



HAL
open science

Influence des aromatiques sur la stabilité thermique des pétroles dans les gisements

Frédéric Lannuzel

► **To cite this version:**

Frédéric Lannuzel. Influence des aromatiques sur la stabilité thermique des pétroles dans les gisements. Chimie. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2007. Français. NNT : 2007INPL043N . tel-01752820v2

HAL Id: tel-01752820

<https://theses.hal.science/tel-01752820v2>

Submitted on 14 Apr 2010

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.

THESE

Présentée à l'INPL

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Département de Chimie-Physique des Réactions, UMR 7630 CNRS-INPL
Géologie et Gestion des Matières Premières Minérales et Energétiques, UMR 7566

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'INPL

Spécialité : Génie des Procédés

par

Frédéric LANNUZEL

Ingénieur E.N.S.I.C.

Sujet :

Influence des aromatiques sur la stabilité thermique des pétroles dans les gisements

Date de soutenance : 5 Juillet 2007

Membres du Jury :

Rapporteurs :	M.	P. ADAM
	M.	C. VOVELLE
Examineurs :	M.	D. DESSORT
	M.	F. DOMINE
	M.	R. MICHELS
	M.	G. SCACCHI
	M.	P.-M. MARQUAIRE

"J'écris parce que j'ai l'impression ou le sentiment que le monde est inachevé. Comme si Dieu qui a créé le monde en six jours et qui s'est reposé le septième, n'avait pas eu le temps de tout faire. Je trouve le monde trop petit, la vie trop courte, le bonheur pas assez bonheur. J'écris pour achever le monde, pour ajouter à la création le huitième jour."

ANTONINE MAILLET

Avant-Propos

Je tiens tout d'abord à remercier Messieurs Paul-Marie MARQUAIRE, Raymond MICHELS et Gérard SCACCHI qui ont dirigé ce travail pour la qualité de leur encadrement et la patience qu'ils ont manifestée à mon égard durant cette thèse.

Monsieur Florent DOMINE m'a fait l'honneur de présider le Jury de soutenance ; je l'en remercie vivement.

Messieurs Pierre ADAM et Christian VOVELLE ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, et je les en remercie, de même que pour leur participation au Jury. Ils ont également contribué par leurs nombreuses remarques et suggestions à améliorer la qualité de ce mémoire, et je leur en suis très reconnaissant.

Cette thèse a été financée par TOTAL qui en a ainsi permis son bon déroulement. Je tiens à exprimer mes remerciements à son représentant, M. Daniel DESSERT qui a suivi et soutenu ce projet.

Un grand merci également aux deux personnes qui m'ont précédé sur ce sujet et qui l'ont largement défriché : tout d'abord, Valérie BURKLE-VITZTHUM pour sa relecture attentive du manuscrit et ses conseils avisés et ensuite à Roda BOUNACEUR le magnifique, qui se nourrit exclusivement de Sciences, le king du Chemkin, pour avoir donné un sens à tout cela.

Les travaux présentés dans cette thèse ne sont pas le fruit d'un unique auteur mais d'une collaboration active entre le DCPR (Département de Chimie Physique des Réactions) et l'UMR CNRS G2R 7566-CREGU (laboratoire de "Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques"). Je tiens à remercier leur directeur respectif, messieurs Gabriel WILD et Michel CATHELINÉAU pour m'avoir accueilli au sein de leur unité de recherche.

J'aimerais rendre un hommage appuyé à mes deux collègues de bureau successifs pour m'avoir supporté, dans les deux sens du terme, j'ai nommé le Docteur Ashkan SEYED, le roi du pétrole et à ses heures businessman, ainsi que Yann HAUTEVELLE, pionnier de la paléochimiotaxonomie expérimentale. Je tiens à saluer également l'ensemble des étudiants et des chercheurs des deux laboratoires qui ont contribué à maintenir une ambiance conviviale propice à la réalisation de ce travail : Aurélien (fils caché de Randy Crawford, spécialiste du Spontex[®] et nouvel Alain R.), Dani (le roi du Halawett Jeben, le cousin d'Antonio Banderas) et sa moitié Laure et par leur entremise la famille CHOMETTE, Marie la France (MLF) et Jérôme, José le stakhanoviste de la perceuse, Lulu la reine de la déco et de la cuisine, Davy (pour sa collection de chaussures), David S. (mon dos remercie encore ta porte !!!) , Christophe R., Coralie (l'autre spécialiste du Spontex[®]), Olivier B., Julien M., Julien B., Jérémy (le buteur fou), Antonin, Ahlam, Olivier H., Matthieu F., Rémy L., Foxy (Mister 100 000 Volt), Chinh ("Tchin-tchin Chinh" et un grand merci pour le prêt du portable), Noroanja, Isabelle Z., Laurent J., Emilie, Luc, Pierre, Marcel, Olinda, German, Sopheille (dite la hag et ses chapeaux, mais nous n'avons pas encore vu le balai), Annette, Jérôme S., Tatiana, German, Hélène G., Aymeric, Messieurs les princes perses El Rachidi, Ali, Shaahin, Manoucher, le seul, l'unique, j'ai nommé Mister Ambrose KIPROP, le futur chef d'état Kenyan, Kassem, Jose Carlos, Laurent R., Jean D., Jack P..... Désolé pour ceux que j'oublie mais qui comptent.

Merci également à l'ensemble de mon groupe de Tango (Elizabeth, JP et Fanny "El Professors", Marie-Odile, Claude...) pour être venu me supporter lors de ma soutenance.

Tout ce travail n'aurait pu être réalisé sans la participation active de tout le personnel technique et administratif des deux laboratoires : que Nathalie, Denise, Christian R. au DCPR et Laurence, Patrick, Marie-Odile, Thérèse, M. Schumacher, Roland et Christine au G2R soient remerciés pour leur disponibilité et surtout leur patience de tous les instants. J'adresse une mention particulière à Gilles BESSAQUES et à sa moitié Nadine pour leur collection été/hiver de T-Shirts roses ainsi qu'à Alain ROUILLIER (à force de ne boire que de l'eau ou du Banga[®]), qui a tenté de m'initier à la nomenclature des outils FACOM[®] et à l'énigme de la guêpe sous la cloche, l'artiste du bricolage, qui signe ses pinceaux à la pointe de son stylo de gravure.

Et enfin pour finir un grand merci à toute ma famille pour leur présence à mes côtés et leur soutien sans faille.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 : CONTEXTE DE L'ETUDE	3
1.1. Genèse d'un gisement pétrolier	5
1.1.1. Formation du pétrole	5
1.1.2. Formation d'un gisement pétrolier	7
1.2. Evolution chimique de la matière organique au cours de l'enfouissement. Composition des pétroles	8
1.2.1. Nature de la matière organique sédimentaire	8
1.2.2. Evolution de la matière organique sédimentaire	10
1.2.2.1. Evolution du kérogène	11
1.2.2.2. Formation du pétrole	13
1.2.3. Composition chimique des pétroles	14
1.2.3.1. Hydrocarbures aliphatiques	19
1.2.3.2. Hydrocarbures aromatiques	20
1.2.3.3. Composés soufrés, nitrés et oxygénés	20
1.2.3.4. Résines et asphaltènes	20
1.3. Intérêt d'un modèle cinétique de dégradation des hydrocarbures en exploration pétrolière	20
1.3.1. Problématique	20
1.3.2. Types de modèles cinétiques	22
1.3.2.1. Modèles géochimiques classiques	23
1.3.2.2. Modèles cinétiques déterminés à partir d'hydrocarbures purs	25
1.3.2.3. Méthodologie retenue	25

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES & PROTOCOLES EXPERIMENTAUX	27
2.1. Dispositif haute pression du G2R	29
2.1.1. Techniques expérimentales	29
2.1.1.1. Choix de la technique de pyrolyse	29
2.1.1.2. Description de la technique de pyrolyse confinée	33
2.1.1.3. Préparation des échantillons	35
2.1.2. Techniques analytiques	37
2.1.2.1. Analyse quantitative	37
2.1.2.2. Analyse qualitative	41
2.1.3. Choix des conditions expérimentales	42
2.1.3.1. Choix de l'alcane de référence	42
2.1.3.2. Choix de la température	42
2.1.3.3. Choix de la pression	43
2.1.3.4. Quantité de réactif introduite dans les capsules	44
2.2. Dispositif basse pression du DCPR	44
2.2.1. Montage expérimental et conditions opératoires :	44
2.2.2. Techniques analytiques	47
CHAPITRE 3 : PYROLYSE DU <i>n</i>-OCTANE	50
3.1. Mécanisme de décomposition d'un hydrocarbure saturé	51
3.1.1. Description des processus élémentaires impliqués	51
3.1.2. Ecriture du mécanisme	54
3.1.2.1. Mécanisme primaire	54
3.1.2.2. Mécanisme secondaire partiel	56
3.1.3. Modélisation	59
3.2. Etude expérimentale de la pyrolyse de l'octane	64
3.2.1. Conditions opératoires	64
3.2.2. Validité des résultats expérimentaux	65

3.2.3. Produits de la réaction	65
3.2.4. Influence de la pression et de la température sur la conversion	66
3.2.5. Influence de la pression et de la température sur la distribution des espèces	67
3.3. Validation du mécanisme	68
3.4. Analyse cinétique	74
3.4.1. Rappels de cinétique chimique	74
3.4.1.1. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)	74
3.4.1.2. Notion de longueur de chaîne	75
3.4.2. Caractéristiques cinétiques de la pyrolyse de l'octane dans nos conditions expérimentales	76
3.4.2.1. Evolution de la longueur de chaîne	76
3.4.2.2. Evolution du rapport $\frac{[\mu]}{[\beta]}$	77
3.4.2.3. Conclusion	79
3.4.3. Analyse cinétique de la pyrolyse de l'octane	80
3.4.3.1. Influence de la température sur la pyrolyse de l'octane	80
3.4.3.2. Influence de la pression sur la pyrolyse de l'octane	81
3.5. Conclusion	95
CHAPITRE 4 : PYROLYSE DU TOLUENE	95
4.1. Etude expérimentale de la pyrolyse du toluène	97
4.1.1. Conditions opératoires	97
4.1.2. Produits de la réaction	98
4.1.3. Evolution de la conversion avec la température	99
4.2. Mécanisme de pyrolyse du toluène	101
4.2.1. Réactions impliquées dans la pyrolyse du toluène	101
4.2.2. Données thermodynamiques et cinétiques	106
4.2.2.1. Données thermodynamiques	106

4.2.2.2. Données cinétiques	106
4.2.3. Modélisation	110
4.3. Validation du mécanisme	112
4.4. Analyse cinétique	116
4.5. Conclusion	118
CHAPITRE 5 : PYROLYSE DU MELANGE	
<i>n</i>-OCTANE/TOLUENE	120
5.1. Données bibliographiques sur l'inhibition par le toluène	121
5.1.1. Travaux à basse pression (de l'ordre de quelques torr)	121
5.1.2. Travaux à haute pression	123
5.2. Etude expérimentale de la pyrolyse du mélange	
<i>n</i>-octane/toluène	125
5.2.1. Etat de phase du mélange <i>n</i> -C ₈ /toluène/argon	125
5.2.2. Etude exploratoire de la pyrolyse du mélange octane/toluène	127
5.2.3. Etude détaillée de la pyrolyse du mélange <i>n</i> -octane/toluène	129
5.2.3.1. Conditions opératoires	129
5.2.3.2. Produits de la réaction	130
5.2.3.3. Mise en évidence de l'inhibition	131
5.2.4. Etude expérimentale de la pyrolyse des mélanges :	
<i>n</i> -C ₈ /para-xylène, <i>n</i> -C ₈ /mésitylène et <i>n</i> -C ₈ /méthylnaphtalène	133
5.3. Mécanisme de pyrolyse du mélange <i>n</i>-octane/toluène	135
5.3.1. Description des processus élémentaires impliqués	135
5.3.2. Modélisation	137
5.4. Validation du mécanisme	138
5.5. Analyse cinétique	144
5.5.1. Cas général du mécanisme d'action d'un inhibiteur, donneur d'hydrogène	144

5.5.2. Application du mécanisme générique d'action d'un inhibiteur au toluène	147
5.5.3. Etude de l'influence de la température et de la pression sur l'inhibition	151
5.6. Etude cinétique de l'action du décybenzène	164
5.7. Conclusion	167
CHAPITRE 6 : APPLICATIONS AUX CONDITIONS GEOLOGIQUES	169
6.1. Simulation de la pyrolyse de l'octane pur et du toluène pur dans les conditions géologiques	170
6.2. Simulation de la pyrolyse du mélange octane/toluène dans les conditions géologiques	174
6.2.1. Influence du temps sur le facteur d'inhibition FI	174
6.2.2. Influence de la température sur le facteur d'inhibition FI	175
6.2.3. Influence du taux de toluène sur la conversion du <i>n</i> -octane	176
6.2.4. Effets de la pression sur la stabilité thermique des hydrocarbures en conditions géologiques.	178
6.2.5. Le rôle des aromatiques dans la stabilité thermique des mélanges d'hydrocarbures.	181
CONCLUSION	185
BIBLIOGRAPHIE	191
ANNEXES	

INTRODUCTION

La compréhension de la dégradation des hydrocarbures dans les gisements constitue un enjeu majeur pour l'industrie pétrolière. Pour des raisons économiques, il est important de pouvoir prédire la composition et la quantité de pétrole présent dans un réservoir, ce qui nécessite de comprendre ses transformations thermiques. Il y a donc lieu d'élaborer un modèle cinétique.

Pour ce faire deux types de démarche sont habituellement utilisés. La première consiste à étudier directement la dégradation d'une huile naturelle. Cette démarche présente l'avantage de prendre en compte l'ensemble des constituants de l'huile. Par contre, étant donné la complexité de sa composition, il n'est pas possible d'établir un modèle cinétique détaillé et donc l'extrapolation des conditions expérimentales aux conditions géologiques est alors pour le moins hasardeuse. De plus il est nécessaire de renouveler l'étude pour chaque huile.

La deuxième démarche, celle que nous utilisons, consiste à travailler avec un mélange dit «synthétique» de quelques hydrocarbures choisis de manière à représenter les différentes familles réactives constitutives d'un pétrole. Le mécanisme cinétique de dégradation thermique de ce mélange est alors plus simple à élaborer et l'extrapolation aux conditions géologiques paraît plus crédible d'un point de vue scientifique. Une difficulté réside dans le choix des composés modèles censés représenter l'huile naturelle et dans l'écriture de leurs mécanismes de décomposition.

Le but de cette étude est de poursuivre et de compléter les travaux réalisés depuis plusieurs années sur les composés modèles (*Dominé, 1989 ; Dominé et al., 1990 ; Dominé, 1991 ; Kressmann, 1991*). Cette démarche s'inscrit plus particulièrement dans la continuité des thèses réalisées par *Roda Bounaceur (2001)* et *Valérie Burklé-Vitzthum (2001)*. Ainsi *R. Bounaceur* s'est attaché à construire un modèle cinétique unique représentant la pyrolyse d'un mélange complexe de molécules. Il a été aidé en cela par les travaux de *V. Burklé* au G2R qui ont permis de valider les modèles numériques et de préciser la

réactivité d'un certain nombre de composés. Elle a, notamment, mis en évidence l'effet inhibiteur des alkylaromatiques dont la chaîne latérale comporte plus de 4 atomes de carbone (tel le décylbenzène impliquant 10 atomes de carbone) alors que ces composés étaient considérés jusqu'à présent comme des accélérateurs. Même si la banque de données expérimentales ainsi que le modèle cinétique commencent à être relativement bien fournis, la réactivité d'un certain nombre de composés est encore mal connue : c'est le cas des petits alkylaromatiques dont la chaîne latérale est en C₁ à C₃. Ce travail vise donc à progresser dans la compréhension de leur comportement et, en particulier, à préciser leur action, inhibitrice ou non, en mélange avec d'autres hydrocarbures, en fonction de la pression et de la température.

Après avoir décrit les origines et la composition des pétroles, la méthodologie retenue pour ce travail est définie précisément, et le choix des composés étudiés – *n*-octane et toluène – et des conditions expérimentales (hautes pressions 100-700 bar) sont justifiés (chapitre 1 : *Contexte de l'étude*). La description des techniques expérimentales et analytiques retenues fait l'objet du chapitre 2 (*Techniques expérimentales et analytiques*). La méthodologie à suivre pour établir dans le cas général, les mécanismes de pyrolyse des alcanes est explicitée au chapitre 3 (*Pyrolyse du n-octane*), puis appliquée, dans ce même chapitre, au *n*-octane et validée par son étude expérimentale. Le toluène (chapitre 4 : *Pyrolyse du toluène pur*) est étudié de manière exhaustive, tant du point de vue expérimental que du point de vue mécanistique et de la modélisation. L'objet du chapitre 5 (*Pyrolyse du mélange n-octane/toluène*) est d'étudier et de modéliser l'influence cinétique de l'ajout de toluène sur le craquage thermique du *n*-octane. Le chapitre 6 (*Applications aux conditions géologiques*) analyse les conséquences de ces nouveaux résultats dans les conditions de température et de pression des bassins sédimentaires.

CHAPITRE 1

CONTEXTE DE L'ETUDE

Ce premier chapitre vise à situer le contexte dans lequel l'étude a été réalisée. Nous présenterons en premier lieu les processus et les conditions qui conduisent à la formation d'un gisement pétrolier puis l'évolution et la composition de la matière organique au cours de son enfouissement. Une troisième partie exposera l'intérêt d'une modélisation cinétique du craquage thermique des produits pétroliers ainsi que les différentes approches employées. Enfin nous préciserons la méthodologie utilisée tout au long de ce travail.

1.1. Genèse d'un gisement pétrolier

Cette première partie a été réalisée en s'appuyant sur des ouvrages relativement généraux auxquels le lecteur pourra se référer pour plus de détails (*Tissot et Welte, 1984 ; Ungerer et Durand, 1987 ; Hunt, 1996 ; l'Industrie, 2004 ; Testard-Vaillant, 2004 ; Auzanneau et Serina, 2005 ; Jancovici, 2006*).

1.1.1. Formation du pétrole

Sur notre planète, il y a, en permanence, des organismes qui meurent. Ces organismes (nous inclus !) sont composés pour l'essentiel de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène. La vie a notamment pour caractéristique de maintenir ces éléments sous forme de molécules complexes (protéines par exemple) et, à la mort des organismes, ces délicats assemblages sont "cassés" - on parle de décomposition - et l'essentiel est recyclé et réutilisé rapidement par la biosphère.

Toutefois une faible fraction de ce "sirop de cadavre" (moins de 1% de la biomasse) **sédimente**, c'est à dire qu'elle se retrouve incluse dans des roches ou couches minérales sédimentaires en formation. Le processus de sédimentation est un processus permanent au fond des océans et des lacs, qui produit certes peu d'effets à l'échelle d'une vie humaine, mais est d'une importance capitale à l'échelle des temps dits "géologiques" (quelques millions d'années).

Tous les sédiments formés, s'ils sont minéraux en apparence, comportent donc une fraction de matière organique (on parle de matière organique sédimentaire), plus ou moins importante, qui se retrouve "piégée" dans le sédiment minéral en formation. Au sein de ce milieu les conditions deviennent très rapidement dépourvues d'oxygène : on parle de milieu anaérobie. La matière organique, composée de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote (CHON) se trouve protégée de l'oxydation, mais non de l'action des bactéries anaérobies. Ces bactéries, présentes dans les premiers mètres des sédiments, sont celles qui n'ont pas besoin d'oxygène libre, mais qui viennent chercher, dans les molécules organiques, l'oxygène et l'azote dont elles ont besoin pour leur métabolisme ; elles soustraient donc des CHON, les O et les N, préservant les carbones (C) et les hydrogènes (H). En début de sédimentation, la matière organique va subir alors une première transformation par les bactéries, dite **dégradation biochimique**, et conduire à la formation d'un

composé solide appelé **kérogène** (du grec : "qui génère de la cire"), disséminé sous forme de petits filets dans la partie minérale. Lorsqu'on observe la structure du kérogène (voir figure 1.1), on retrouve une partie des molécules constituant des êtres vivants, qu'ils soient végétaux ou animaux (membranes cellulaires, protéines...).

