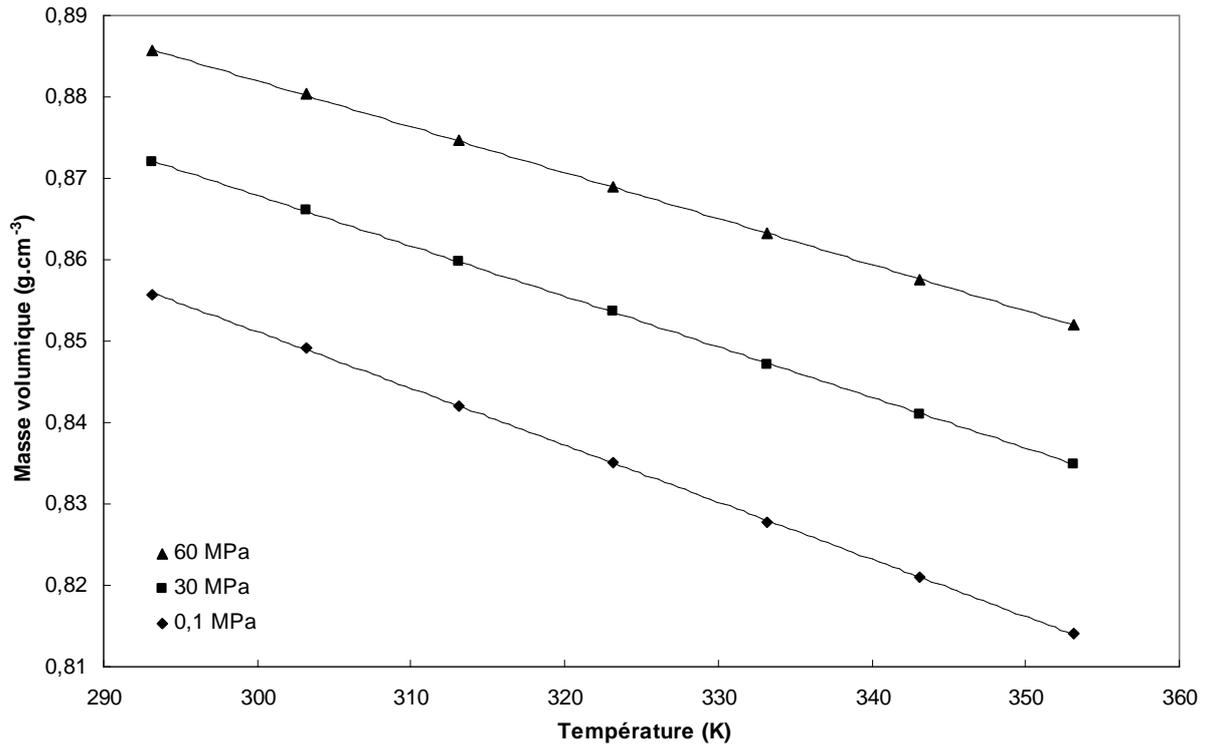


Figure A-1 - Variation de la masse volumique du 1-phényldécane en fonction de la température pour plusieurs pressions.