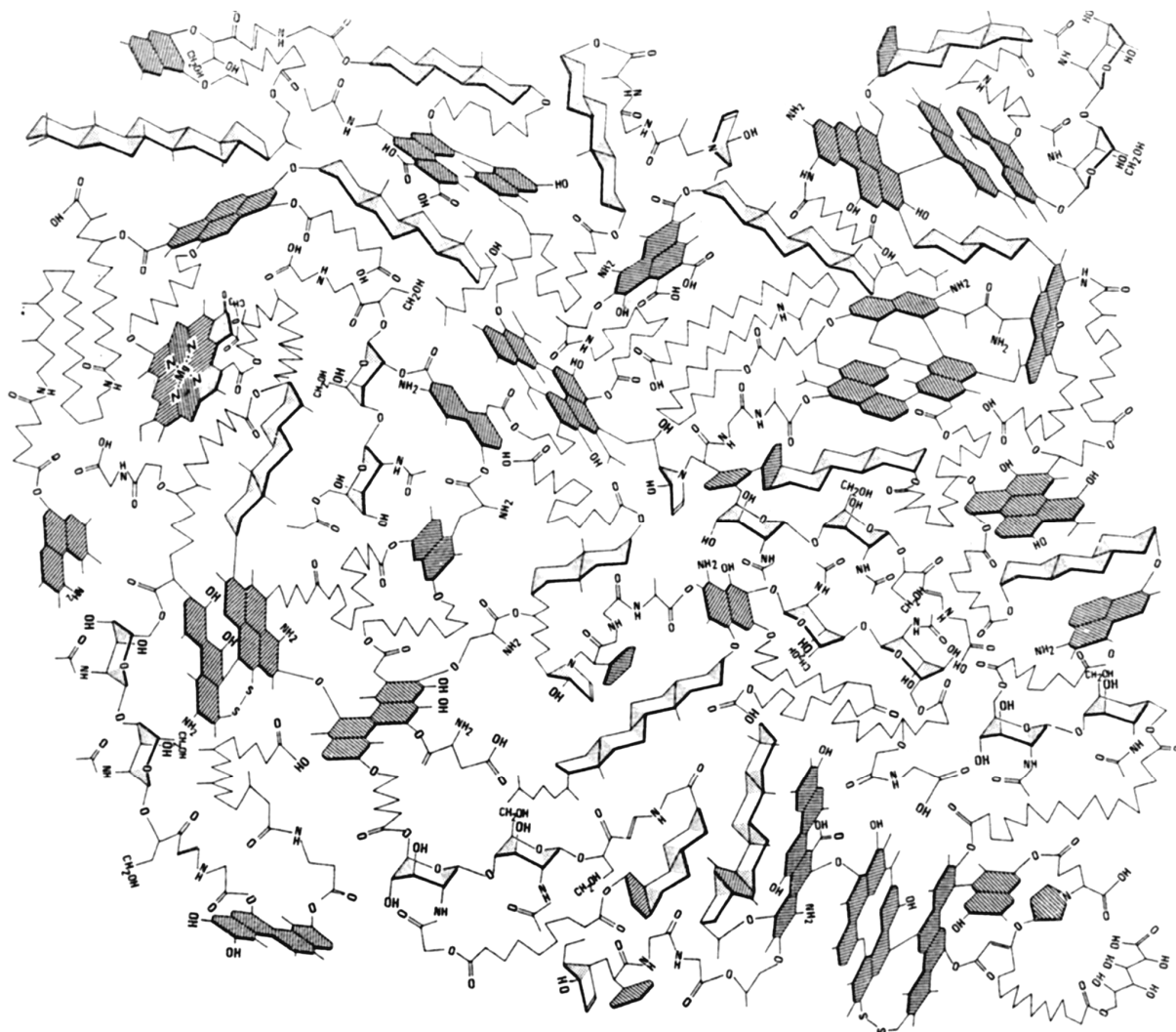


figure 1.1 : Modèle structural d'un kérogène de type II au stade de début de diagenèse (d'après Behar et Vandenbroucke, 1986).

Au fil des millénaires, ce mélange, constitué du kérogène et de minéraux prenant l'aspect d'une boue noirâtre, va sous l'action conjuguée de la tectonique des plaques et de la charge sédimentaire qui s'accumule progressivement (l'action conjuguée de ces deux phénomènes est appelée **subsidence**), s'enfouir progressivement dans la croûte terrestre. La température augmentant au cours de la descente du fait de la géothermie (de l'ordre de 15 à 40°C par kilomètre), la matière organique va subir, à partir de 50 à 120°C, un deuxième type de transformation : une

décomposition d'origine thermique. Dans un premier temps, cette décomposition expulse de l'eau et du CO₂. Ensuite, la température augmentant avec le temps et la profondeur d'enfouissement, elle va provoquer la coupure des liaisons chimiques (on parle de **craquage**) : le kérogène expulse alors des hydrocarbures liquides, le fameux pétrole (le mot pétrole vient du latin *petroleum* qui signifie littéralement huile de roche) et du gaz naturel. Plus le sédiment a été profondément enfoui et plus la fraction de gaz est importante car il fait plus chaud et la pyrolyse a duré plus longtemps, décomposant plus fortement le kérogène ainsi que les hydrocarbures liquides en espèces chimiques de masses molaires de plus en plus petites. Compte tenu de la vitesse d'enfouissement, il faut quelques millions d'années pour que le kérogène se transforme partiellement, sous l'effet de la chaleur, en pétrole, gaz, dioxyde de carbone et eau.

1.1.2. Formation d'un gisement pétrolier

Le pétrole se forme continuellement sur une très grande partie de la planète. Mais seule une très faible proportion des systèmes pétroliers donne lieu à des gisements pétroliers exploitables. Pour cela il faut la réunion d'un ensemble de conditions indépendantes les unes des autres.

Le **transport** du lieu de production biologique jusqu'au site de dépôt doit tout d'abord être **bref** et le **milieu de sédimentation dépourvu d'oxygène**. Sinon, les bactéries aérobies et les organismes benthiques¹ prolifèrent et consomment la matière biologique produite.

Il faut ensuite que l'ensemble des constituants géologiques nécessaires à la formation et à la rétention du pétrole soient rassemblés : une **roche mère**, une **roche réservoir** et un **piège**.

Une roche mère :

Pour qu'une roche soit qualifiée de roche mère, il faut que la matière organique qu'elle contient représente au moins **1 à 2% du poids de la roche**. Ce type de sédiments riche en matière organique est rare, car il requiert des conditions particulières de formation, notamment un écosystème produisant une importante

¹ L'adjectif **benthique** dérive de benthos et s'emploie pour préciser qu'une espèce vit dans la zone de fond marin. S'oppose à **pélagique** qui dérive de pelagos pour préciser qu'une espèce vit en pleine mer.

biomasse dont les restes, ayant échappé à la décomposition, sont incorporés dans les sédiments qui se déposent.

Maturité de la roche mère :

Pour que la roche mère produise du pétrole, il faut qu'elle ait atteint une maturité suffisante, c'est-à-dire que le craquage se soit déroulé pendant un laps de temps et à une température adéquats. Les hydrocarbures formés finissent par être expulsés de la roche mère sous l'effet de la pression. On appelle cette expulsion la **migration primaire**. Ils se déplacent alors vers la surface du bassin le long de drains : c'est **la migration secondaire**. Leur faible densité (généralement inférieure à la densité de l'eau) les entraîne vers la surface. Si aucune barrière naturelle ne s'oppose à cette migration, les hydrocarbures finissent par parvenir près du sol, où ils sont dégradés par l'action des bactéries et aboutissent à la formation de bitumes, d'où la nécessité d'une roche réservoir et d'une roche couverture.

Une roche réservoir :

La condition pour que le pétrole puisse s'accumuler en quantités significatives est la présence d'un piège. Ce dernier est formé d'une couche réservoir et d'une couche imperméable (argile, sel par exemple). Une configuration géométrique favorable permet alors l'accumulation de pétrole dans le piège.

1.2. Evolution chimique de la matière organique au cours de l'enfouissement. Composition des pétroles

1.2.1. Nature de la matière organique sédimentaire

Dans les premiers mètres de sédiment, on assiste successivement à des processus biochimiques anaérobies et à des processus chimiques (perte de certaines fonctions, réarrangements...). L'ensemble de ces transformations complexes va aboutir à un édifice macromoléculaire dans lequel les molécules qui constituaient les êtres vivants sont liées les unes aux autres par de nouvelles liaisons chimiques.

A ce stade, la matière organique sédimentaire est très largement insoluble dans les solvants usuels (alcool, chloroforme, benzène...) et on la désigne sous le nom de **kérogène** (voir figure 1.1) par opposition à la partie extractible par les solvants, très peu importante en proportion tant que l'enfouissement reste faible. A mesure de l'augmentation de la température avec la profondeur, la fraction insoluble dans les solvants (le kérogène) va progressivement s'appauvrir au profit de la fraction soluble.

L'analyse élémentaire du kérogène est un premier moyen de caractériser son origine en même temps que les transformations qui vont aboutir à la formation du pétrole. La façon usuelle d'indiquer schématiquement la composition élémentaire d'un kérogène consiste à reporter le rapport atomique H/C en fonction du rapport atomique O/C (*McIver, 1967 ; Durand et Espitalié, 1972*). Ce diagramme (voir figure 1.2) a été utilisé pour la première fois par *Van Krevelen (Van Krevelen, 1961)* pour caractériser les charbons.

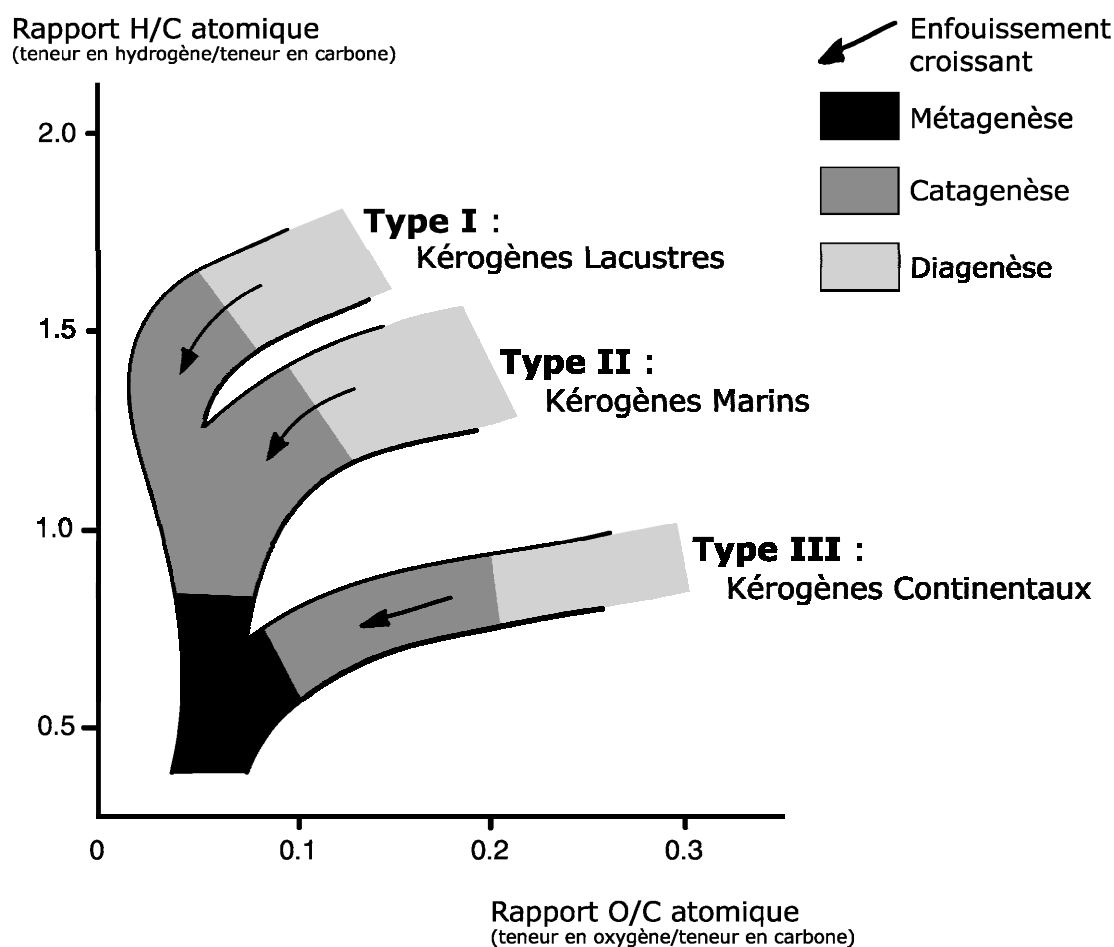


figure 1.2 : Diagramme de Van Krevelen indiquant la composition élémentaire des trois principaux types de kérogènes au début de la diagenèse et leurs évolutions chimiques jusqu'au stade de métagenèse.

Selon leur origine, les kérogènes montrent des compositions très différentes. Trois types principaux se détachent, sans que cela exclue des types intermédiaires correspondant à des mélanges de ces types :

Le kérogène de **Type I** est caractérisé par des valeurs H/C élevées, de l'ordre de 1,5 et des teneurs en oxygène faibles. Ce type correspond à des milieux de dépôt très confinés, en particulier lacustres, où les conditions de préservation sont très bonnes. Il est principalement formé de restes de membranes bactériennes et d'algues unicellulaires vivant dans les lacs. Peu répandu, il est d'excellente qualité puisque 70 à 80 % du poids de la matière organique préservée dans les sédiments est susceptible de se transformer en hydrocarbures, quand les conditions sont favorables.

Le kérogène de **Type II**, plus commun, se rencontre surtout dans les milieux de sédimentation marins confinés. Les roches-mères de la mer du Nord, du Venezuela et d'Arabie Saoudite en sont des exemples. Les chaînes carbonées linéaires sont moins longues et les structures cycliques plus nombreuses que dans le type I. Ce matériel organique tire son origine d'une biomasse planctonique marine représentant jusqu'à 40 à 60 % du poids de matériel.

Le kérogène de **Type III**, dont une forme particulière est le charbon, provient de restes de végétaux supérieurs terrestres. Ces molécules sont riches en structures cycliques et portent de nombreuses fonctions oxygénées. Il est, par exemple, caractéristique des roches-mères des deltas fossiles. Le potentiel pétrolier de cette matière organique est relativement faible puisque 10 à 30 % seulement du poids de leur contenu organique peut se transformer en hydrocarbures.

1.2.2. Evolution de la matière organique sédimentaire

Durant les stades qui suivent l'incorporation de la matière organique dans le sédiment, l'évolution chimique et physique de cette matière organique est essentiellement contrôlée par la dégradation bactérienne puis par la température.

Trois stades principaux sont distingués en fonction de l'intensité du stress thermique subi par la matière organique :

- la **diagenèse**, qui consiste en une altération biologique, chimique et physique de la matière organique.
- la **catagenèse**, qui se manifeste par une altération thermique à des températures modérées.
- la **métagenèse** caractérisée par une altération thermique à haute température.

Nous allons détailler les caractéristiques de chacune de ces phases et leurs conséquences sur les évolutions successives du kérogène et du pétrole.

1.2.2.1. Evolution du kérogène

La diagenèse

La première étape d'évolution de la matière organique, la **diagenèse**, se déroule en deux phases. A proximité de l'interface eau-sédiment, l'activité microbienne va provoquer la dégradation des biopolymères tels que les carbohydrates, les protéines ou les lipides, en leurs constituants individuels que sont les acides aminés et les sucres. Les résidus non utilisés par les microbes vont se recombinaer par **polycondensation** et **polymérisation** pour former un **géopolymère** de haute masse moléculaire appelé **humine**, composé d'un enchevêtrement de noyaux aromatiques, de chaînes aliphatiques et de fragments de molécules organiques. La deuxième phase de la diagenèse qui se déroule dans les 10 à 100 premiers mètres, se caractérise par la rupture des liaisons faibles et en particulier les fonctions oxygénées, la perte des groupes fonctionnels conduisant à la formation de méthane, de dioxyde de carbone et d'eau (figure 1.3).

En analyse élémentaire, cela se traduit par la diminution du rapport O/C dans le diagramme de Van Krevelen sans que le rapport H/C en soit notablement affecté. Comme la matière organique continentale de type III est riche en fonctions oxygénées, c'est surtout elle qui montre une évolution importante dans le diagramme de Van Krevelen, à ce stade.

Au terme de cette phase l'acide humique s'est entièrement transformé en kérogène.

La catagenèse

A mesure que les sédiments s'enfoncent, la température et la pression augmentent considérablement. La matière organique va alors subir une altération très importante : cette étape est appelée **catagenèse**, également qualifiée de **craquage primaire**. Dans ces conditions, le craquage thermique induit la rupture des liaisons carbone-carbone ce qui se traduit par la formation d'huile et de gaz. La production d'hydrocarbures ainsi que la libération de molécules polaires est accompagnée de l'élimination des liaisons oxygènes résiduelles (figure 1.3).

La métagenèse

Au cours de l'ultime étape de l'évolution des sédiments, nommée **métagenèse**, le kérogène continue de s'appauvrir en hydrogène et sa structure tend progressivement vers celle du graphite. Les produits formés au cours du craquage sont essentiellement du méthane et de l'azote.

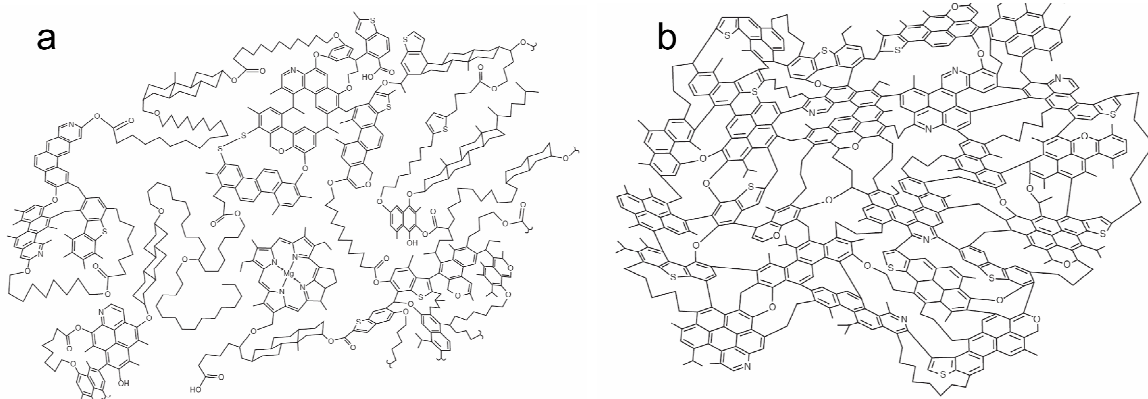


figure 1.3 : Modèle structural d'un kérogène de type II au début de la diagenèse (a) et à la fin de la catagenèse (b). Le kérogène mature (b) se distingue du kérogène immature (a) par la disparition des structures biologiques reconnaissables (pigments, saccharides...), la perte des groupements fonctionnels et une structure plus aromatique (d'après Béhar et Vandembroucke, 1986).

1.2.2.2. Formation du pétrole

La diagenèse

Durant la phase de diagenèse, seule une faible proportion de la matière organique sédimentaire est extractible par les solvants usuels. Il s'agit principalement de molécules dont la structure est très proche de celle de la matière organique vivante (voir figure 1.1). En géochimie organique, ces composés sont désignés sous le nom de **biomarqueurs**. Ils constituent de véritables fossiles moléculaires qui, au même titre que les fossiles conventionnels étudiés en paléontologie, sont susceptibles d'apporter des informations d'ordre sédimentologique (paléoclimatologie, paléoenvironnement de dépôt...) et d'ordre diagénétique (pH du milieu interstitiel, thermicité...) (pour de plus amples informations, le lecteur se reportera à la thèse de *Hautevelle* (*Hautevelle, 2005*)). A mesure que la profondeur et la température augmentent, les liaisons hétéroatomiques au sein du kérogène se coupent progressivement. Les premiers produits pétroliers à se former sont majoritairement des composés hétéroatomiques (N, S, O) de haute masse molaire tels que les asphaltènes et les résines.