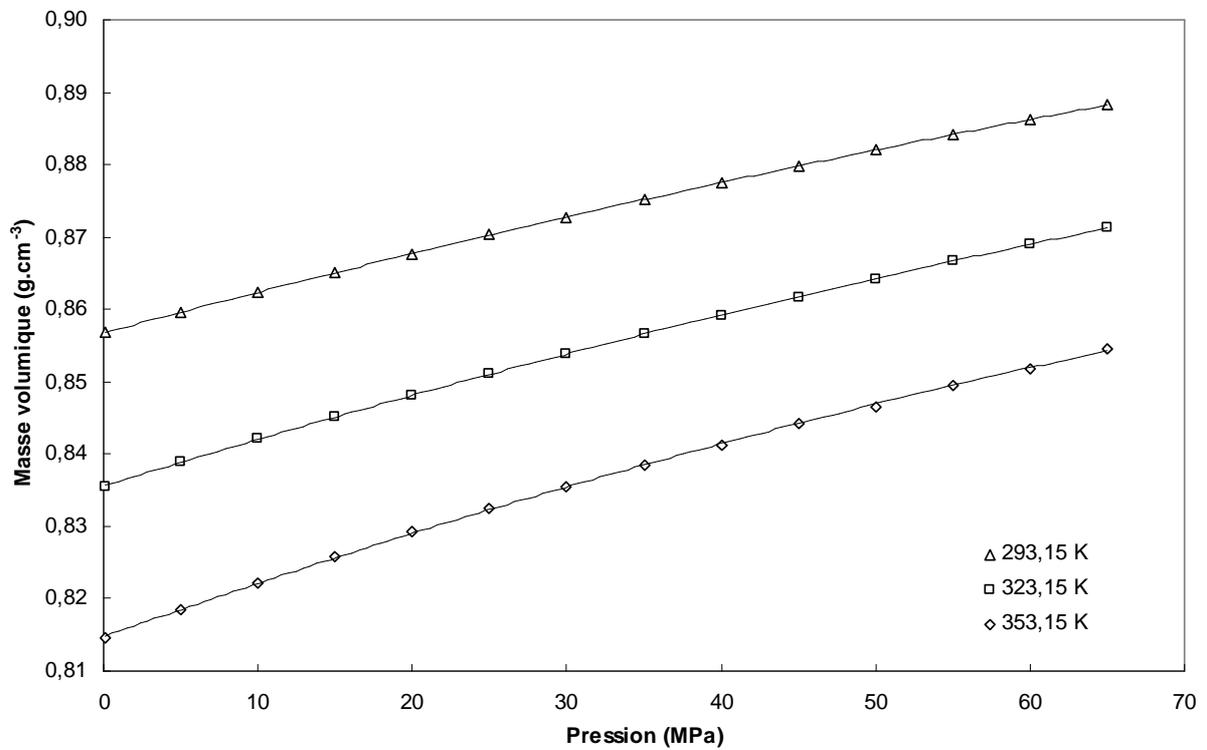


Figure A-2 - Variation de la masse volumique du 1-phénylundécane en fonction de la pression pour plusieurs températures.

Comme précédemment indiqué, il n'y a pas à notre connaissance d'étude dans la littérature portant sur les variations en fonction de la pression de la masse volumique de ces deux composés chimiques. On peut toutefois comparer nos valeurs à pression atmosphérique dans le cas du 1-phényldécane. Pour ce corps pur, nos valeurs expérimentales présentent un écart à pression atmosphérique de 0,03% et 0,09% avec les données de **Camín et al.** (1954) à 293,15 K ($\rho = 0,85553 \text{ g.cm}^{-3}$) et 303,15 K ($\rho = 0,84833 \text{ g.cm}^{-3}$) obtenues avec un « density balance » et du 1-phényldécane avec une pureté de 99,9 % en mole. L'incertitude indiquée par ces auteurs est de $1.10^{-4} \text{ g.cm}^{-3}$.

Enfin, il est important de souligner que pour cette famille chimique la variation de la masse volumique avec le nombre d'atomes de carbone est très faible du moins lorsque celui-ci est relativement important. Par exemple, à $P = 30 \text{ MPa}$ et $T = 333,15 \text{ K}$, la masse volumique vaut $0,8472 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le 1-phényldécane (ce travail ; 16 atomes de carbone), $0,8475 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le 1-phénylundécane (ce travail ; 17 atomes de carbone), $0,8471 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le 1-phényldodécane (**Et-Tahir et al.** (1995) ; 18 atomes de carbone), $0,8459 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le 1-phényltridécane (**Dutour et al.** (2002) ; 19 atomes de carbone) et $0,8469 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le 1-phénylpentadécane (**Dutour et al.** (2002) ; 21 atomes de carbone). Mentionnons aussi le travail de **Zhou et al.** (1990) : $0,8551 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le 1-phényléthane (8 atomes de carbone), $0,8506 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le 1-phénylbutane (10 atomes de carbone), $0,8525 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le 1-phénylhexane (12 atomes de carbone), $0,8477 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le 1-phényloctane (14 atomes de carbone), et $0,8483 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le 1-phénylnonane (15 atomes de carbone) jusqu'à 40 MPa. Rappelons aussi que pour le toluène (C_7H_8) dans ces conditions de température et de pression, la masse volumique est estimée à $0,8548 \text{ g.cm}^{-3}$ (**Assael** (2001)). Comme le montre la figure A-3, au-dessus de 12 atomes de carbone il ne semble pas qu'il y ait une variation prononcée de la masse volumique. On remarque aussi que la masse volumique semble décroître quand le nombre d'atomes de carbone croît tout en restant inférieur à 14, alors que c'est l'inverse pour les alcanes linéaires. En outre, pour les alcanes linéaires, la masse volumique varie de manière beaucoup plus importante. Par exemple à $P = 30 \text{ MPa}$ et $T = 333,15 \text{ K}$, on a $0,6793 \text{ g.cm}^{-3}$ pour l'heptane (**Fandiño et al.** (2005)), $0,730 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le décane (**CREPS** (1970)) et $0,7495 \text{ g.cm}^{-3}$ pour le tétradécane (**Canet** (2001)).