La catagenèse

La phase de catagenèse est la principale étape de formation de pétrole (*Vassoevich et al., 1970 ; Tissot et Welte, 1984*). Des molécules hydrocarbonées et, en particulier, des chaînes aliphatiques de masses molaires moyennes voire faibles sont produites à partir du kérogène et des composés N, S, O, préalablement générés. Ces molécules ne possèdent pas de structures caractéristiques ou de distribution spécifique contrairement aux fossiles géochimiques qui sont progressivement dilués dans ces nouveaux hydrocarbures.

La métagenèse

Après que les éléments les plus labiles ont été éliminés au cours de la catagenèse, plus aucune quantité significative d'hydrocarbures n'est générée pendant la métagenèse. Le craquage du pétrole aboutit à la formation de gaz secs (alcane ayant 1 à 4 atomes de carbone). La composition des produits issus du craquage tend progressivement vers celle du méthane.

Evolution du pétrole au cours de la migration et dans le réservoir pétrolier :

L'accroissement de l'enfouissement compacte la roche mère et, sous l'effet de la pression, le pétrole va être expulsé et va migrer vers une **roche réservoir**. Le pétrole subit au cours de cette migration et dans le réservoir une nouvelle altération thermique appelée **craquage secondaire**. Les composés hydrocarbonés composant le pétrole tendent alors à devenir de plus en plus légers.

1.2.3. Composition chimique des pétroles

Comme il n'y a pas 2 êtres sur terre en tout point identiques, on ne trouve pas 2 huiles ayant une composition strictement semblable : certaines huiles, complètement opaques, sont presque aussi denses que l'eau et sont tellement visqueuses à température ambiante qu'elles ne coulent pas quand on renverse la bouteille qui les contient ; d'autres, à l'opposé, légères, transparentes et peu visqueuses, ont l'aspect d'une essence ou d'un gazole. La plupart de ces différences s'expliquent par l'origine, l'évolution et l'histoire thermique propres à chaque huile. Ainsi, une huile formée par une roche mère assez peu évoluée peut être extrêmement lourde et visqueuse. A l'opposé, une roche mère très évoluée aura formé successivement des huiles lourdes puis légères et enfin du gaz au cours de son histoire géologique. Il est toutefois possible de distinguer des traits communs, des similarités dans la composition.

Une huile pétrolière est constituée d'un mélange de plusieurs milliers voire de centaines de milliers de composés hydrocarbonés différents. Le chromatogramme ci-après (voir figure 1.4) d'une huile brute rend compte de la grande diversité des composés que l'on peut y trouver : chaque pic représente un composé donné. Et encore, sur ce chromatogramme, ne figure qu'une partie des molécules constituant l'huile, les techniques chromatographiques couramment utilisées en géochimie organique permettant seulement d'identifier les composés ayant un nombre de carbones inférieur à 40.

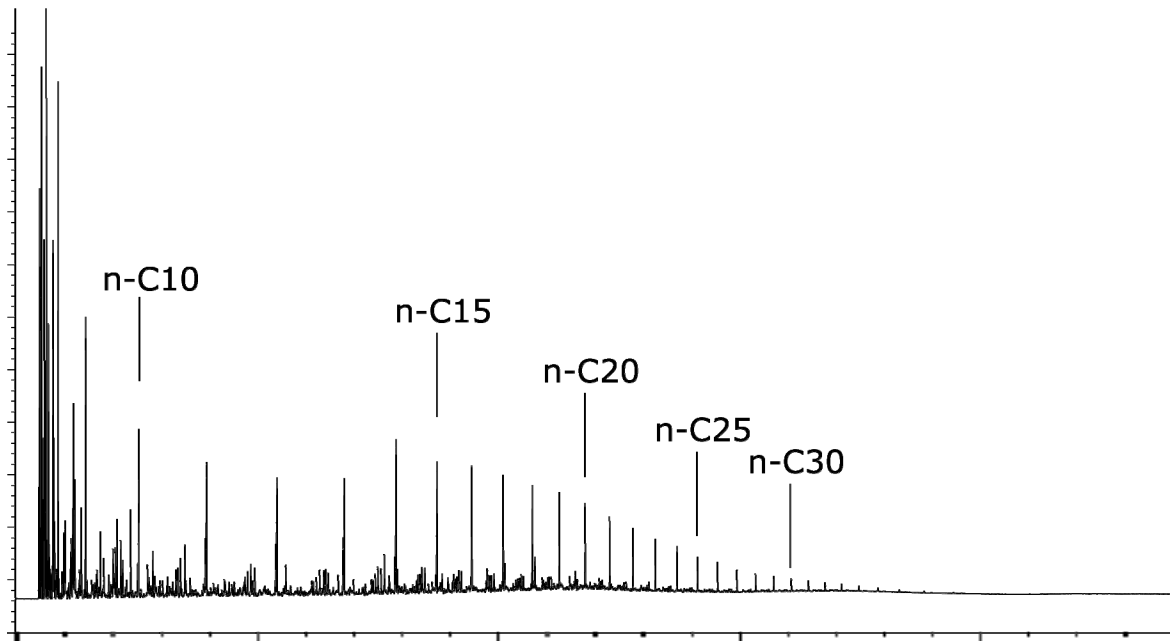


figure 1.4 : Exemple de chromatogramme d'une huile brute (analyse de l'huile du gisement iranien de *Kushk*, d'après *Ashkan*, 1998).

Il est très difficile de trouver dans la littérature la composition exacte d'une huile, ces données étant gardées jalousement par les pétroliers. Le tableau 1.1 suivant donne la composition d'une huile "H" de la Mer du Nord.

Par souci de simplification, les géochimistes ont choisi de classer l'ensemble de ces composés, selon leur structure, en différents groupes.

Ainsi, l'ensemble des huiles est-il constitué, dans des proportions plus ou moins importantes, par 4 grandes familles de composés (la figure 1.5 montre des exemples de molécules de chacune de ces familles) :

- les hydrocarbures aromatiques
- les hydrocarbures aliphatiques
- les résines
- les asphaltènes

tableau 1.1 : Composition de l'huile "H" de la Mer du Nord.

	% molaire	% massique
CH ₄	78,80	38,9
C ₂ H ₆ à C ₃₀ H ₆₂ linéaires	13,90	31,0
C ₄ H ₁₀ à C ₃₀ H ₄₂ ramifiés	3,46	14,0
Famille des cyclopentanes	0,960	3,40
Famille des cyclohexanes	0,880	3,60
Benzène, toluène et autres méthylbenzènes	0,770	2,80
Indane, méthylindane, tétraline	0,038	0,19
Alkylméthylbenzènes	0,150	0,63
Alkylbenzènes	0,042	0,18
Résines, asphaltènes et composés non identifiés	1,000	5,30
	100	100

Les hydrocarbures aliphatiques comprennent les **normal-alcanes**, les alcanes ramifiés ainsi que les cycloalcanes (**les naphènes**).

Dans le groupe des hydrocarbures aromatiques, on trouve les **aromatiques purs**, les **cycloalcanes aromatiques**, ainsi que les **composés hétéroatomiques** (dérivés du benzothiophène).

Enfin les familles des **résines** et des **asphaltènes**, sont constituées de composés chimiquement mal définis. Il s'agit de molécules polycycliques très complexes de haute masse molaire, comprenant des atomes N, S et O et des atomes métalliques. Asphaltènes et résines ont des structures relativement proches. Seule la procédure de séparation permet de les distinguer : les asphaltènes ne sont pas solubles dans le *n*-heptane alors que les résines le sont.

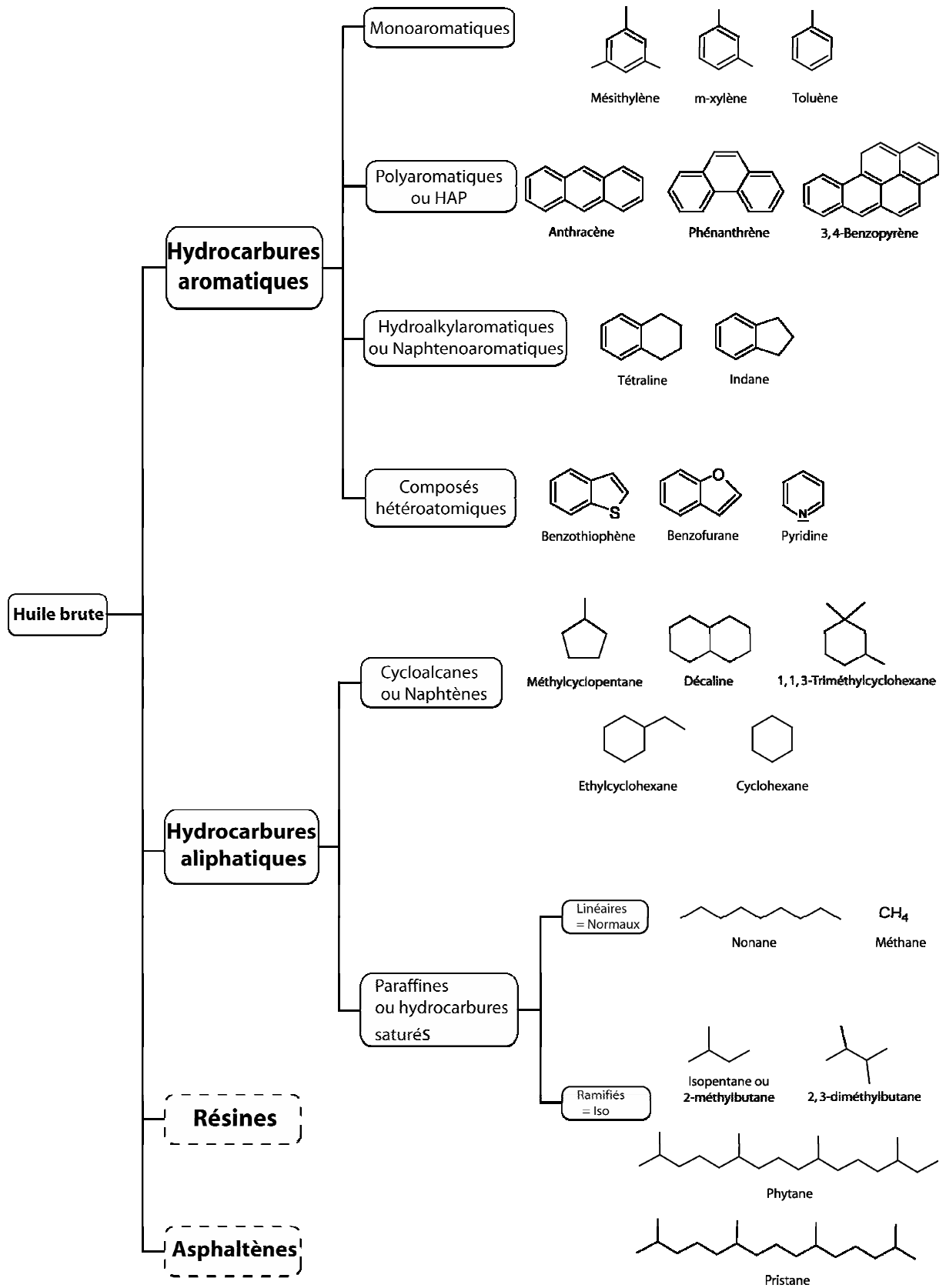


figure 1.5 : Exemples de molécules rencontrées dans les huiles brutes.

Le diagramme ternaire suivant (voir figure 1.6) représente le pourcentage en masse des 4 grandes familles d'hydrocarbures au sein de 636 huiles différentes : **hydrocarbures saturés, hydrocarbures aromatiques et résines plus asphaltènes.**

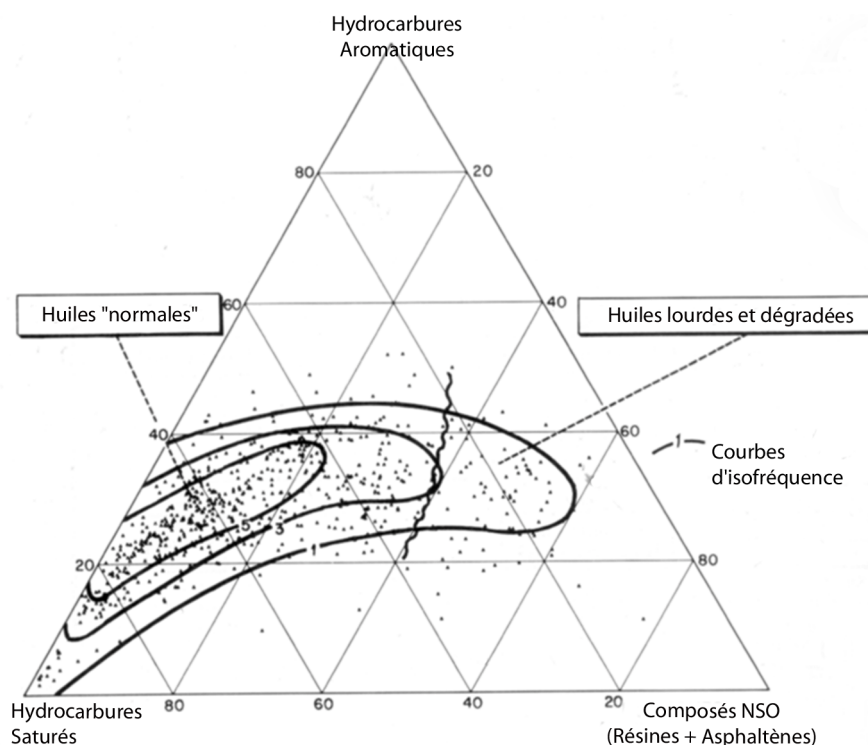


figure 1.6 : Diagramme ternaire montrant la composition de 636 huiles (en % massique).
D'après Tissot et Welte, 1984.

On s'aperçoit que les hydrocarbures saturés constituent généralement la famille de composés la plus abondante dans les huiles, exception faite des huiles dégradées et des huiles immatures riches en composés lourds.

Les aromatiques sont la deuxième classe de composés la plus importante, leur proportion variant entre 20 et 45% en masse.

Les quantités de résines et d'asphaltènes varient généralement entre 0 et 40% en masse des huiles brutes non dégradées. Leur proportion est importante pour les huiles peu profondes immatures et diminue avec la profondeur et l'avancement des réactions de craquage.

1.2.3.1. Hydrocarbures aliphatiques

n-alcanes

Tous les *n*-alcanes de C₁ à C₁₀₀ ont été identifiés dans les huiles. Leur proportion varie généralement entre 15 et 20% en masse parmi les composés de structure définie (l'ensemble des hydrocarbures à l'exception des asphaltènes et des résines) mais leur quantité peut être très faible, comme dans le cas des huiles biodégradées, ou plus importante (jusqu'à 35%). Certains *n*-alcanes de faible masse molaire (généralement entre C₅ et C₇), peuvent être présents individuellement en grande quantité (jusqu'à 5%). Les composés au-dessus de C₁₀ voient leur abondance décroître de manière régulière avec le nombre de carbones dans la plupart des huiles.

Isoalcanes

Les isoalcanes sont des alcanes présentant un ou plusieurs groupements alkyles. Une très grande partie de ces composés sont des biomarqueurs très spécifiques. C'est le cas du pristane et du phytane (voir figure 1.5) qui comptent parmi les composés les plus étudiés par les géochimistes organiciens. Ces isoalcanes dérivent essentiellement de la chaîne phytol qui est soit associée à la chlorophylle-*a* soit présente à l'état libre dans le phytoplancton. Le rapport Pristane/Phytane (Pr/Ph) est souvent utilisé comme traceur des conditions rédox du milieu de sédimentation et du milieu interstitiel.

Cyclo-alcanes

Le cyclopentane, le cyclohexane et leurs dérivés de faible masse molaire, sont présents en quantité notable dans les pétroles. Les dérivés méthylés (les méthylcycloalcanes) sont, en général, beaucoup plus importants que leur parent respectif, les cycloalcanes. Le méthylcyclohexane et le méthylcyclopentane sont les cycloalcanes les plus abondants.

Les monocycles et les bicycles représentent habituellement 50 à 55% de la totalité des cycloalcanes. Les autres composés de plus haute masse molaire portent une longue chaîne ainsi qu'un certain nombre de substituants méthyles ou éthyles.

1.2.3.2. Hydrocarbures aromatiques

On distingue deux types d'aromatiques : les aromatiques dits "vrais" ne contenant que des noyaux aromatiques et des chaînes aliphatiques latérales et les cycloalkylaromatiques (ou naphthénoaromatiques) composés de noyaux aromatiques associés à des cycles saturés.

Parmi les aromatiques "vrais", les molécules prédominantes sont le benzène, le naphthalène, le phénanthrène ainsi que leurs dérivés alkylés comprenant 1 à 3 atomes de carbone (toluène, xylènes...).

Les cycloalkylaromatiques, sont, eux, particulièrement abondants dans les huiles immatures alors que les purs aromatiques deviennent prédominants après une longue évolution thermique. Les molécules de base sont l'indane, la tétraline (tétrahydronaphthalène) ainsi que leurs dérivés méthylés.

1.2.3.3. Composés soufrés, nitrés et oxygénés

Les huiles comprennent également des composés hétéroatomiques légers comme les composés soufrés (thiols, sulfides, disulfides et des dérivés du thiophène), les composés oxygénés (dibenzofurane, crésol...) dont le groupe le plus fréquent est celui des acides carboxyliques et enfin les composés azotés (pyridine, quinoline, carbazoles, indoles...) présents en quantité moindre.

1.2.3.4. Résines et asphaltènes

La masse molaire des résines est comprise entre 300 et 1000 g.mol⁻¹, alors que celle des asphaltènes est très supérieure et dépasse les 10000 g.mol⁻¹. Les asphaltènes et les résines représentent en général une quantité, en masse, de 10 à 40% de l'huile totale.

1.3. Intérêt d'un modèle cinétique de dégradation des hydrocarbures en exploration pétrolière

1.3.1. Problématique

Au tout début de l'exploration pétrolière, les forages étaient réalisés à l'endroit où en surface des affleurements d'huile indiquaient la présence de pétrole.

Puis, avec les progrès de la géologie pétrolière, et tout particulièrement avec les avancées de la géophysique, la présence de certaines structures géologiques, tels que des plis anticlinaux², permirent de préciser les lieux de forage. Mais, même avec ces données, la décision de forer restait plus basée sur une intuition ou une expérience générale que sur des informations pertinentes.

De nos jours, une étude systémique utilisant les nouvelles connaissances de la génération et de la migration des pétroles permet de limiter les incertitudes liées à la découverte d'un gisement et, de ce fait, les risques financiers inhérents au forage d'un puits.

Ceci est d'un intérêt crucial, tout particulièrement dans les régions d'exploration hostiles comme les forages en mer, où forer est très coûteux.

L'évaluation du potentiel en huile et en gaz d'un bassin ainsi que les zones les plus favorables à l'accumulation de pétrole sont aujourd'hui déterminées en grande partie par simulation numérique. Cette simulation nécessite au préalable un certain nombre de données sur l'histoire et la nature du bassin sédimentaire. Il s'agit de connaître :

- la nature des différentes couches sédimentaires qui composent le bassin.
- l'histoire de l'enfouissement du bassin (**la subsidence**), c'est-à-dire l'évolution de la profondeur des différentes couches de sédiments avec le temps, depuis la formation de la roche mère jusqu'à aujourd'hui.
- l'histoire thermique du bassin, plus précisément l'évolution de la température à différentes profondeurs au cours du temps.
- la manière dont se transforme le pétrole et sa vitesse de décomposition en fonction de la température.

Pour cette raison, les géochimistes ont cherché à construire un modèle cinétique qui puisse rendre compte de manière réaliste de la dégradation de la matière organique.

² En géologie, on appelle anticlinal un pli dont le centre est occupé par les couches géologiques les plus anciennes.