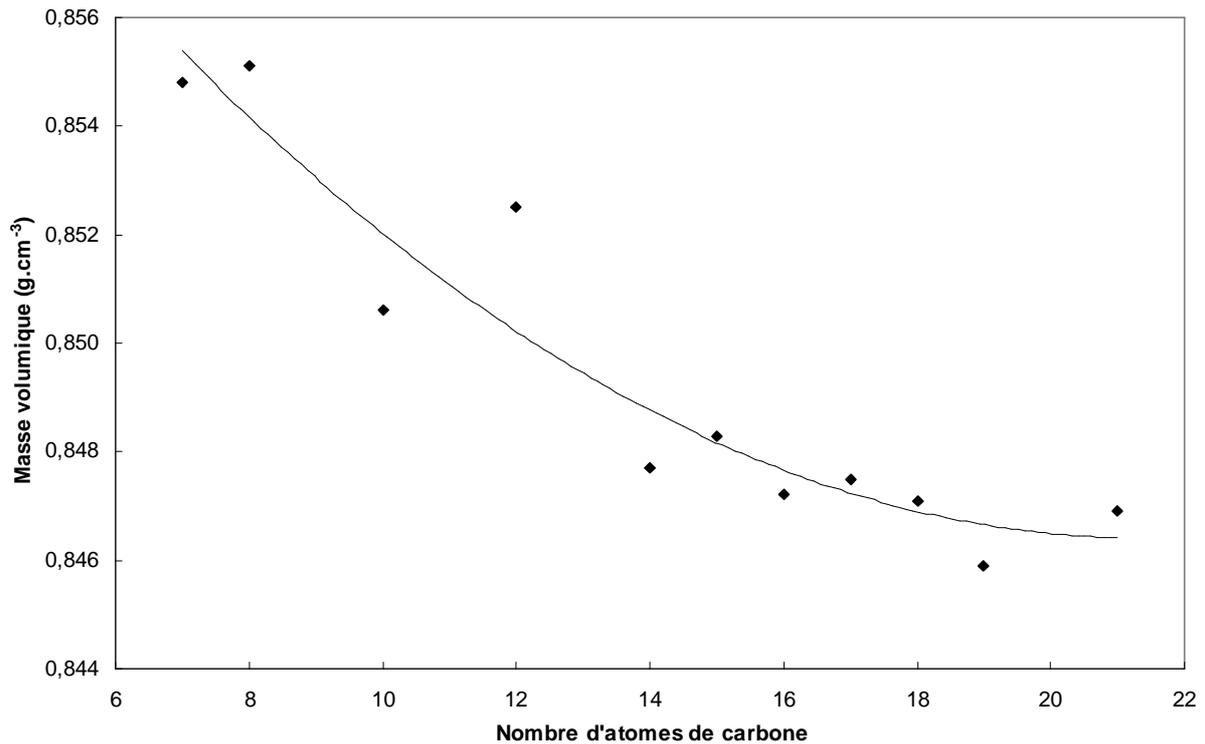


Figure A-3 – Variation de la masse volumique des 1-phénylalcane en fonction du nombre d'atomes de carbone à $P = 30 \text{ MPa}$ et $T = 333,15 \text{ K}$.

2.3. Représentation par l'équation de Tait

Afin de corréliser nos valeurs dans tout l'intervalle de température et de pression, l'équation suivante (Tait modifiée) a été utilisée (employée par exemple récemment par **Zeberg-Mikkelsen et Andersen** (2005) et par **Comuñas et al.** (2004)) :

$$\rho(T, P) = \frac{\rho_0(T)}{1 - C \ln\left(\frac{B(T) + P}{B(T) + 0,1 \text{ MPa}}\right)} \quad (\text{A-2})$$

où $\rho_0(T)$ représente les variations en fonction de la température de la masse volumique à 0,1 MPa. L'allure des courbes isothermes de la masse volumique en fonction de la pression est compatible avec l'expression logarithmique utilisée dans la relation de Tait. Nous avons posé :

$$\rho_0(T) = A_0 + A_1T + A_2T^2 + A_3T^3 \quad (\text{A-3})$$

Dans l'équation A-2, le paramètre C est supposé indépendant de la température et de la pression. Enfin, le terme $B(T)$ est fourni par le polynôme suivant :

$$B(T) = B_0 + B_1T + B_2T^2 \quad (\text{A-4})$$

Pour comparer les valeurs expérimentales avec les valeurs calculées, nous employons les grandeurs suivantes : la déviation absolue moyenne (DAM), la déviation maximale ($DMAX$), l'écart moyen (Ecm), et la déviation standard σ , définies par :

$$DAM = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \quad (\text{A-5})$$

$$DMAX = \text{Max} \left(100 \left| \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \right| \right) \quad (\text{A-6})$$

$$Ecm = \frac{100}{N} \sum_{i=1}^N \frac{\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}}}{\rho_i^{\text{exp}}} \quad (\text{A-7})$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\rho_i^{\text{exp}} - \rho_i^{\text{calc}})^2}{N - m}} \quad (\text{A-8})$$

où N est le nombre de déterminations expérimentales ($N = 98$ pour chacun des 2 composés) et m le nombre de paramètres dans la représentation ($m = 8$ pour l'ensemble des équations A-2, A-3 et A4).

Les paramètres pour la représentation de Tait ainsi que les valeurs de DAM , $DMAX$, Ecm et σ pour chacun des 2 composés sont indiqués dans le Tableau A-2. Il est à remarquer que la déviation standard ainsi que la déviation absolue moyenne sont inférieures à

l'incertitude expérimentale et de ce fait, on peut penser que cette représentation est capable de fournir si nécessaire une interpolation correcte des résultats.

Tableau A-2 - Paramètres pour la représentation de Tait et déviations obtenues.

| Coefficients | 1-phényldécane | 1-phénylundécane |
|--|--------------------------|--------------------------|
| A_0 (g.cm ⁻³) | 0,97877 | 0,98602 |
| A_1 (g.cm ⁻³ .K ⁻¹) | -7,8964.10 ⁻⁷ | -1,7798.10 ⁻⁶ |
| A_2 (g.cm ⁻³ .K ⁻²) | -1,9601.10 ⁻⁶ | -2,1428.10 ⁻⁶ |
| A_3 (g.cm ⁻³ .K ⁻³) | 1,8159.10 ⁻⁹ | 2,1878.10 ⁻⁹ |
| C | 0,087944 | 0,077028 |
| B_0 (MPa) | 480,83 | 324,99 |
| B_1 (MPa.K ⁻¹) | -1,6932 | -0,91079 |
| B_2 (MPa.K ⁻²) | 0,0016652 | 0,0059699 |
| Déviations | | |
| σ (g.cm ⁻³) | 1,0.10 ⁻⁴ | 1,5.10 ⁻⁴ |
| DAM (%) | 1,1.10 ⁻² | 1,3.10 ⁻² |
| DMAX (%) | 5,2.10 ⁻² | 4,1.10 ⁻² |
| Ecm (%) | 2,8.10 ⁻³ | 1,3.10 ⁻³ |

2.4. Représentation des quantités dérivées

Le coefficient d'expansion thermique isobare α_p , et celui de compressibilité isotherme κ_T , sont obtenus à partir de l'équation A-2. Ils s'expriment de la manière suivante :

$$\kappa_T = \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial P} \right)_T = \frac{C}{\left(1 - C \ln \left(\frac{B(T) + P}{B(T) + 0,1 \text{ MPa}} \right) \right) (B(T) + P)} \quad (\text{A-9})$$

$$\alpha_p = - \left(\frac{1}{\rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left(\frac{\rho_0'(T) F(T, P) - \rho_0(T) F'(T, P)}{F(T, P)^2} \right) \quad (\text{A-10})$$

où $F(T,P) = 1 - C \ln\left(\frac{B(T)+P}{B(T)+0,1 \text{ MPa}}\right)$ est le dénominateur du terme de droite de l'équation