1.3.2. Types de modèles cinétiques

Comme nous venons de le voir, prédire la composition et la quantité de pétrole présent dans un réservoir est d'un intérêt capital en exploration pétrolière. Pour cette raison, il est important de comprendre ses transformations thermiques. Il est très largement admis que ces transformations sont essentiellement le résultat de réactions impliquant des radicaux libres (*Ford, 1986 ; Weres et al., 1988 ; Jackson et al., 1995 ; Domine et al., 1998*). Toutefois, d'autres types de réactions sont susceptibles d'intervenir dans certains cas, telles que des réactions d'oxydation-réduction, de catalyse par les argiles (*Johns et Ulkus, 1993*) et de réaction avec l'eau (*Hesp et Rigby, 1973*). Leur importance relative fait l'objet d'après discussions.

Différentes méthodes sont utilisées en géochimie pour déterminer un modèle cinétique de craquage secondaire des pétroles. Ces méthodes, bien que différentes, ont en commun d'évaluer les paramètres cinétiques à partir d'expériences de pyrolyse permettant de reproduire en laboratoire l'évolution naturelle des hydrocarbures dans les gisements. Ces expériences souffrent toutefois d'un écueil : elles sont réalisées à des températures bien supérieures aux températures naturelles (350 à 450°C au lieu de 150-200°C), de manière à ramener les temps de réaction de plusieurs millions d'années (conditions de gisement) à quelques semaines voire quelques heures. Cette phase expérimentale est donc suivie d'une phase de simulation, de manière à extrapoler les résultats obtenus au laboratoire aux conditions de gisement.

Par contre, ces méthodes diffèrent au niveau du choix du système réactif. Deux types de démarche sont habituellement utilisés par les différents auteurs. La première, dite "**empirique**", très répandue en géochimie classique, consiste à étudier directement la dégradation d'une huile naturelle. La deuxième démarche, dite "**mécanistique**", consiste à travailler avec un mélange dit "**synthétique**" de quelques hydrocarbures choisis de manière à représenter les différentes familles réactives constitutives d'un pétrole. Ces hydrocarbures purs sont alors désignés par le terme de "**composés modèles**". Nous allons préciser les caractéristiques de ces différentes démarches.

1.3.2.1. Modèles géochimiques classiques

Cette méthode, introduite par *Tissot (Tissot, 1969)* est encore très largement utilisée par la communauté géochimique (*Behar et al., 1988 ; Ungerer et al., 1988 ; Braun et Burnham, 1990 ; Burnham et Braun, 1990 ; Behar et al., 1991 ; Behar et al., 1992 ; Kuo et Michael, 1994 ; Vandenbroucke et al., 1999*) Elle consiste à déterminer les paramètres cinétiques à partir de la pyrolyse expérimentale d'une huile brute. L'huile étudiée est subdivisée en un certain nombre de fractions, déterminées le plus souvent en fonction de leur masse molaire. La vitesse de craquage de chacune de ces fractions est définie par une réaction stœchiométrique globale (voir figure 1.7). L'évolution des quantités respectives de ces différentes classes au cours de la pyrolyse est mesurée et une optimisation numérique sur les résultats expérimentaux permet de déterminer les paramètres cinétiques globaux (voir figure 1.8).

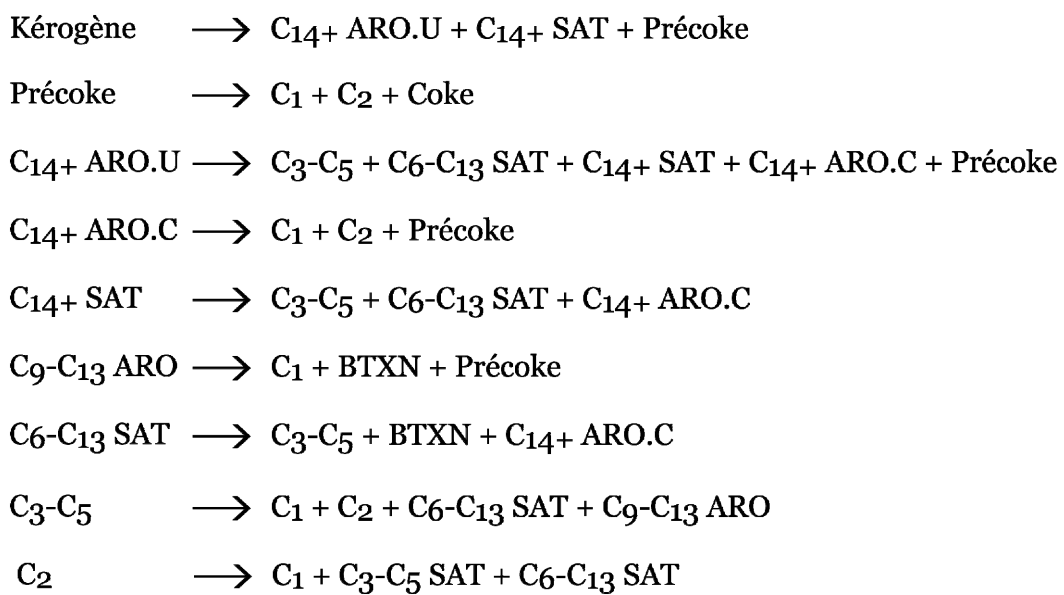


figure 1.7 : Schéma cinétique de *Behar et al., 1992.*

Classe	Définition	Energie d'activation (kcal.mol ⁻¹)	Facteur de fréquence A (s ⁻¹)	
<i>Saturés :</i>	C ₁	Méthane	Stable	-
	C ₂	Ethane	65,1	1,4.10 ¹⁴
	C ₃ -C ₅	Butane, propane, pentane	65,1	1,4.10 ¹⁴
	C ₆ -C ₁₃ SAT	n-alcanes, iso-alcanes, cycloalcanes de C ₆ à C ₁₃	56,4	1,4.10 ¹⁴
	C ₁₄₊ SAT	n-alcanes, iso-alcanes, cycloalcanes de C ₁₄₊	54,6	1,4.10 ¹⁴
<i>Aromatiques :</i>	BTXN	Benzène, Toluène, Xylène et Naphtalène	Stable	-
	C ₉ -C ₁₃ ARO	Alkylaromatiques de C ₆ à C ₁₃	60,0	1,4.10 ¹⁴
	C ₁₄₊ ARO.C	Aromatiques méthylés C ₁₄₊	59,1	1,4.10 ¹⁴
	C ₁₄₊ ARO.U	Aromatiques instables, C ₁₄₊ , Résines, Asphaltènes	51,4	1,4.10 ¹⁴
<i>Solides :</i>	Kérogène	Kérogène immature	46,7	1,4.10 ¹⁴
	Précoke	Kérogène mature et pyrobitume	60,1	1,4.10 ¹⁴
	Coke	Coke (résidu carboné stable)	Stable	-

figure 1.8 : Classes chimiques et paramètres cinétiques du modèle *Behar et al.*, 1992.

Cette démarche, si elle présente l'avantage de prendre en compte l'ensemble des constituants d'une huile, soulève toutefois un certain nombre de remarques :

- Tout d'abord, on est en droit de s'interroger quant à son sens physique. Regrouper des molécules de structure voisine peut poser problème si leur comportement cinétique est différent.
- Les paramètres cinétiques globaux peuvent varier avec la température et l'avancement de la réaction, ce qui rend incertain toute extrapolation en dehors du champ expérimental.
- Le choix d'un ordre constant égal à 1 pour l'expression des lois de vitesse n'a aucun fondement scientifique. Différents travaux ont montré (*Bril et al.*, 1950 ; *Baronnet et al.*, 1971 ; *Savage et Klein*, 1988 ; *Savage et al.*, 1989) que l'ordre global de la pyrolyse des alcanes varie non seulement avec la température (il est généralement égal à 1/2 aux environs de 350°C pour atteindre 3/2 aux environs de 450°C) mais aussi avec le temps par suite de la formation d'espèces (*Scacchi et al.*, 1996) qui tendent soit à augmenter la vitesse globale de pyrolyse (autoaccélération), soit à la diminuer (autoinhibition).
- Cette méthode ne prend pas en compte les interactions mutuelles entre les différentes classes réactives.

- Elle n'est pas généralisable : il est nécessaire de renouveler l'étude pour chaque composition d'huile.

Cette démarche reproduit fidèlement la pyrolyse expérimentale d'une huile précisément parce que ses paramètres sont ajustés par rapport aux expériences. Par contre, du fait de toutes les remarques précédentes, l'extrapolation des conditions expérimentales aux conditions géologiques est pour le moins discutable.

Pour pallier ces insuffisances, certains auteurs ont proposé une deuxième démarche nommée "méthode mécanistique".

1.3.2.2. Modèles cinétiques déterminés à partir d'hydrocarbures purs

Les insuffisances de la démarche précédente ont conduit certains auteurs à travailler non pas avec des huiles naturelles mais avec des huiles artificielles composées d'hydrocarbures contenus dans un pétrole. Dans cette démarche, les molécules sont regroupées non pas par structure comme dans les modèles géochimiques classiques, mais par famille de réactivité chimique. Et, au sein de chaque famille de réactivité, un composé dit "modèle" est choisi pour représenter et modéliser l'ensemble de la famille. Par exemple, les alcanes linéaires, qui du propane au $n\text{-C}_{40}\text{H}_{82}$, ont une réactivité similaire, peuvent être représentés par l'octane ou l'hexane.

La difficulté de cette démarche réside dans le choix des familles réactives et des composés modèles. Par contre, elle présente comme avantage de réduire le nombre d'espèces à étudier de plusieurs milliers dans le cas d'une huile à quelques dizaines. L'écriture d'un modèle cinétique radicalaire détaillé est alors possible et l'extrapolation aux basses températures géologiques des résultats expérimentaux apparaît beaucoup plus rigoureuse.

1.3.2.3. Méthodologie retenue

Notre méthodologie s'inspire directement de cette dernière démarche. Le but de la présente étude est de poursuivre et de compléter les travaux réalisés depuis plusieurs années sur les composés modèles. Elle s'inscrit dans la continuité des travaux initiés par *Dominé* (*Domine*, 1989 ; *Domine et al.*, 1990 ; *Domine*, 1991 ;

Domine et Enguehard, 1992 ; Domine et al., 1998 ; Domine et al., 2002) et *Kressmann (Kressmann, 1991)* et des thèses réalisées par *Roda Bounaceur (Bounaceur, 2001)* et *Valérie Burklé (Burklé-Vitzthum, 2001)*. Ainsi *Roda Bounaceur* s'est-il attaché à construire un modèle cinétique unique représentant la pyrolyse d'un mélange complexe de molécules. Il a été aidé en cela par les travaux expérimentaux de *V. Burklé* au G2R qui ont permis de valider les modèles numériques et de préciser la réactivité d'un certain nombre de composés. Elle a notamment mis en évidence, modélisé et expliqué l'effet inhibiteur des alkylaromatiques dont la chaîne latérale comporte plus de 4 carbones (tel le décylbenzène composé d'une chaîne latérale à 10 carbones) alors que ces composés étaient considérés jusqu'à présent comme des accélérateurs. Même si la banque de données expérimentales ainsi que le modèle cinétique commence à être relativement bien fournis, la réactivité d'un certain nombre de composés est encore mal connue : c'est le cas des petits alkylaromatiques dont la chaîne latérale est en C1 à C3. Ce travail vise donc à progresser dans la compréhension de leur comportement et, en particulier, à préciser leur action, inhibitrice ou non, en mélange avec d'autres hydrocarbures.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES & PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

De manière à étudier la pyrolyse des hydrocarbures, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés, le premier permettant de travailler à haute pression, au *G2R*, et le second à basse pression, au *DCPR*.

Nous présentons ici les caractéristiques de chacun de ces deux dispositifs, à travers d'une part les techniques expérimentales permettant la pyrolyse des échantillons et d'autre part les techniques analytiques réalisant l'analyse des effluents de ces pyrolyses. Pour ce qui est du dispositif haute pression utilisé au *G2R*, le protocole expérimental utilisé ici est très similaire à celui pratiqué par *Valérie Burklé* dans sa thèse. Toutefois certaines étapes de ce protocole ont été adaptées ou modifiées. Nous allons préciser les différents points.

2.1. Dispositif haute pression du G2R

2.1.1. Techniques expérimentales

2.1.1.1. Choix de la technique de pyrolyse

Différentes techniques de pyrolyse ont été développées pour étudier la maturation thermique des kérogènes et des pétroles en laboratoire et reproduire au mieux les transformations naturelles :

- la pyrolyse en milieu semi-ouvert,
- la pyrolyse en milieu fermé,
- la pyrolyse en milieu confiné.

Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients que nous allons résumer.

Pyrolyse en milieu semi-ouvert

Dans ce type de pyrolyse, le milieu réactionnel est balayé par un gaz inerte (Ar, He, N₂) ou par un gaz réactif (H₂, CO₂) de façon à entraîner les effluents générés vers un système analytique. Cette méthode permet 2 types d'investigations. La première vise à caractériser le kérogène (nature de la matière organique, potentiel pétrolier, paramètres de maturité...). Ce sont essentiellement des techniques de pyrolyse-chromatographie en phase gazeuse et de pyrolyse-flash. Ces analyses sont largement répandues dans le domaine de l'exploration pétrolière du fait de leur simplicité et surtout de leur rapidité. L'autre type d'investigation vise à simuler la maturation de la matière organique. Le principal avantage de ce type de pyrolyse réside dans l'analyse en continu des effluents.

Pyrolyse en milieu fermé

La pyrolyse en milieu fermé se différencie de la pyrolyse en milieu ouvert par le fait que les effluents générés au cours de la pyrolyse restent piégés dans le milieu réactionnel. Trois types de pyrolyse en milieu fermé peuvent être distingués :

- la pyrolyse en tubes de verre,
- la pyrolyse en autoclave,
- la pyrolyse sous pression d'eau.

La pyrolyse en tubes de verre ne reproduit pas correctement l'évolution naturelle de la matière organique au cours de la pyrolyse : décroissance trop rapide du rapport H/C dans le diagramme de Van Krevelen (*Van Krevelen, 1961*), présence de H₂ et CO dans la fraction gazeuse et de composés insaturés dans les fractions légères et bitumineuses que l'on n'observe pas dans le milieu naturel. Néanmoins ces résultats sont plus satisfaisants que ceux obtenus en milieu ouvert, notamment du point de vue de la production plus faible d'alcènes.

La technique de pyrolyse en autoclave est plus satisfaisante que la pyrolyse en milieu ouvert ou la pyrolyse en tubes de verre. Cependant elle ne reproduit pas complètement le milieu naturel, la quantité d'alcènes générée étant trop importante.

La technique de pyrolyse sous pression d'eau est une technique très utilisée. Elle permet l'étude de la genèse et de l'expulsion des hydrocarbures par pyrolyse d'échantillons de roche mère immergée dans l'eau. Les pyrolyses sont réalisées à des températures variant de 200 à 360°C mais n'excédant jamais 374°C, valeur au-delà de laquelle l'eau atteint l'état supercritique, état très rarement atteint dans les conditions de genèse de pétrole. La pression de pyrolyse est la pression d'équilibre liquide-vapeur à la température considérée. Au cours de la pyrolyse, la fraction expulsable des produits de pyrolyse migre à la surface de l'eau tandis que la fraction dite bitumineuse reste piégée dans le kérogène.

La pyrolyse sous pression d'eau est une technique satisfaisante car elle reproduit la majorité des réactions ayant lieu dans le milieu naturel. La quantité d'huile produite est cependant plus importante que dans les conditions naturelles.

Pyrolyse confinée

Cette technique initialement utilisée en géochimie minérale pour les synthèses hydrothermales et la simulation du métamorphisme (*Poty et al.*, 1972 ; *Nguyen-Trung et al.*, 1980) a trouvé par la suite des applications en géochimie organique (*Hryckowian et al.*, 1967 ; *Marsh et al.*, 1971 ; *Bostick*, 1973 ; *Monthioux et al.*, 1985 ; *Landais et al.*, 1989 ; *Ungerer*, 1989 ; *Behar et al.*, 1991).

La pyrolyse en milieu confiné permet d'appliquer une pression externe à la capsule en or dans laquelle est placé l'échantillon. Cette pression, qui varie dans une gamme (100 à 1300 bar) analogue à celle que l'on peut mesurer dans les bassins sédimentaires, est transmise à l'intérieur de la capsule par sa propre déformation, l'or étant très malléable. Le volume mort dans la capsule est réduit à son minimum, la capsule étant complètement écrasée par la pression imposée.

La pyrolyse en milieu confiné a été validée par comparaison avec la série naturelle du delta de la Mahakam (*Monthioux et al.*, 1985 ; *Monthioux*, 1986 ; *Monthioux et Landais*, 1987 ; *Monthioux*, 1988 ; *Monthioux et Landais*, 1988, 1989 ; *Benkhedda et al.*, 1992).

Cette technique est un outil bien adapté à la simulation de la maturation de la matière organique, les résultats tant qualitatifs que quantitatifs étant globalement satisfaisants. L'utilisation de cette technique présente cependant l'inconvénient de ne pas pouvoir analyser les effluents en continu.

Choix de la technique

Pour notre étude, le choix de la technique de maturation artificielle de la matière organique s'est porté sur la pyrolyse en milieu confiné. Ce choix a été conforté par les travaux de *Monthioux* (*Monthioux*, 1986). Celui-ci a comparé, pour les mêmes degrés de maturité, les pertes en C, H, N, O mesurées sur la matière organique résiduelle des 3 types de pyrolyse et les mêmes pertes mesurées sur la série naturelle de la Mahakam. Le tracé des chemins d'évolution dans un diagramme de Van Krevelen de la série naturelle et des échantillons expérimentaux pour chacune des 3 techniques de pyrolyse (figure 2.1, figure 2.2, figure 2.3) montre que seule la pyrolyse confinée permet de reproduire correctement l'évolution naturelle de la matière organique, à la fois d'un point de vue qualitatif et quantitatif.

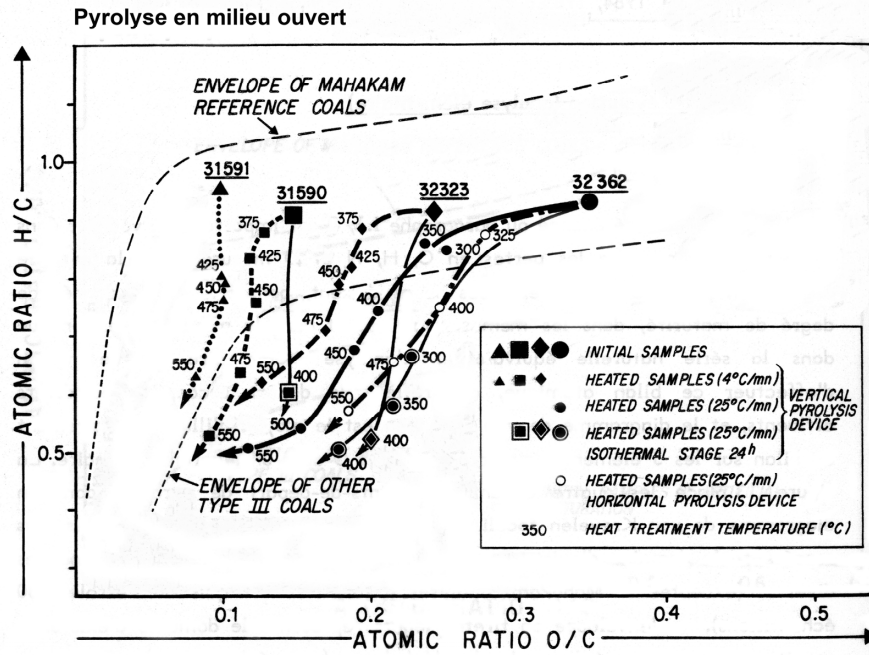


figure 2.1 : Comparaison des maturations naturelle et artificielle en milieu ouvert dans un diagramme de Van Krevelen (d'après *Monthioux*, 1986).