A-2 et $F'(T,P)$ sa dérivée par rapport à la température, égale à :

$$F'(T,P) = \left(\frac{\partial F(T,P)}{\partial T}\right)_P = C B'(T) \left(\frac{1}{B(T)+0,1 \text{ MPa}} - \frac{1}{B(T)+P}\right) \quad (\text{A-11})$$

où $\rho_0'(T) = d\rho_0(T)/dT$ et $B'(T) = dB/dT$ s'obtiennent facilement à partir des équations A-3

et A-4 : $\rho_0'(T) = A_1 + 2A_2T + 3A_3T^2$ et $B'(T) = B_1 + 2B_2T$.

Le coefficient d'expansion thermique α_p , et celui de compressibilité isotherme κ_T , sont calculés à partir des équations A-9 et A-10 dérivées de la corrélation de Tait $\rho(T,P)$ en utilisant les coefficients indiqués dans le Tableau A-2. Dans une étude similaire (avec un appareillage analogue) sur la variation de la masse volumique avec la pression **Zeberg-Mikkelsen et Andersen** (2005) estiment l'incertitude à 1 % pour le coefficient de compressibilité isotherme et à 0,5 % pour celui d'expansion thermique. La figure A-4 montre les variations de α_p en fonction de la température pour le 1-phényldécane. La figure A-5 montre les variations de α_p en fonction de la pression pour le 1-phénylundécane. La figure A-6 montre les variations de κ_T en fonction de la température pour le 1-phényldécane et la figure A-7 montre les variations de κ_T en fonction de la pression pour le 1-phénylundécane. L'examen des valeurs calculées et de la figure A-4 indique que, dans l'intervalle de température considéré, les variations de α_p pour le 1-phényldécane sont faibles.

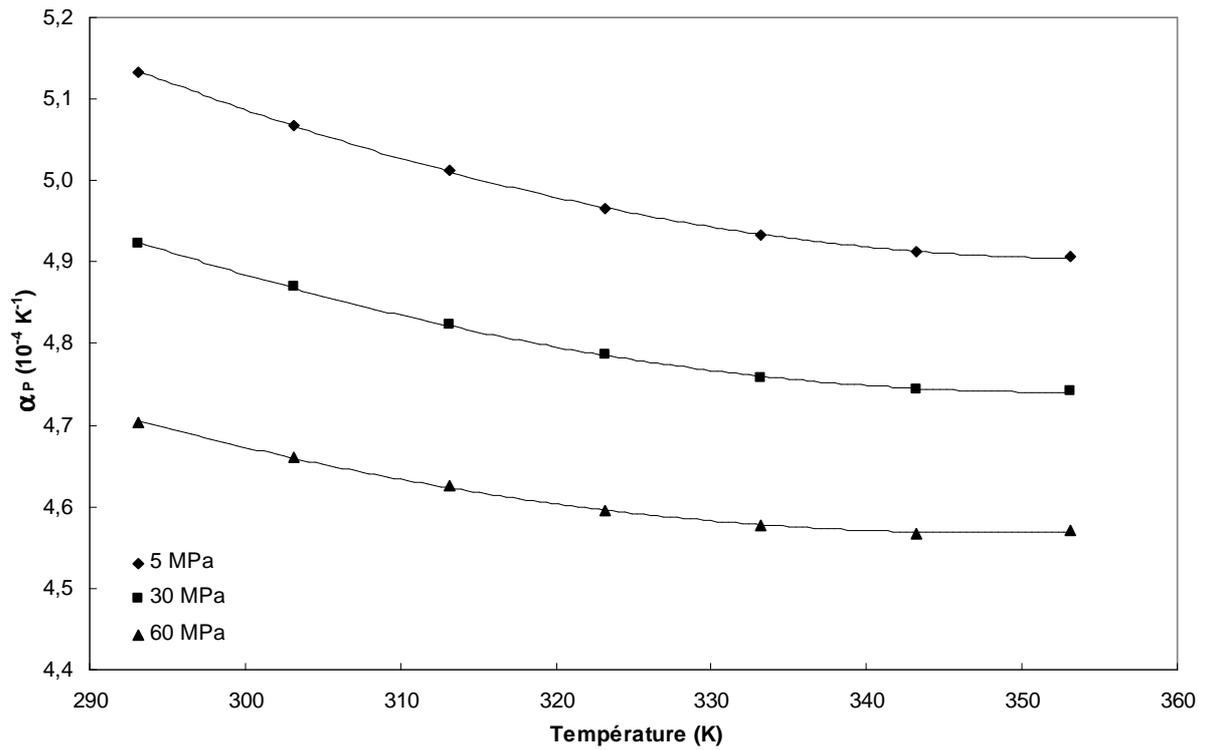


Figure A-4 - Variation de α_p en fonction de la température pour le 1-phényldécane.

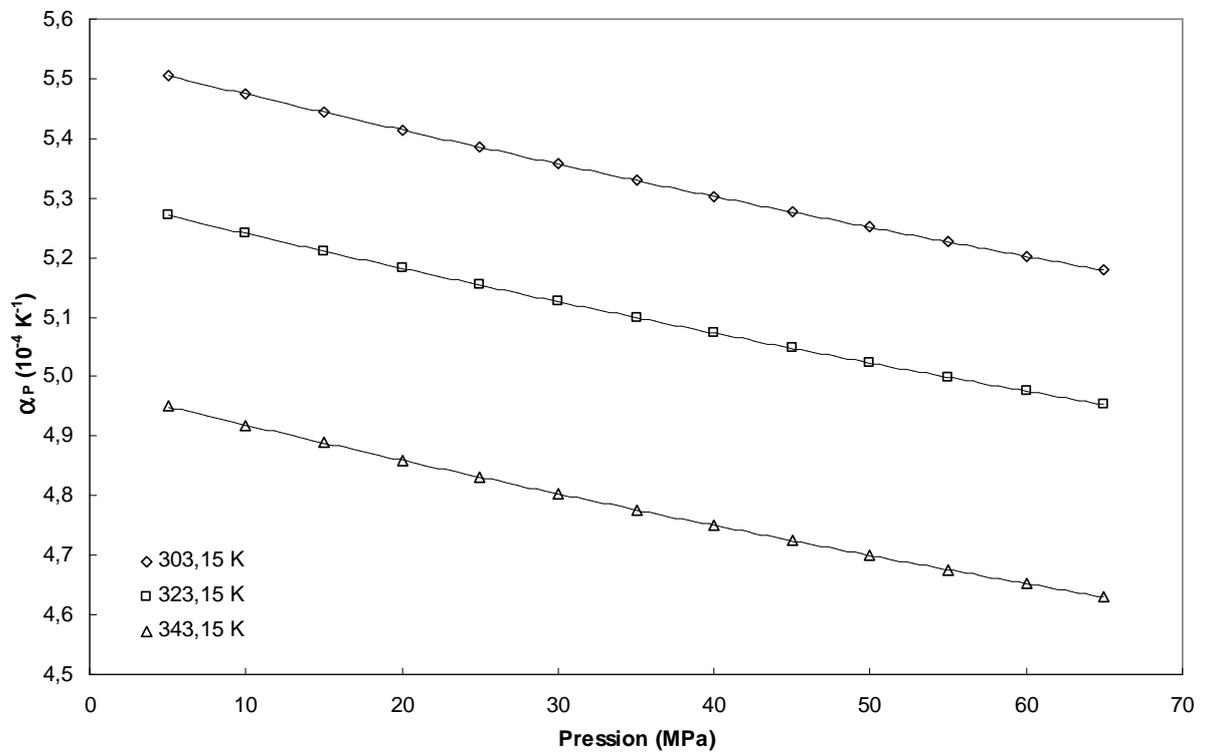


Figure A-5 - Variation de α_p en fonction de la pression pour le 1-phénylundécane.