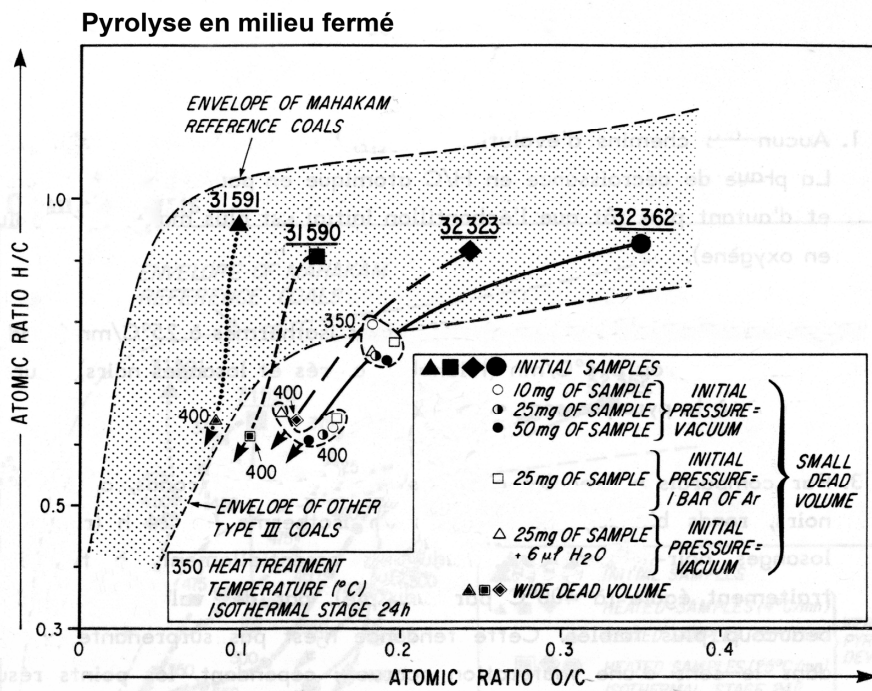


figure 2.2 : Comparaison des maturations naturelle et artificielle en milieu fermé dans un diagramme de Van Krevelen (d'après *Monthioux*, 1986).

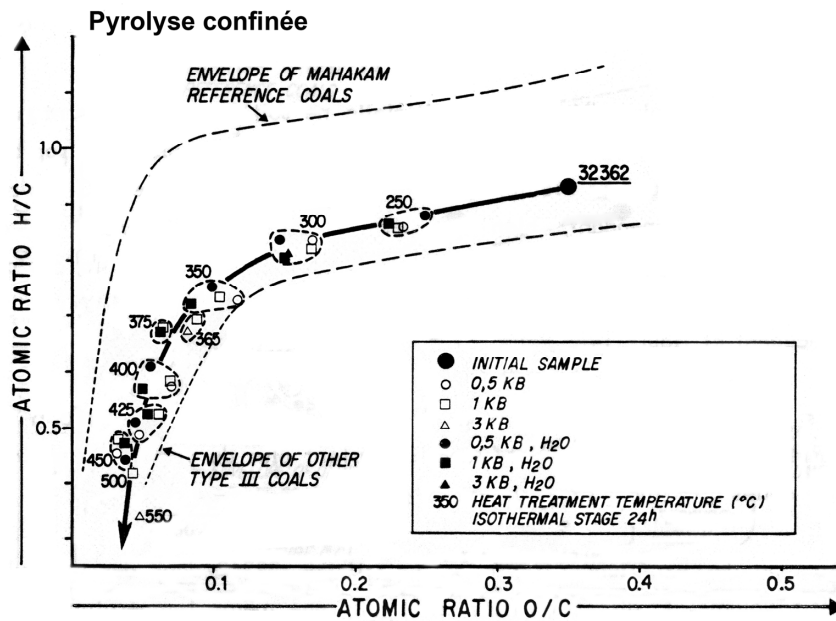


figure 2.3 : Comparaison des maturations naturelle et artificielle en milieu confiné dans un diagramme de Van Krevelen (d'après *Monthioux*, 1986).

2.1.1.2. Description de la technique de pyrolyse confinée

Les capsules sont introduites dans des autoclaves supportant une pression de 1,5 kbar et une température maximale de 650°C (figure 2.4). L'ensemble du système est placé dans un four.

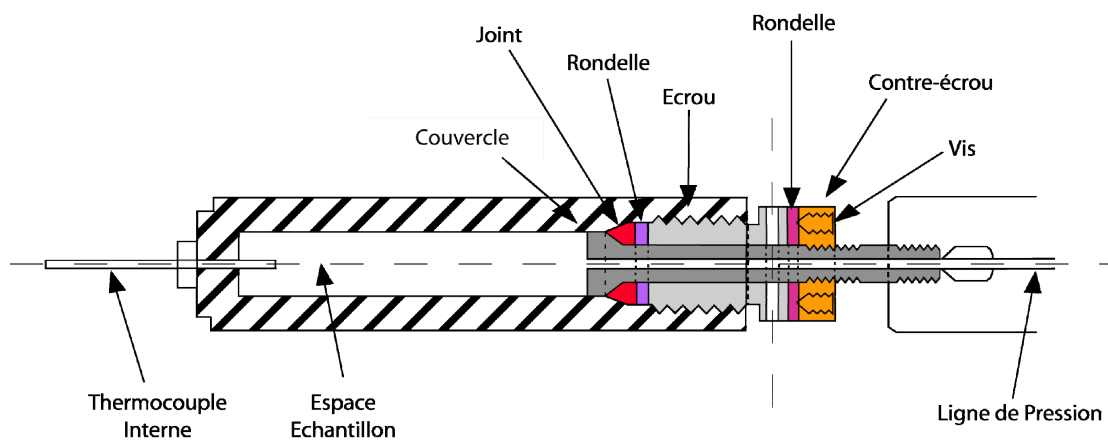


figure 2.4 : Coupe d'un autoclave.

Le contrôle de la température est assuré par un thermocouple de type K, situé dans l'enceinte même de l'autoclave et en contact direct avec les capsules. Il est secondé par un deuxième thermocouple externe.

La pression est générée par une pompe hydraulique et transmise à l'autoclave par un mélange eau-huile qui circule dans une ligne hydrostatique connectée à chaque autoclave par un système de vannes (figure 2.5).

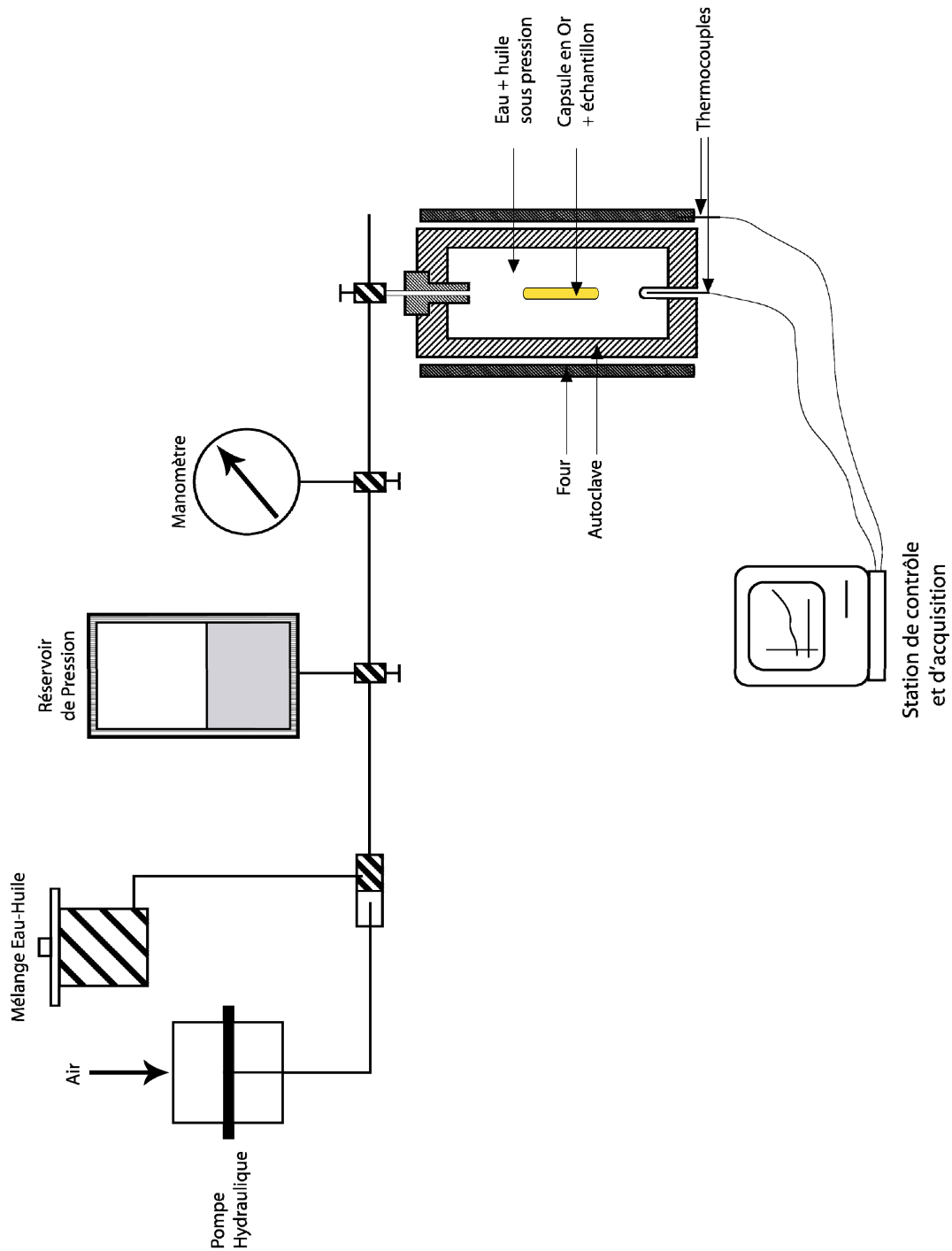


figure 2.5 : Dispositif de pyrolyse confinée.

2.1.1.3. Préparation des échantillons

a- Préparation des capsules

Les capsules sont coupées dans un tube d'or de 50 cm et présentent un diamètre de 5 mm et une longueur de 5 cm. Afin d'améliorer leur malléabilité, elles subissent ensuite un recuit à 700°C durant une heure, puis sont soudées à une extrémité par un arc électrique et numérotées. Les capsules sont lavées au dichlorométhane, rincées à l'hexane puis placées à l'étuve pour évaporer le solvant.

b- Préparation des réactifs

Dans tout ce protocole expérimental il s'agit de se prémunir contre la présence d'oxygène. En effet, il a été montré que des traces d'oxygène résiduel accélèrent la pyrolyse jusqu'à consommation complète de l'oxygène et modifient les bilans quantitatifs (*Engel et al.*, 1957 ; *Martin et al.*, 1964 ; *Niclause et al.*, 1965).

La présence d'oxygène dissous dans toute solution constitue une première source de pollution. Il s'agit donc de l'éliminer. Pour cela, il est nécessaire de dégazer chaque solution par bullage sous un flux d'argon, dans une enceinte hermétique (boîte à gants) sous atmosphère d'argon.

On prépare alors les échantillons qui seront pyrolysés, constitués soit par des composés seuls, soit par des mélanges. Ainsi, après quelques minutes de bullage, on vient prélever une certaine quantité de solution que l'on introduit dans une fiole. Cette fiole est ensuite fermée hermétiquement de manière à prévenir toute contamination par l'oxygène. A noter qu'il est primordial de faire buller chaque composé individuellement. Si l'on faisait buller les mélanges, cela fausserait les quantités relatives des deux espèces en présence, les deux composés n'ayant pas la même pression de vapeur saturante.

Afin d'homogénéiser les différents mélanges, les fioles sont introduites dans une cuve à ultrasons.

c- Remplissage des capsules

Le remplissage s'effectue sur une ligne de verre (figure 2.6) reliée à une pompe à palettes réalisant un vide primaire. La capsule est connectée à cette ligne par l'intermédiaire d'un septum. En général, trois vides primaires suivis de remplissages à l'argon 6.0 – pureté : 99.9999%, gaz fourni par la Société *PRODAIR* - sont réalisés

pour limiter la présence d'oxygène. Il est alors possible de remplir les capsules. Pour cela on maintient une pression constante d'argon dans la ligne de verre à une valeur légèrement supérieure à la pression atmosphérique pour se prémunir, là encore, de la présence d'oxygène. L'échantillon est prélevé avec une seringue dans l'une des fioles préparées précédemment et est déposé au fond de la capsule par perçage du septum supérieur. La charge d'une capsule a été déterminée selon la capacité du système d'analyse et est de l'ordre de 30 μL .

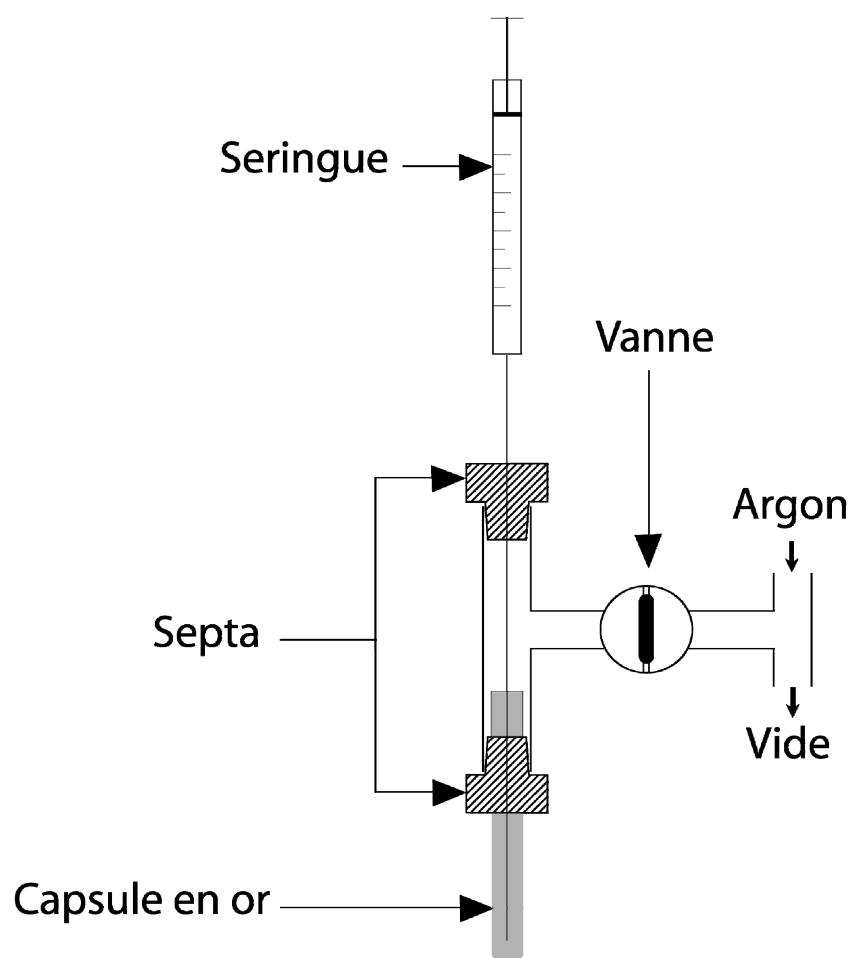


figure 2.6 : Ligne de verre pour le remplissage des capsules.

Après introduction de l'échantillon et sertissage de la capsule à l'aide d'une pince, la deuxième extrémité est soudée en veillant à refroidir constamment la capsule par un brouillard d'azote liquide. Ceci permet de ne pas altérer les réactifs présents dans la capsule portée à la température de fusion de l'or, ce qui a été vérifié par

plusieurs essais. Les soudures aux deux extrémités sont nécessaires pour assurer l'étanchéité des capsules lors de la pyrolyse.

2.1.2. Techniques analytiques

2.1.2.1. Analyse quantitative

L'analyse quantitative des échantillons pyrolysés est effectuée par un système de thermodésorption (figure 2.7). Cet appareil est constitué de 2 éléments : un four de thermodésorption muni d'un perceur dans lequel est placée la capsule à analyser et d'un chromatographe en phase gazeuse permettant l'analyse d'une gamme de composés de C_1 à C_{20} . Cette technique permet l'analyse de tous les effluents gazeux et liquides vaporisables à 250°C , sans perte et en une seule fois.

a- Four de thermodésorption

Le four, thermostaté à 250°C par des panneaux radiants, assure la désorption des hydrocarbures volatilissables à cette température (C_1 - C_{20}) et des gaz (CO_2 , H_2O , H_2S ...) dans un circuit parfaitement hermétique relié à un perceur de capsule. La température dans l'ensemble du système doit être homogène pour éviter toute zone de condensation des effluents. Le prélèvement d'un volume constant d'échantillon à analyser est effectué grâce à la boucle d'échantillonnage de 0,5 mL d'une vanne *Valco* haute température-haute pression. La pression des effluents dans le système de perçage est mesurée par un capteur de pression calibré de 0 à 6 bar.

Le four de thermodésorption est couplé aux chromatographes par une ligne de transfert thermostatée à 280°C .

b- Système chromatographique

Le système chromatographique est constitué d'un chromatographe de type *Hewlett-Packard HP 5890 série II* équipé d'un détecteur à ionisation de flammes (FID). Il permet l'analyse des hydrocarbures de C_1 à C_{20} . La séparation de ces composés est assurée par une colonne capillaire DB5 *J&W Scientific* (longueur : 60 m, diamètre : 0,32 mm, épaisseur de film : 0,45 μm).

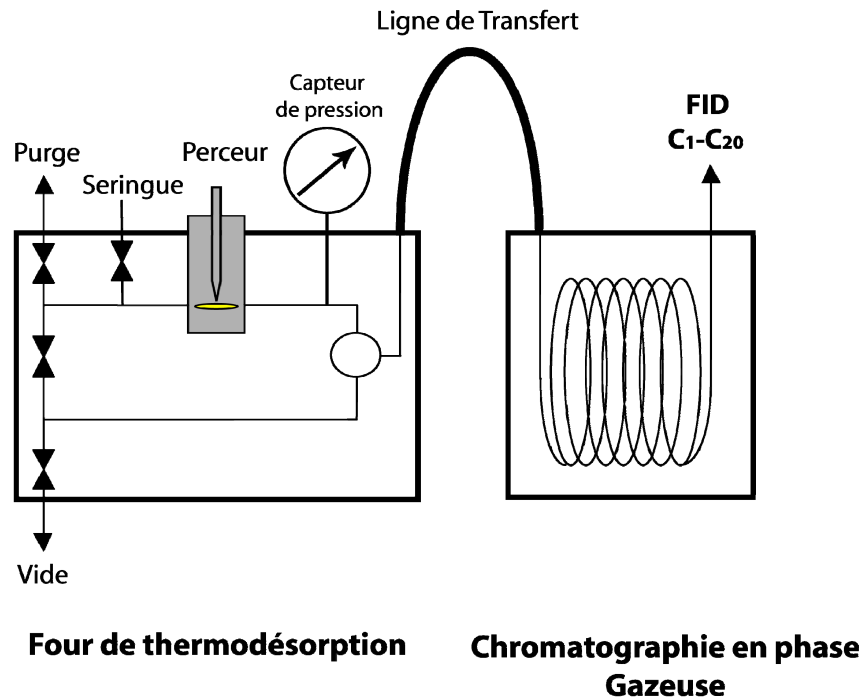
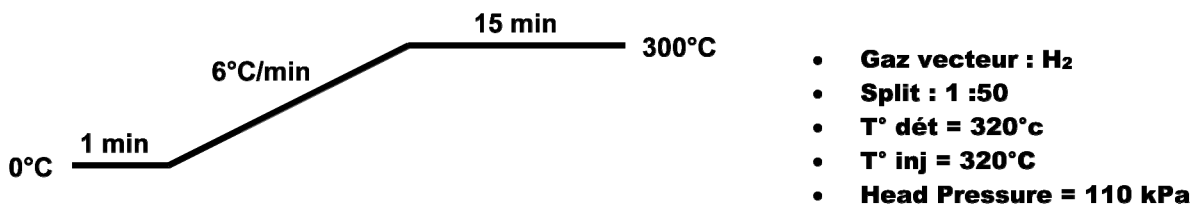


figure 2.7 : Système de thermodésorption.

c- Programmation du chromatographe

La programmation du chromatographe a été déterminée après de multiples essais. Le FID permet l'analyse de tous les composés hydrocarbonés mais la colonne ne résout pas les co-élutions de la gamme C₁-C₂.