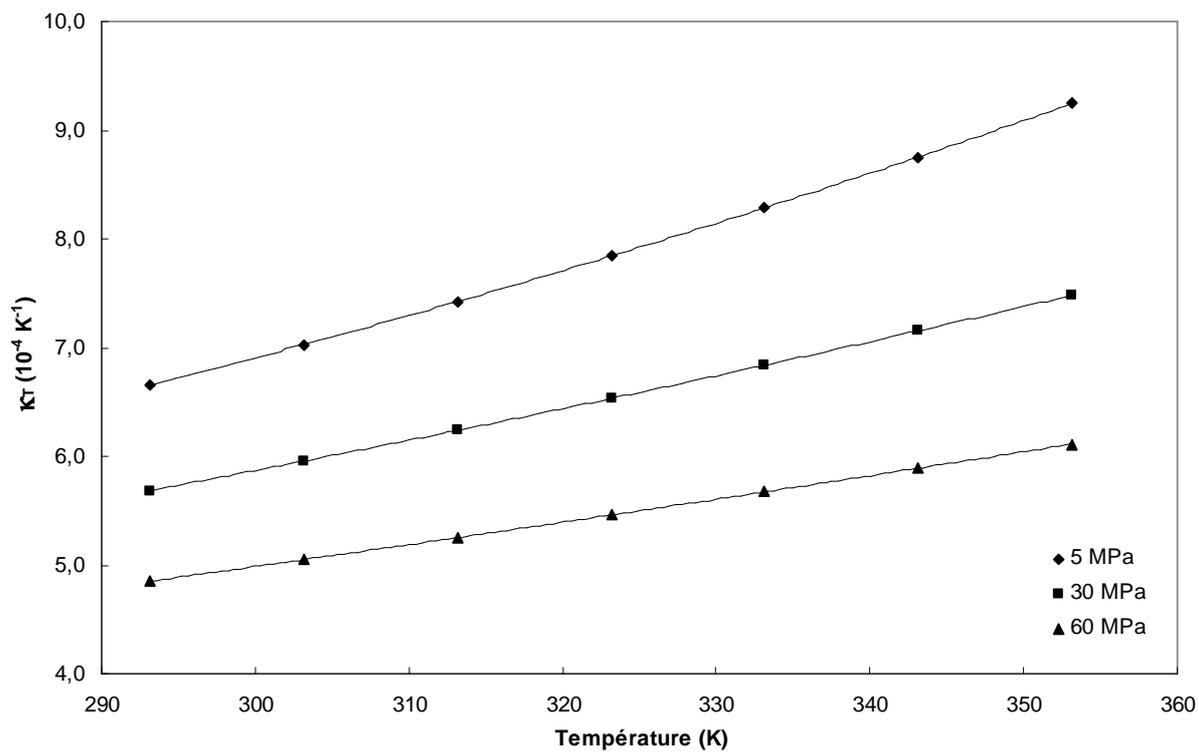


Figure A-6 - Variation de κ_T en fonction de la température pour le 1-phényldécane.