Programmation de la température du four :



d- Calibrage du détecteur

Le FID a été calibré par l'injection de mélanges de composés de compositions connues. La nature des différents mélanges est présentée ci-après. Ces différents mélanges ont été introduits dans le four de thermodésorption dans des quantités va-

riables. Les composés sont alors injectés en chromatographie et la pression d'injection est notée.

La connaissance des fractions molaires ainsi que des pressions d'injection permet alors de relier l'aire de chacun des pics obtenus en chromatographie à la pression partielle des différents composés dans le mélange et ainsi de déterminer des courbes de calibrage (figure 2.8).

Tous les composés n'ont pas été calibrés mais la réponse d'un FID étant sensiblement linéaire avec le nombre d'atomes de carbone de la molécule (*Tranchant et al.*, 1995), les facteurs de réponse ont été interpolés par famille de composés.

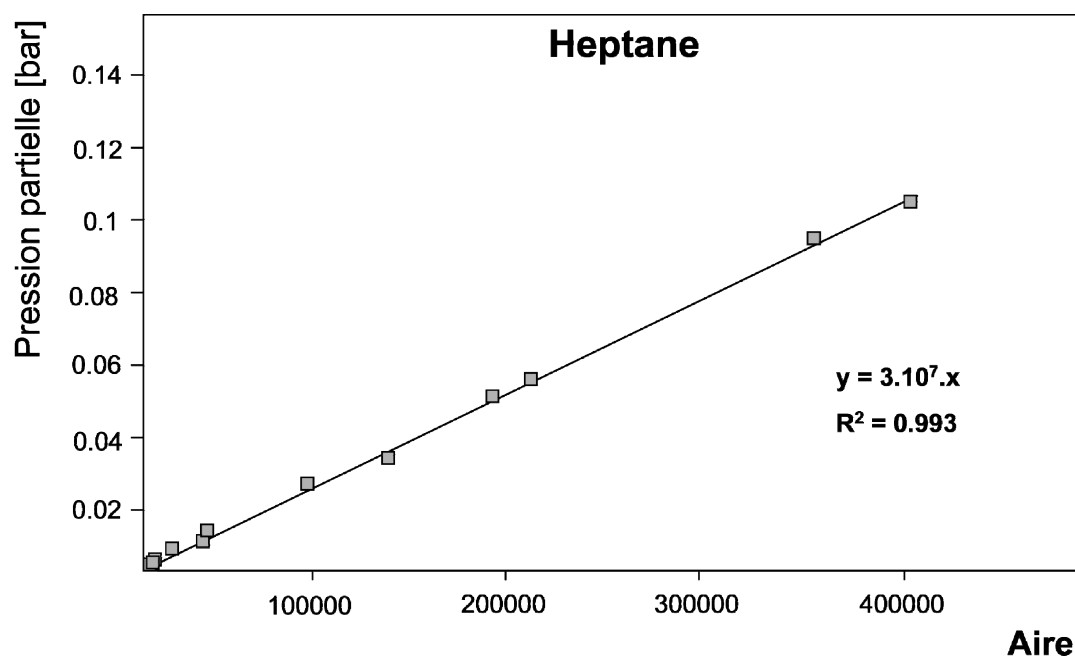


figure 2.8 : Exemple de courbe de calibrage du FID.

Nature des différents mélanges utilisés pour le calibrage du FID :

Bouteille fournie par *Prodair* de composition :

Produits	Pourcentage molaire
<i>n</i> -pentane	0,987 %
<i>n</i> -butane	6,97 %
Propane	8,97 %
Ethane	12,95 %
Méthane	24,95 %
CO ₂	30,16 %
N ₂ en complément	15,01%

tableau 2.1

Mélange *SUPELCO* n°48884 :

Produits	Pourcentage molaire
<i>n</i> -propane	5,34 %
2-méthylpropane	2,33 %
<i>n</i> -butane	6,50 %
2-méthylbutane	12,62 %
<i>n</i> -pentane	9,50 %
2-méthylpentane	5,70 %
<i>n</i> -hexane	5,70 %
2,4-diméthylhexane	4,90 %
<i>n</i> -heptane	8,88 %
Toluène	10,66 %
<i>n</i> -octane	4,30 %
p-xylène	11,18 %
<i>n</i> -propylbenzène	3,31 %
<i>n</i> -décane	2,08 %
<i>n</i> -butylbenzène	2,21 %
<i>n</i> -dodécane	1,74 %
<i>n</i> -tridécane	1,05 %
<i>n</i> -tetradécane	0,98 %
<i>n</i> -pentadécane	0,91 %

tableau 2.2

e- Mode opératoire

La capsule en or contenant la matière organique pyrolysée est introduite dans le perceur chauffé à 250°C. Après fermeture du perceur, dont l'étanchéité est assurée par un joint en Kalrez, le vide est réalisé dans l'ensemble du système de thermovaporation. La capsule est percée puis, après un temps de stabilisation de 2 minutes, les effluents thermovaporisables à 250°C sont injectés dans le système chromatographique.

2.1.2.2. Analyse qualitative

Par chromatographie en phase gazeuse il est possible de quantifier les différents produits de pyrolyse mais cette technique est insuffisante pour déterminer la nature chimique des différents pics. Il s'agit donc de caractériser les effluents de pyrolyse. On utilise pour cela la technique de GC-MS (Chromatographie en phase Gazeuse – Spectrométrie de Masse) avec une colonne identique à celle du GC-FID.

a- Principe

Les différents composés du mélange sont d'abord séparés par chromatographie en phase gazeuse. Ils passent ensuite, par l'intermédiaire d'une ligne de transfert, dans le spectromètre de masse. Les molécules arrivant au fur et à mesure passent dans une chambre d'ionisation où elles sont bombardées par un faisceau d'électrons, ce qui provoque leur fragmentation en ions moléculaires qui à leur tour se fragmentent ou se réarrangent en ions plus petits ou en molécules neutres. Les ions sont ensuite accélérés par un champ électrique, déviés par un champ magnétique et frappent le détecteur selon leur rapport masse/charge. Le spectre de masse est caractéristique de la molécule qui est alors soit identifiée par une bibliothèque de spectres, soit par interprétation du mode de fragmentation.

b- Mode opératoire

Les capsules sont remplies de la même façon que pour l'analyse quantitative et elles subissent les mêmes conditions de pyrolyse. Une fois la pyrolyse terminée, chacune des capsules est placée dans un bécher contenant du dichlorométhane. Elle est alors percée et on place le bécher dans une cuve à ultrasons afin d'extraire les ef-

fluents de la capsule. Cette opération terminée, il est alors possible d'analyser le contenu du bécher : 1 ml de solution est prélevé et est analysé en GC-MS.

Une analyse par spectrométrie de masse est réalisée pour chacun des réactifs étudiés ainsi que pour chacun des différents mélanges réactionnels.

2.1.3. Choix des conditions expérimentales

2.1.3.1. Choix de l'alcane de référence

Pour étudier l'effet cinétique des aromatiques à chaînes courtes sur la pyrolyse des hydrocarbures, il est nécessaire d'étudier leur effet sur un alcane de référence. *Valérie Burklé* avait pris comme référence dans sa thèse l'hexadécane. Ce composé présente l'avantage d'avoir déjà été étudié et de nombreuses données le concernant existent. Par contre, il a l'inconvénient de générer, au cours de la pyrolyse, des composés relativement lourds, jusqu'à C₃₁. Dès lors, l'analyse des effluents de pyrolyse de l'hexadécane ne peut se faire en une seule étape avec notre système, les composés les plus lourds n'étant pas totalement thermodésorbables à 250°C. Il faut alors procéder en deux étapes : la première consistant à analyser les composés légers par thermodésorption et la deuxième à extraire les composés lourds restant dans la capsule par ultrasons puis à les injecter dans un GC-FID. L'analyse se faisant en 2 étapes, elle apparaît plus lourde à mettre en œuvre et elle multiplie les sources d'erreur.

Nous avons donc choisi de prendre comme référence un alcane plus léger, générant des composés thermodésorbables. Notre choix s'est porté sur le ***n*-octane** qui, par pyrolyse à des avancements modérés, ne devrait générer que des composés inférieurs à C₁₆.

2.1.3.2. Choix de la température

Il est communément admis que les réactions de craquage des hydrocarbures dans les bassins sédimentaires ont lieu à des températures pouvant aller de 80°C à 200°C et, plus généralement, de 100°C à 150°C, pour des temps de réaction de 20 à 350 millions d'années (*Tissot et Welte, 1984 ; Pepper et Dodd, 1995 ; McNeil et Bement, 1996 ; Brigaud, 1998*).

Les réactions de craquage thermique des pétroles qui ont lieu dans ces conditions au sein des gisements pétroliers demandent des millions d'années. On se rend bien compte que ces conditions ne sont pas directement applicables en laboratoire où les temps d'expériences sont de quelques jours à quelques mois. Il faut donc choisir des températures supérieures à celles régnant dans le milieu naturel. Par modélisation cinétique, il est ensuite possible d'extrapoler les résultats obtenus aux conditions naturelles.

La température d'expérience doit être choisie de manière à obtenir des avancements ni trop élevés ni trop faibles afin de pouvoir étudier les réactions. *Valérie Burklé* a travaillé à une température de **330°C**. Cette température représente un bon compromis. Nous avons réalisé les premières expériences à cette température mais, compte tenu de nos réactifs, les avancements obtenus semblaient trop faibles. Nous avons donc décidé d'augmenter quelque peu cette température et de la porter à **350°C**. Quelques expériences ont été réalisées à 400°C et 450°C pour obtenir des conversions plus importantes.

2.1.3.3. Choix de la pression

La pression a un rôle non négligeable sur la pyrolyse des hydrocarbures en augmentant la concentration molaire des différents composés ainsi que la viscosité et en modifiant les constantes de réaction par l'intermédiaire du volume d'activation.

Notre volonté est de travailler le plus possible dans les conditions représentatives du milieu naturel. Or des pressions de 600 bar sont communément observées dans les gisements de grandes profondeurs et les pressions sous lesquelles le pétrole se forme dans les bassins sédimentaires peuvent être très supérieures (*Tissot et Welte*, 1984 ; *Pepper et Dodd*, 1995 ; *McNeil et Bement*, 1996 ; *Brigaud*, 1998).

Valérie Burklé avait choisi de réaliser ses expériences à une pression de 700 bar car elle considérait qu'il s'agissait d'un bon compromis entre les pressions observées lors du craquage primaire et celles mesurées lors du craquage secondaire. Par cohérence entre ses expériences et les nôtres, nous avons choisi de conserver cette pression.

2.1.3.4. Quantité de réactif introduite dans les capsules

Cette quantité de réactif à pyrolyser a été déterminée expérimentalement selon la capacité du système d'analyse.

Ainsi, pour tous les composés étudiés seuls, une quantité de 30 μL est placée dans chaque capsule. Pour ce qui est des mélanges constitués d'octane et d'un autre composé, nous avons décidé d'introduire systématiquement 30 μL d'octane et le co-réactif dans une teneur variable de 10% à 50% molaire.

2.2. Dispositif basse pression du DCPR

Les expériences à basse pression ont été réalisées en collaboration avec *No-roanja Razafinarivo*, doctorante au DCPR, travaillant également sur l'évolution thermique des pétroles (*Razafinarivo*, 2006).

2.2.1. Montage expérimental et conditions opératoires :

La figure 2.9 présente le montage expérimental, dont le cœur est un réacteur fermé, isotherme, à volume constant, environné d'une part par le système de mélangeage et d'introduction et, d'autre part, par le système d'analyse.

Le réacteur, en pyrex et de volume 1 L, est chauffé par des résistances chauffantes de type *Thermocoax*. Il travaille de façon isotherme, entre 100°C et 500°C grâce à un régulateur de température, piloté par un thermocouple au contact des spires.

L'introduction des gaz dans le réacteur se fait à partir d'un mélangeur (figure 2.10). Ce ballon d'un volume de 2 L, maintenu à température ambiante, permet le mélangeage, en phase gazeuse, du ou des réactifs et du gaz inerte (argon). Les réactifs liquides sont introduits à la seringue à travers un double septum, avec balayage à l'argon entre les deux septa, de façon à éviter toute entrée de traces d'air (il est impératif que les pyrolyses se fassent en absence d'oxygène). Le liquide se vaporise dans le mélangeur préalablement vidé. Pour être certain d'une vaporisation totale, ne sont injectés à la seringue que des volumes liquides faibles (quelques dizaines de μL). Un piège à azote liquide permet le piégeage et le dégazage par pompage des réactifs introduits, de façon à éliminer définitivement toute trace d'oxygène.

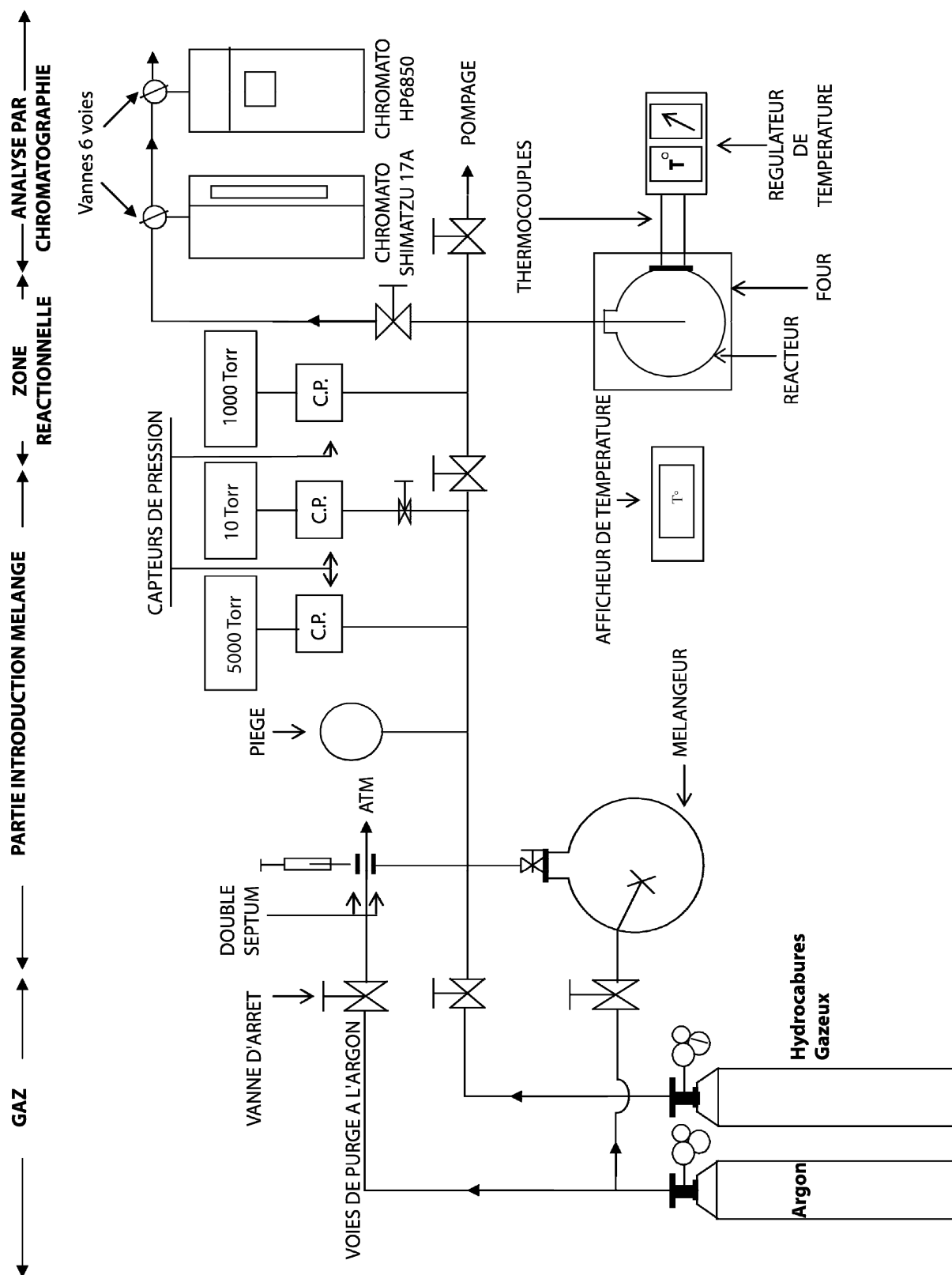


figure 2.9 : Schéma du montage expérimental basse pression.

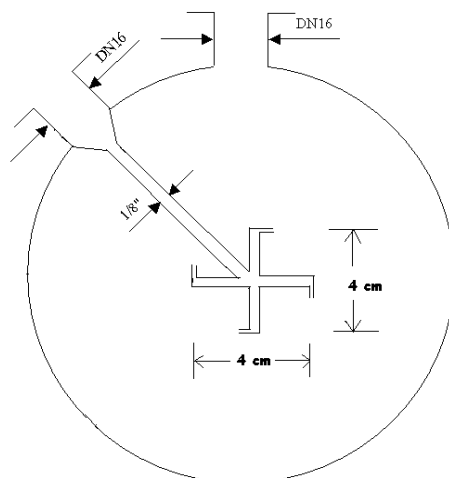


figure 2.10 : Schéma du mélangeur.

Une croix permet l'introduction du gaz inerte (argon) au centre du mélangeur, grâce à quatre tuyères qui assurent l'homogénéité du mélange. La pression totale dans le mélangeur est de l'ordre de 2 à 3 bar, ce qui autorise, ensuite, une détente vers le réacteur.

Le pompage de l'installation est assuré par une pompe à palettes double étage (vide de l'ordre de 10^{-4} mbar).

Trois capteurs de pression, de gamme, respectivement, 5000 torr, 1000 torr et 10 torr permettent la maîtrise des pressions dans les différentes sections du montage, en particulier le mélangeur et le réacteur.

Le déroulement d'une manipulation est, succinctement, le suivant :

- pompage sur l'ensemble de l'appareillage,
- mise en température du réacteur et mise sous vide,
- réalisation du mélange réactif dans le mélangeur,
- attente du mélangeage (10 minutes),
- détente du mélange gazeux dans le réacteur et début de la réaction thermique.

2.2.2. Techniques analytiques

Le suivi de la pyrolyse en réacteur fermé se fait par chromatographie en phase gazeuse, grâce à deux chromatographes : un *Schimadzu* et un *Hewlett-Packard HP 6850*.

Pour connaître la composition du système à un temps de séjour donné, on détend le mélange gazeux réactionnel dans les deux vannes d'introduction, placées en série, des deux chromatographes connectés en ligne. La pression totale dans le réacteur étant de l'ordre de 1000 torr, il est possible de bien balayer les deux vannes en admettant une chute de pression de 30 torr dans le réacteur. Ce faible ΔP permet de faire ainsi des prises d'échantillons à plusieurs temps de séjour, au cours d'une même expérience. On notera que la sortie du réacteur vers les vannes chromatographiques se fait par un tube plongeant jusqu'au centre du réacteur, de façon à prélever un échantillon bien homogène, au cœur du mélange gazeux (effets éventuels de mauvais mélangeage dans certains volumes morts).

Le chromatographe *Schimadzu GC 17* est équipé d'une colonne remplie (*Alltech*, longueur 3,66 m, phase stationnaire : 35% BCEF – 10% OV 101), maintenue, en isotherme, à 50°C. Le détecteur (FID) et l'injecteur sont maintenus à 150°C.

Le chromatographe *HP 6850* est muni d'une colonne semi-capillaire (GS-Alumina, longueur 30 m, diamètre 0,53 mm). Le détecteur (FID) est maintenu à 250°C tandis que l'injecteur est à 150°C. La programmation de température de four est la suivante : 40°C pendant 10 minutes, puis rampe de 10°C/min jusqu'à 190°C, cette dernière température étant maintenue pendant encore 20 minutes.

L'étalonnage des deux détecteurs FID est réalisé grâce à des mélanges : composé étudié j - argon, de teneurs connues x_j , fabriqués dans le mélangeur et détendus dans les boucles d'échantillonnage des chromatographes.

La figure 2.11 donne un exemple de courbes d'étalonnage pour le n -octane. La teneur x_j (en %) est représentée en fonction de l'aire d'intégration.

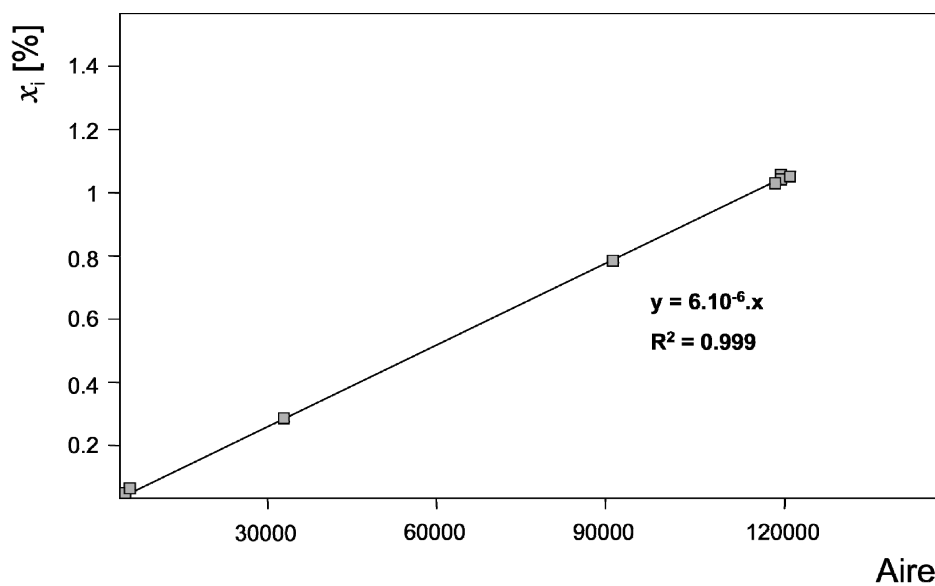


figure 2.11 : Courbe d'étalonnage du *n*-octane sur le chromatographe *HP 6850*.

Notons que la nature de certains produits de réaction a été déterminée par couplage chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse.

CHAPITRE 3

PYROLYSE DU *n*-OCTANE

Comme beaucoup de réactions impliquant des radicaux, comprendre la manière dont se dégradent les alcanes, n'est pas chose aisée : si les produits de la réaction sont accessibles par analyse, il est par contre très difficile de déterminer la nature et la réactivité des espèces intermédiaires gouvernant la réaction. L'objet de ce chapitre est justement de tenter d'élucider le comportement de ces espèces et leur influence sur la pyrolyse de l'octane.

Nous présenterons tout d'abord les principes permettant de décrire la pyrolyse des alcanes. Nous détaillerons ensuite l'étude expérimentale réalisée puis nous modéliserons la pyrolyse de l'octane par un mécanisme radicalaire. Nous terminerons par une analyse cinétique de la dégradation thermique de cet hydrocarbure.

3.1. Mécanisme de décomposition d'un hydrocarbure saturé

3.1.1. Description des processus élémentaires impliqués

Les réactions mises en jeu dans la pyrolyse des alcanes sont des réactions de type radicalaire. Un radical est une espèce non chargée possédant un électron célibataire. Ceci confère aux radicaux une très grande réactivité, rendant leur concentration généralement négligeable devant celles des réactifs et des produits.

Rice (Rice, 1931), le premier, a expliqué la dégradation des hydrocarbures par un mécanisme de réaction en chaîne propagé par des radicaux libres. Nous allons préciser ce que l'on entend par réaction en chaîne, son principe et les différents processus élémentaires qui la composent.

Les différents processus élémentaires intervenant dans la pyrolyse d'alcanes sont présentés ci-dessous :

- Amorçages monomoléculaires

La première étape de la dégradation d'un alcane, appelée étape d'**amorçage**, consiste en la formation de 2 radicaux par rupture homolytique d'une liaison. Un alcane possède des liaisons C-H et C-C. Les données thermodynamiques indiquent, pour C-C, une énergie de liaison moyenne de 80 kcal.mol^{-1} et pour C-H de 96 kcal.mol^{-1} , rendant la rupture d'une liaison C-C 1 300 000 fois plus probable que la rupture d'une liaison C-H, à 300°C .

Cette différence se réduit lorsque la température augmente, les 2 constantes de vitesse tendant vers une même valeur (en admettant que les facteurs préexponentiels ont des valeurs voisines). Dans les conditions géologiques ainsi que dans nos conditions expérimentales (entre 330°C et 450°C), la figure 3.1 montre que $k_{\text{C-C}} \gg k_{\text{C-H}}$.

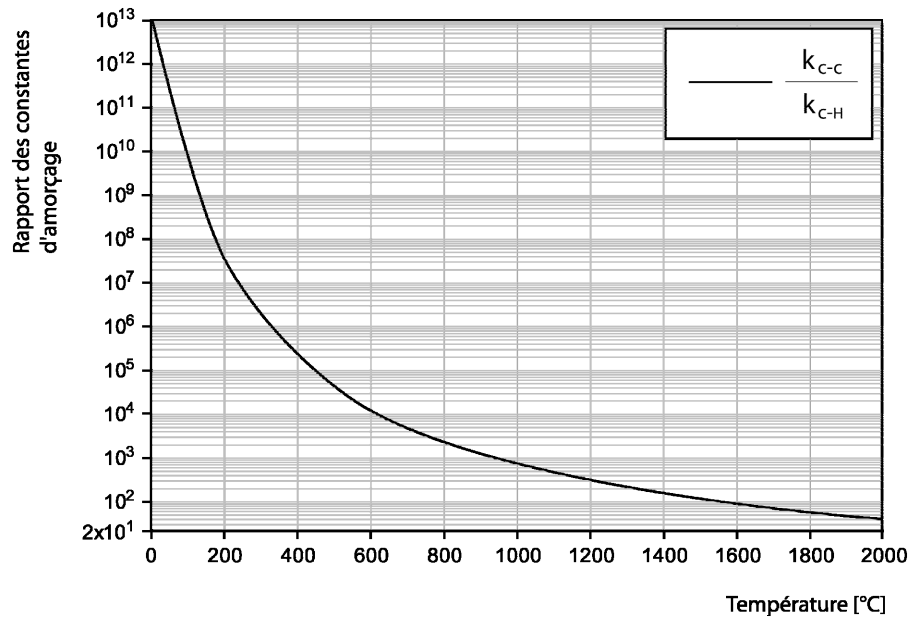
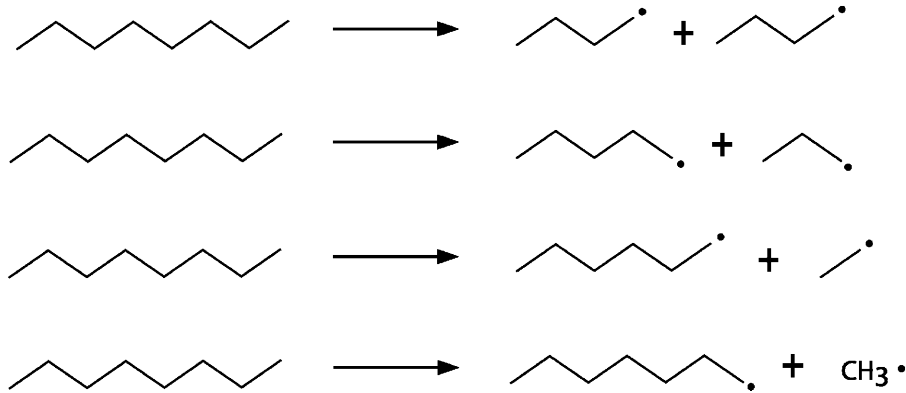


figure 3.1 : Evolution du rapport des constantes d'amorçage avec la température.

Par conséquent, on considérera, dans toute la suite de ce travail, que l'étape d'amorçage des alcanes se produit seulement par rupture de la liaison C-C. Si on prend l'exemple de l'octane, cela conduit aux différentes possibilités suivantes :



- Décompositions par β -scission

Une β -scission consiste en la coupure d'une liaison située en β du centre radicalaire. Elle conduit à la formation d'un radical plus petit et d'un alcène.



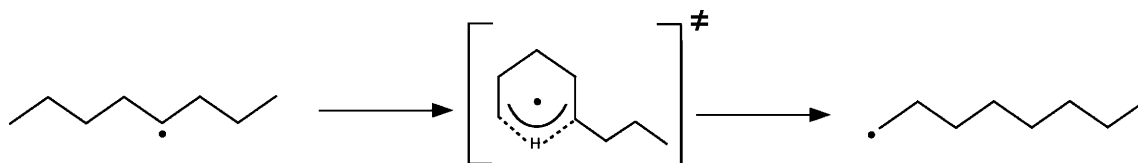
- Métathèses

Les réactions de métathèse sont des réactions de transfert d'un hydrogène d'une molécule vers un radical. Elles génèrent une nouvelle molécule ainsi qu'un nouveau radical.



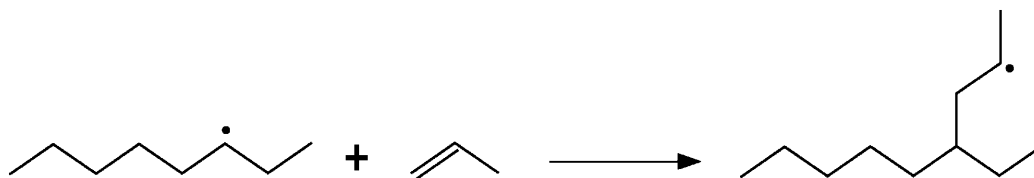
- Isomérisations

Ces réactions correspondent au transfert d'un atome d'hydrogène, de manière intramoléculaire, par l'intermédiaire de la formation transitoire de cycles à 5, 6, 7 centres :



- Additions

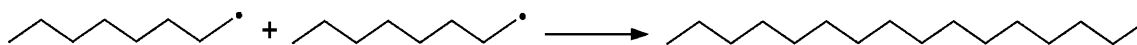
Ces réactions consistent en l'addition d'un radical sur la double liaison d'un alcène préalablement formé, conduisant à de nouveaux radicaux de plus grande taille.



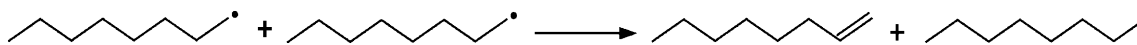
- Terminaisons : recombinaisons et dismutations

Les réactions de terminaison sont des réactions au cours desquelles deux radicaux réagissent entre eux pour former une ou deux espèces moléculaires :

Terminaison par recombinaison :



Terminaison par dismutation :



3.1.2. Ecriture du mécanisme

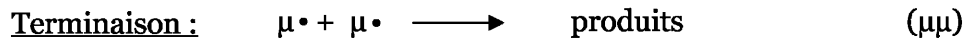
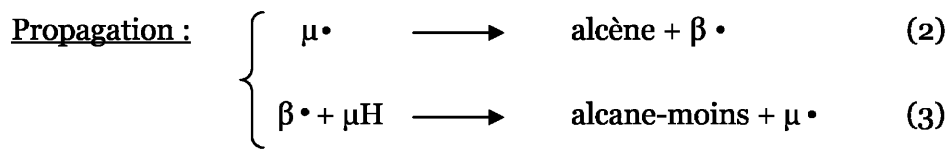
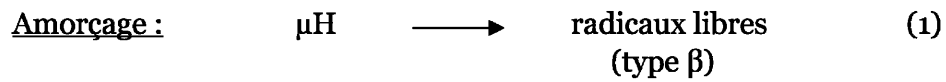
L'ensemble de ces cinq types de processus peut conduire à une réaction (radicalaire) en chaîne qui permet de décrire la pyrolyse des hydrocarbures saturés. Ce mécanisme est dit primaire si et seulement si les seules espèces moléculaires consommées sont les réactifs. Ce mécanisme primaire permet de décrire la réaction de pyrolyse jusqu'à des avancements modérés et se révèle rapidement insuffisant pour rendre compte de la réaction globale. Pour des avancements plus importants, il faut ajouter un mécanisme secondaire faisant intervenir les mêmes types de processus élémentaires mais appliqués aux molécules formées au cours du mécanisme primaire (produits primaires). Puis, si l'on souhaite décrire le système pour des avancements encore plus importants, il faut ajouter des mécanismes tertiaires, quaternaires...

3.1.2.1. Mécanisme primaire

Le mécanisme de pyrolyse des hydrocarbures saturés fait intervenir deux types de radicaux : des radicaux qui se décomposent monomoléculairement et des radicaux qui réagissent bimoléculairement. De manière à représenter la pyrolyse homogène d'une substance organique d'une manière schématique, Goldfinger, Letort et Niclause (*Goldfinger et al.*, 1947-1948) ont proposé de nommer :

- radical $\mu\bullet$ un radical qui se décompose **monomoléculairement**
- radical $\beta\bullet$ un radical qui réagit **bimoléculairement**.

En utilisant cette représentation symbolique “ β , μ ” ainsi que les processus élémentaires présentés précédemment, il est alors possible d'écrire le schéma d'un mécanisme radicalaire primaire de pyrolyse d'un alcane μH :



Dans ce schéma, μH représente l'alcane pyrolysé, alcane-moins et alcène, les produits primaires. Alcane-moins est un alcane de taille inférieure au réactif μH . Les radicaux $\beta\cdot$ peuvent provenir soit de l'étape d'amorçage (radicaux libres), soit de la décomposition des radicaux $\mu\cdot$ (étape (2)).

On parle de réaction en chaîne car dans chacun des processus (2) et (3) qui constituent la boucle de propagation, $\mu\cdot$ est consommé dans (2) puis régénéré dans (3). Il en est de même pour $\beta\cdot$. Les processus (2) et (3) peuvent « tourner » ensemble indépendamment de tous les autres processus (voir figure 3.2). La séquence (2) + (3) est susceptible de se reproduire identique à elle-même un grand nombre de fois, d'où le nom de **réaction en chaîne** donné à ce type de réaction.

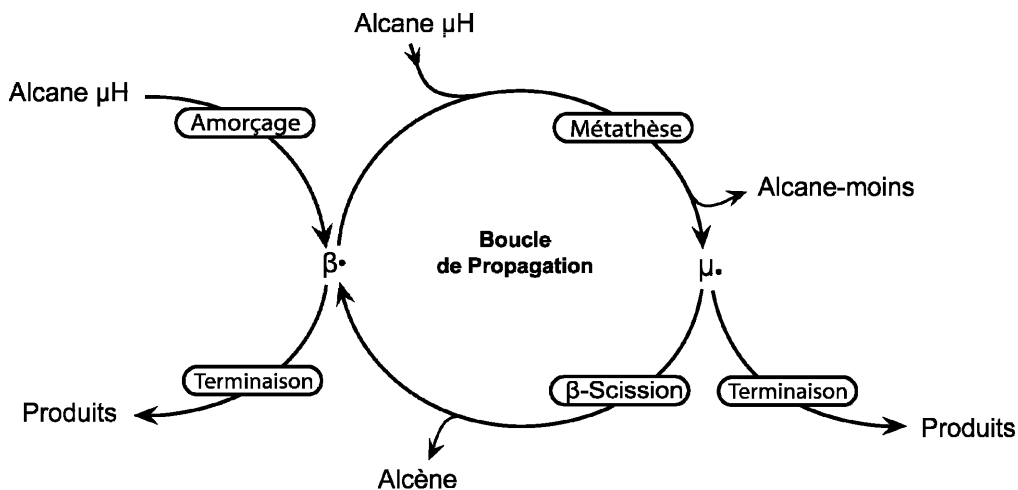


figure 3.2 : Schéma du mécanisme primaire de pyrolyse d'un alcane μH .

Il s'ensuit que la composition des produits peut être, sous certaines conditions (température modérée), indépendante du processus d'amorçage et déterminée exclusivement par la boucle de propagation.

Dans ce cas, la pyrolyse d'un alcane conduit alors à la stœchiométrie primaire principale suivante (en additionnant les processus (2) et (3)) :



L'ensemble de ce mécanisme reste valable pour un avancement de la réaction faible (de l'ordre de 5%). Dans ces conditions, les radicaux produits ne réagissent qu'avec le réactif initial, rendant le problème relativement simple. On parle alors de **mécanisme primaire**.

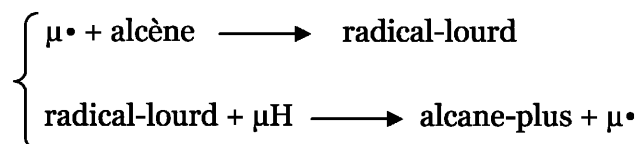
3.1.2.2. Mécanisme secondaire partiel

Pour des avancements moyens, voire grands, les radicaux réagissent non seulement avec le réactif initial mais aussi avec les produits de la réaction (alcane-moins et alcène), rendant la modélisation de la réaction par l'unique mécanisme primaire de moins en moins compatible avec les résultats expérimentaux. Il faut alors ajouter au mécanisme primaire décrit plus haut un **mécanisme secondaire**. En général l'écriture d'un mécanisme secondaire exhaustif est d'une complexité inextricable mais un mécanisme secondaire partiel, judicieusement construit, permet de rendre compte de la réaction jusqu'à un avancement modéré (de l'ordre de 20%).

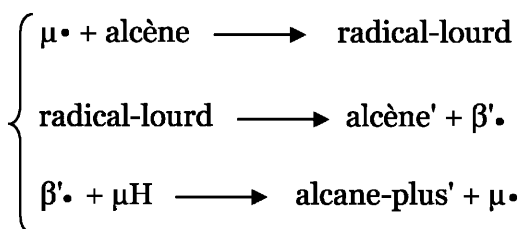
Dans le cas de la pyrolyse d'alcanes, ce mécanisme secondaire partiel comprend tout d'abord des réactions d'addition des radicaux prépondérants sur les alcènes produits primaires.

Il s'ensuit :

- soit, des réactions de métathèse entre les radicaux issus de ces réactions d'addition (radical-lourd) et le réactif, conduisant à un alcane-plus



- soit des réactions de décomposition des radicaux-lourds issus de ces réactions d'addition



Alcane-plus désigne ici un alcane linéaire ou ramifié de masse molaire supérieure à celle du réactif. Ces deux groupements de réactions forment deux nouvelles chaînes de propagation nommées propagations secondaires.

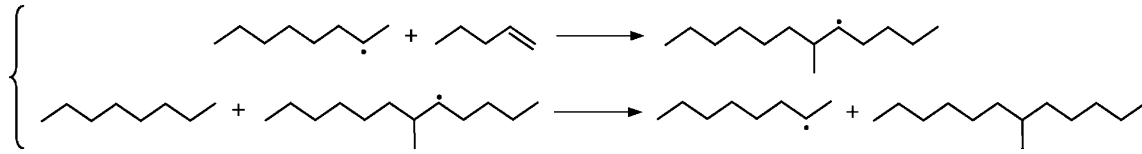
Apparaissent alors deux nouvelles stœchiométries dites stœchiométries secondaires ou d'alkylation qui s'écrivent :



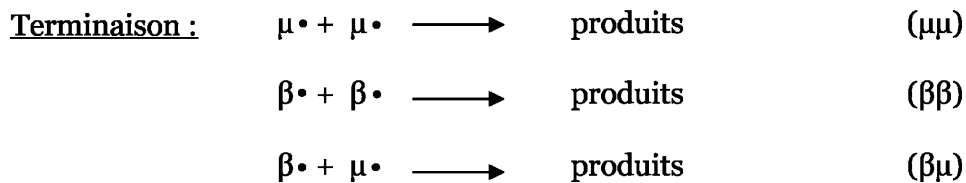
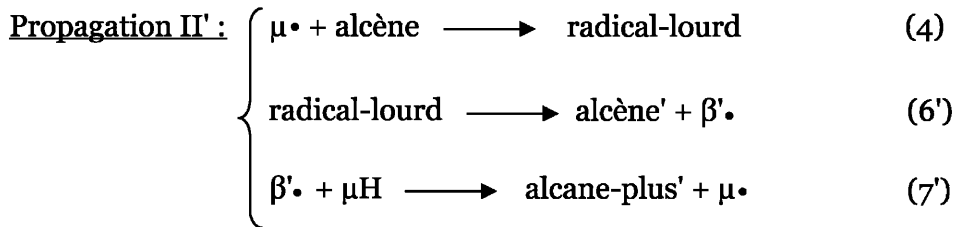
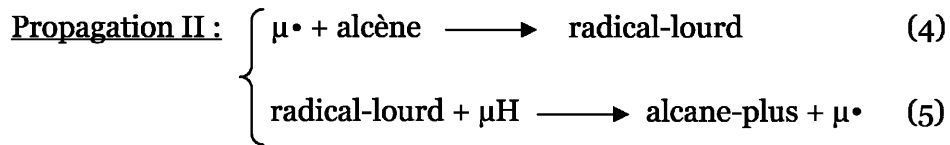
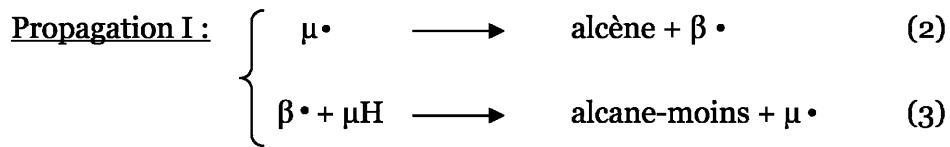
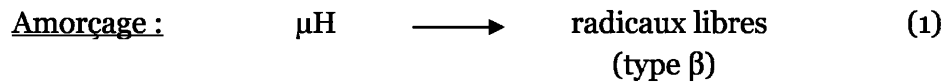
et



Un exemple de chaîne de propagation secondaire est présenté ci-dessous :



En utilisant la représentation “ β , μ ”, le schéma symbolique d'un mécanisme radicalaire de pyrolyse d'un alcane s'écrit alors :



Les radicaux tels que radical-lourd et $\beta'\cdot$ sont également susceptibles de participer à des terminaisons. Mais leur concentration dans le milieu réactionnel sont très inférieures à celles de $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$, c'est pour cette raison que nous les avons négligés.