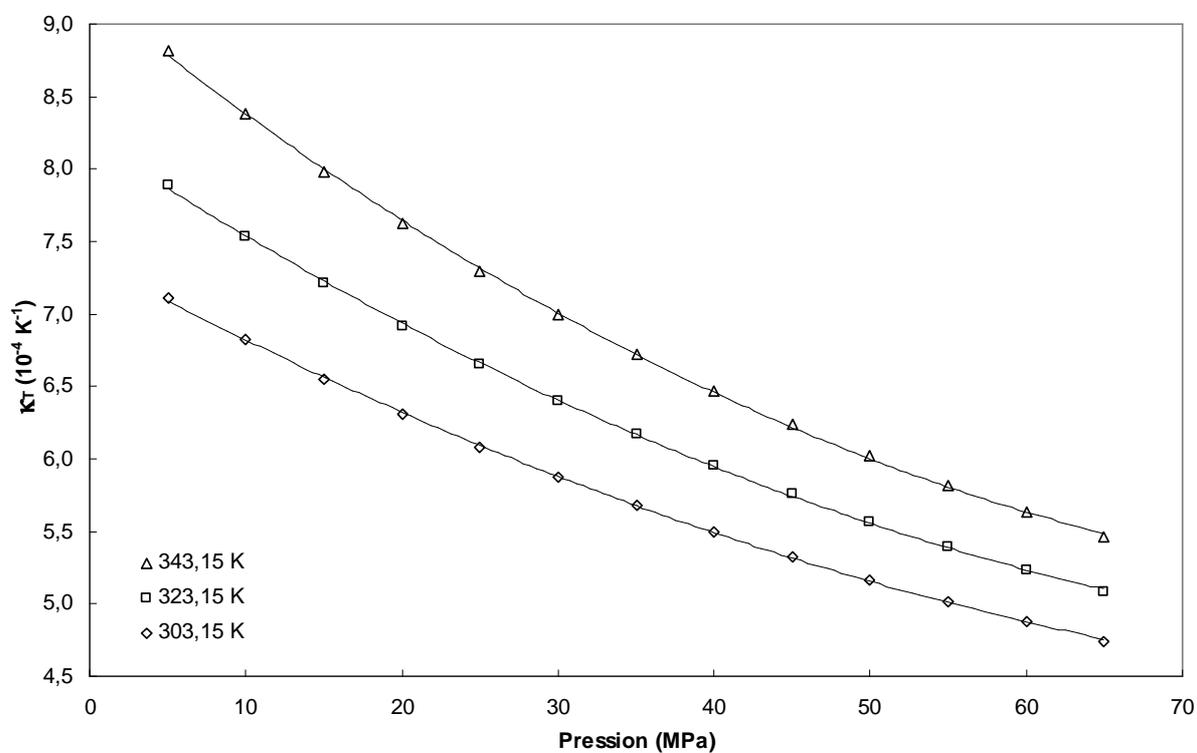


Figure A-7 - Variation de κ_T en fonction de la pression pour le 1-phénylundécane.

Références de l'annexe

Assael M.J., Avelino H.M.T., Dalaouti N.K., Fareleira J.M.N.A., Harris K.R.

« Reference correlation for the viscosity of liquid toluene from 213 to 373 K at pressures to 250 MPa »

Int. J. Thermophys. 22 (2001) 789-799

Camin D.L., Forziati A.F., Rossini F.D.

« Physical properties of n-hexadecane, n-decylcyclopentane, n-decylcyclohexane, 1-hexadecene and n-decylbenzene »

J. Phys. Chem. 58 (1954) 440-442

Canet X.

« Viscosité dynamique et masse volumique sous hautes pressions de mélanges binaires et ternaires d'hydrocarbures lourds et légers »

Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour (2001)

Comuñas M.J.P., Reghem P., Baylaucq A., Boned C., Fernández J.

« High-pressure volumetric properties of three monoethylene glycol alkyl ethers »

J. Chem. Eng. Data 49 (2004) 1344-1349

CREPS / Géopétrole

« Viscosity and density of light paraffins, nitrogen and carbon dioxide »

Editions Technip-Paris (1970)

Dutour S., Carrier H., Daridon J.L., Lagourette B., Gao G.H.

« Speed of sound, density, and compressibility of alkylbenzenes as a function of pressure and temperature : tridecylbenzene and pentadecylbenzene »

J. Chem. Eng. Data 47 (2002) 1532-1536

Et-Tahir A., Boned C., Lagourette B., Xans P.

« Determination of the viscosity of various hydrocarbons and mixtures of hydrocarbons versus temperature and pressure »

Int. J. Thermophys. 16 (1995) 1309-1334

Fandiño O., Pensado A.S., Lugo L., Comuñas M.J.P., Fernández J.

« Compressed liquid densities of squalane and pentaerythritol tetra(2-ethylhexanoate) »

J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 939-946

Lagourette B., Boned C., Saint-Guirons H., Xans P., Zhou H.

« Densimeter calibration method versus temperature and pressure »

Meas. Sci. Technol. 3 (1992) 699-703

Papaioannou D., Bridakis M., Panayiotou G.

« Excess dynamic viscosity and excess volume of n-butylamine + 1 alkanol mixtures at moderately high pressures »
J. Chem. Eng. Data 38 (1993) 370-378

Sun T.F., Kortbeek P.J., Trappeniers N.J., Biswas S.N.

« Acoustic and thermodynamic properties of benzene and cyclohexane as a function of pressure and temperature »
Phys. Chem. Liq. 16 (1987) 163-178

Wagner W., Pruss A.

« The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use »
J. Phys. Chem. Ref. Data 31 (2002) 387-535

Zeberg-Mikkelsen C. K., Andersen S. I.

« Density measurements under pressure for the binary system 1-propanol + toluene »
J. Chem. Eng. Data 50 (2005) 524-528

Zhou H., Lagourette B., Alliez J., Xans P., Montel F.

« Extension of the application of the simha equation of state to the calculation of the density of n-alkanes-benzene and alkylbenzenes mixtures »
Fluid Phase Equilib. 59 (1990) 309-328