Ou sous forme schématique :

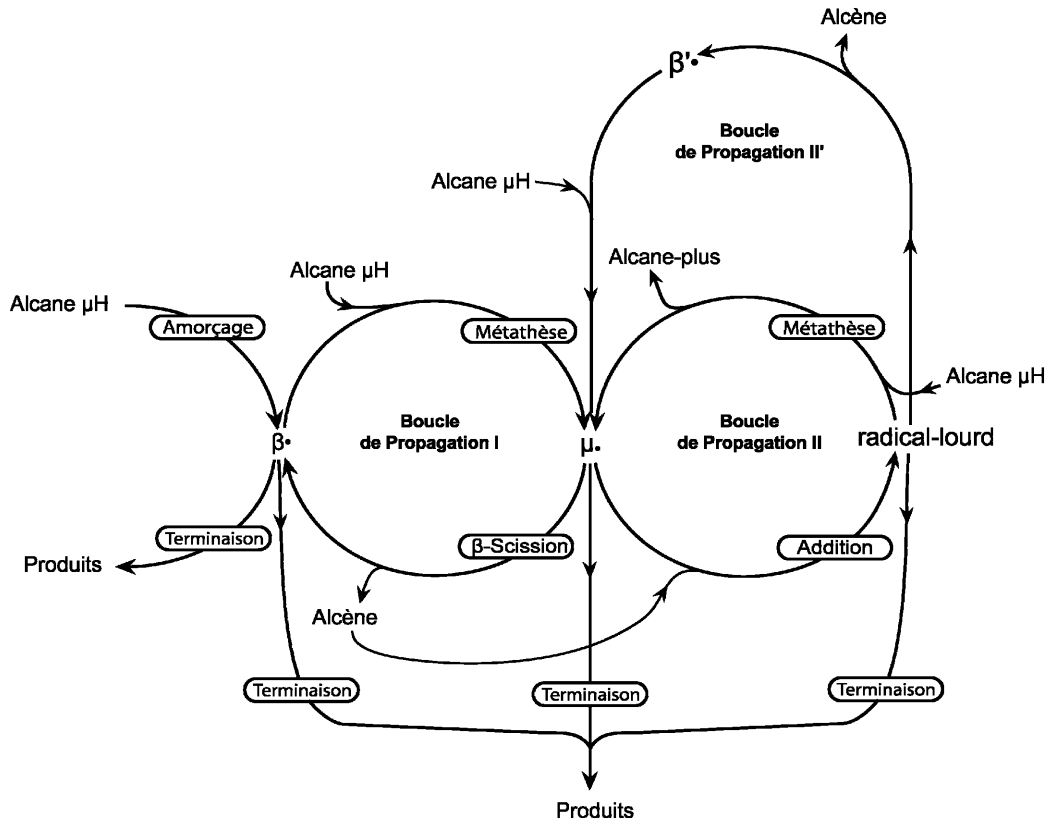


figure 3.3 : Schéma des mécanismes primaire et secondaire partiel de pyrolyse d'un alcane.

3.1.3. Modélisation

Dans ce paragraphe, nous présentons le mécanisme radicalaire détaillé proposé (voir

figure 3.5) pour rendre compte du craquage de l'octane et les principes de son écriture ainsi que l'origine des paramètres cinétiques associés.

Le mécanisme de pyrolyse de l'octane a été généré par l'écriture systématique de l'ensemble des réactions élémentaires décrites précédemment. Dans le cas de l'octane, cela est possible "manuellement". Mais pour des molécules plus importantes, cette tâche peut s'avérer relativement fastidieuse, le nombre de réactions croissant de façon exponentielle avec la taille des composés. Dans ce cas, on utilise des logiciels, permettant la génération automatique de mécanismes radicalaires détaillés, tels que EXGAS développé au DCPR initialement pour les

réactions d'oxydation d'hydrocarbures (*Warth et al.*, 1998) et adapté aux pyrolyses (*Bounaceur et al.*, 2002).

Le principe du "lumping" d'espèces

Le mécanisme utilisé dans ce travail pour décrire la pyrolyse de l'octane n'est pas un mécanisme détaillé, mais "lumpé". Cela signifie que les réactions qui ne diffèrent que par un isomère de position ont été remplacées par une seule réaction rendant compte de l'ensemble. La constante de vitesse attribuée à cette réaction est moyennée selon la distribution interne des isomères (*Bounaceur*, 2001). Ce principe dit de "lumping", permet de réduire le mécanisme tout en ne perdant que très peu d'informations chimiques. La figure 3.4 suivante présente un exemple de ce principe :

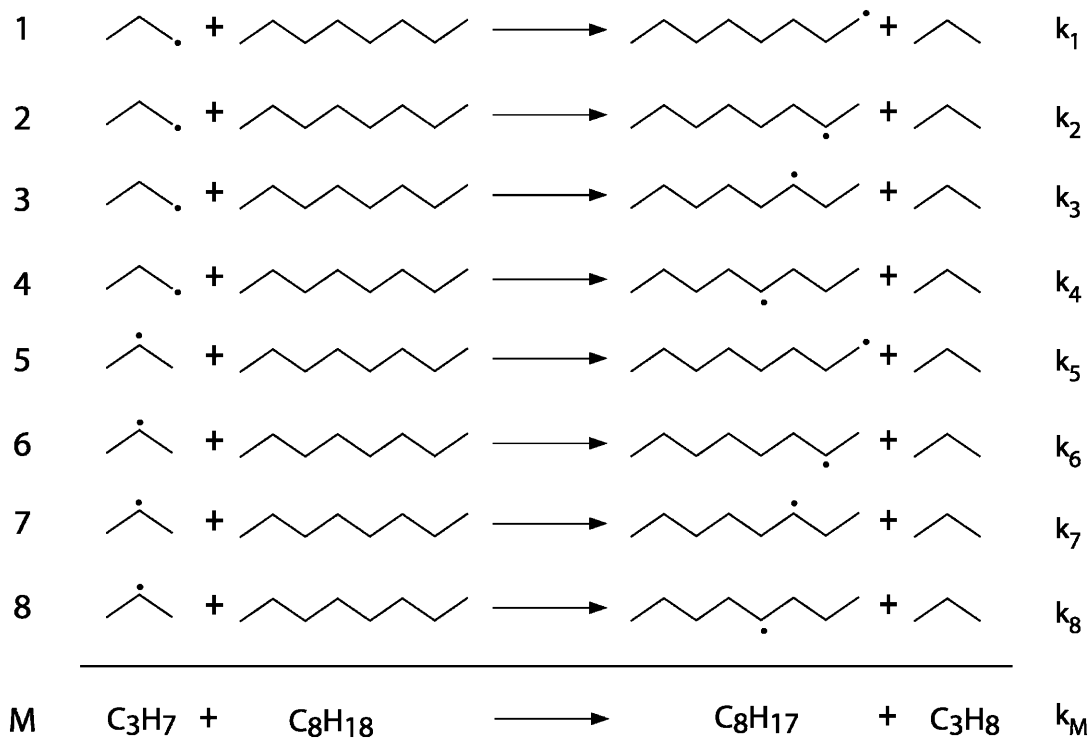


figure 3.4 : Exemple de lumping d'une série de métathèses.

Pour que le processus (M) soit l'équivalent des processus (1) à (8), il faut que sa vitesse soit égale à la somme des vitesses des processus (1) à (8) :

$$r_M = k_M \cdot [C_3H_7 \cdot] \cdot [C_8H_{18}]$$

$$r_M = k_1.[1-C_3H_7\cdot].[C_8H_{18}] + k_2.[1-C_3H_7\cdot].[C_8H_{18}] + k_3.[1-C_3H_7\cdot].[C_8H_{18}] + k_4.[1-C_3H_7\cdot].[C_8H_{18}] + k_5.[2-C_3H_7\cdot].[C_8H_{18}] + k_6.[2-C_3H_7\cdot].[C_8H_{18}] + k_7.[2-C_3H_7\cdot].[C_8H_{18}] + k_8.[2-C_3H_7\cdot].[C_8H_{18}]$$

Bounaceur (2001) a montré qu'il était possible d'accéder simplement à la distribution des différents isomères. Connaissant la proportion des différents radicaux $C_3H_7\cdot$, on peut alors noter :

$$[1-C_3H_7\cdot \%] = \frac{[1-C_3H_7\cdot]}{[C_3H_7\cdot]} \quad [2-C_3H_7\cdot \%] = \frac{[2-C_3H_7\cdot]}{[C_3H_7\cdot]}$$

On obtient :

- Constante cinétique de métathèse : $k_M = \sum_{i=1}^4 [1-C_3H_7\cdot \%] \cdot k_i + \sum_{i=5}^8 [2-C_3H_7\cdot \%] \cdot k_i$

Détails du mécanisme

Le mécanisme de pyrolyse de l'octane comprend 91 processus élémentaires faisant intervenir 21 molécules et 27 radicaux. Il est présenté en Annexe 1. A chaque réaction est associée une constante cinétique, de paramètres cinétiques A et Ea (en mole, cm³, s, cal) ainsi que, le cas échéant, un facteur d'ajustement (noté k_a/k_e). Les paramètres cinétiques utilisés sont ceux proposés par le logiciel EXGAS (*Warth et al.*, 1998) à partir de valeurs de la littérature, pour chaque famille de réactions.

Le mécanisme comprend deux parties : le mécanisme primaire et un mécanisme secondaire partiel. La majorité des réactions sont écrites sous forme irréversible (notée =>) mais quelques unes sont réversibles (notées =) et, dans ce cas, les paramètres de la réaction inverse sont calculés à partir des grandeurs thermodynamiques. La

figure 3.5 synthétise l'ensemble du mécanisme.

Le mécanisme primaire comprend 54 réactions avec les terminaisons. Il est composé de :

- 4 réactions d'amorçage (réactions 1 à 4),
- 16 réactions de décomposition par β -scission C-C, impliquant les radicaux C_3 à C_8 . Les radicaux se décomposent pour donner un radical plus petit et un 1-alcène (réactions 5 à 20),
- 6 réactions de métathèse, correspondant aux réactions des radicaux formés précédemment avec l'octane (réactions 21 à 26),
- 28 réactions de terminaison par recombinaison (réactions 27 à 54), comprenant les réactions des différents radicaux apparus précédemment entre eux ainsi qu'avec le radical issu de l'octane (terminaisons $\mu\mu$, $\beta\mu$, et $\beta\beta$).

Le mécanisme secondaire partiel comprend 37 réactions. Il est composé de :

- 6 réactions d'addition du radical $\mu\bullet$ ($C_8H_{17}\bullet$) sur les alcènes formés dans le mécanisme primaire (réactions 55 à 60). On aboutit à un radical, plus lourd que le réactif de départ, dénommé précédemment "radical-lourd",
- 25 réactions de décomposition de ces radicaux lourds (réactions 61 à 85), conduisant, chaque fois, à un alcène et à un nouveau radical,
- 6 réactions de métathèse de ces radicaux avec l'octane (réactions 86 à 91).

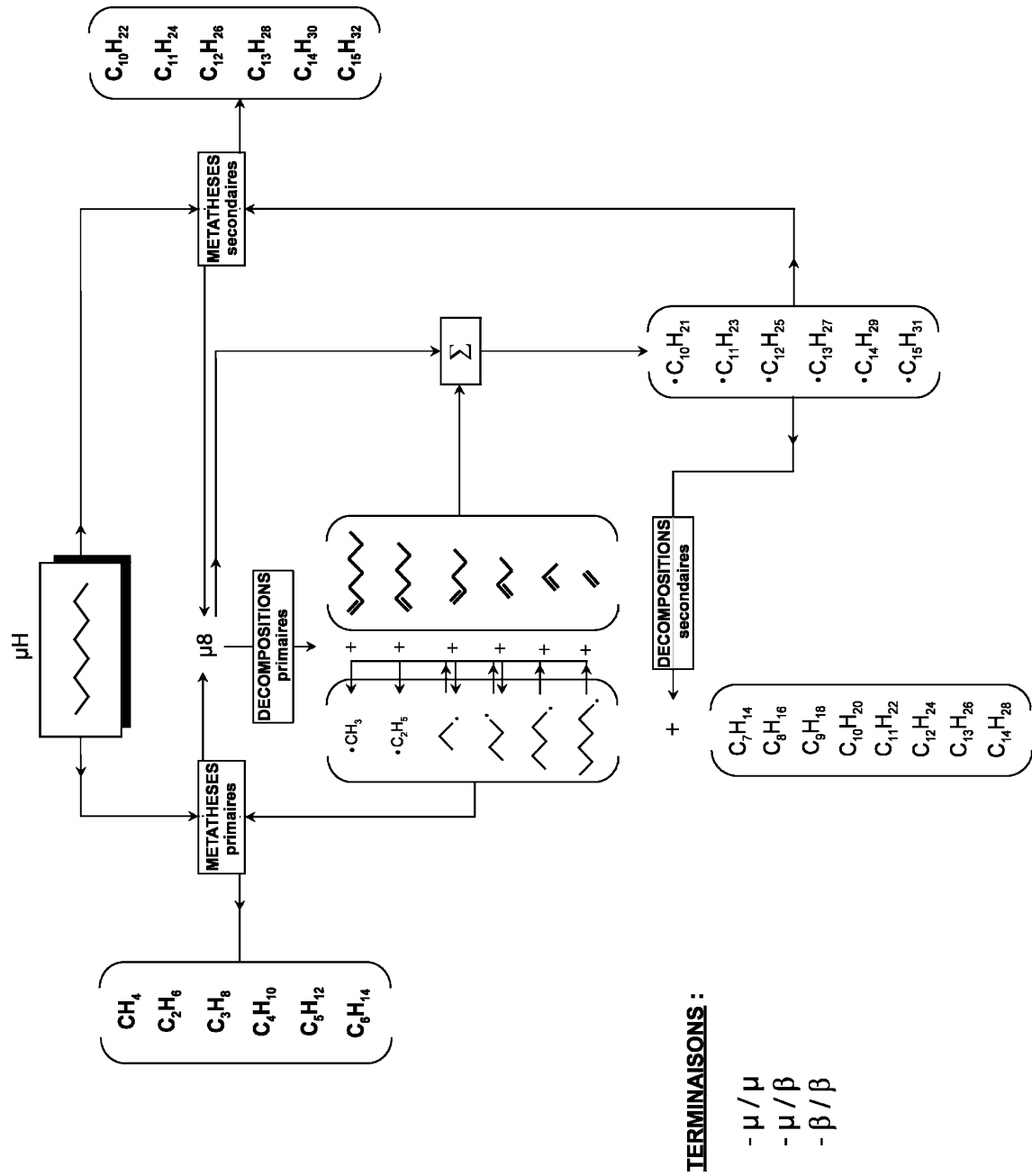


figure 3.5 : Schéma du mécanisme de pyrolyse de l'octane.

3.2. Etude expérimentale de la pyrolyse de l'octane

La pyrolyse des hydrocarbures saturés a fait l'objet de nombreuses études dans des conditions expérimentales très variées et pour différents domaines d'application. Nous l'avons vu, *Rice et al. (1931, 1933)* puis *Rice et Herzfeld (1934)* ont été les premiers à proposer un mécanisme de type réaction en chaîne pour expliquer la dégradation thermique des hydrocarbures.

Cette réaction a été également très largement étudiée dans le cadre de la géochimie pétrolière, ces composés représentant une fraction très importante des huiles naturelles. On peut citer les travaux de *Dominé (1987, 1989, 1990)* qui a choisi le *n*-hexane comme composé modèle et dont il a proposé un mécanisme radicalaire de craquage comprenant 156 réactions ainsi que les travaux de *Behar et Vandenbrouk (1996)* sur le pentacosane (*n*-C₂₅).

L'alcane linéaire sans aucun doute le plus étudié est l'hexadécane à travers les travaux de *Khorasheh et Gray (1993)*, *Wu et al. (1996)*, *Watanabe et al. (2000)* et *Burklé (2001)*. Ceci s'explique par la longueur relativement importante de sa chaîne carbonée, permettant d'étudier sa dégradation, et sa facilité de manipulation en laboratoire.

Pour les raisons invoquées au § 2.1.3.1, nous avons retenu, dans le cadre de ce travail, le *n*-octane comme molécule modèle. La longueur de la chaîne carbonée de ce composé permet d'observer les réactions de craquage sans toutefois générer des composés de masse molaire trop importante comme pour l'hexadécane. L'ensemble des produits de pyrolyse de l'octane est ainsi accessible par thermodésorption. De plus, l'octane est aisément manipulable au laboratoire.

3.2.1. Conditions opératoires

L'étude expérimentale de la pyrolyse du *n*-octane a été réalisée dans des conditions de haute pression, à l'aide du dispositif expérimental présenté dans le chapitre 2. Le tableau 3.1 suivant résume l'ensemble des conditions expérimentales de pyrolyse de cet alcane.

tableau 3.1 : Ensemble des conditions opératoires de pyrolyse du *n*-octane.

Température	Pression	Durée
330°C	700 bar	de 3 jours à 1 mois
330°C	100 bar	de 3 jours à 1 mois
350°C	700 bar	de 3 jours à 1 semaine
350°C	100 bar	de 3 jours à 1 semaine
450°C	700 bar	de 1h à 3h
450°C	10 bar	de 1h à 3h

3.2.2. Validité des résultats expérimentaux

La comparaison du rapport C/H moyen de l'ensemble des produits et du rapport C/H du réactif permet de valider la cohérence des résultats expérimentaux. C'est ce que nous avons fait pour chacune de nos conditions expérimentales. Les résultats sont indiqués en Annexe 2.

Le rapport C/H global des produits dosés est compris entre 0.41 et 0.45. Ceci est compatible avec la valeur théorique de 0,44.

3.2.3. Produits de la réaction

Un exemple de chromatogramme des produits de réaction est présenté figure 3.6.

Les produits de réaction majoritaires sont les *n*-alcane légers (de masse molaire plus faible que l'octane) : CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂ et C₆H₁₄. Au pied de ces composés, on observe toute une série de petits pics qu'il est très difficile d'identifier précisément. Il s'agit principalement d'alcènes et de cyclanes.

Les produits lourds, en quantité plus faible, sont composés d'alcane ramifiés. Concernant ces composés, on remarque des séries identiques de 3 à 5 pics suggérant un mécanisme de formation semblable.

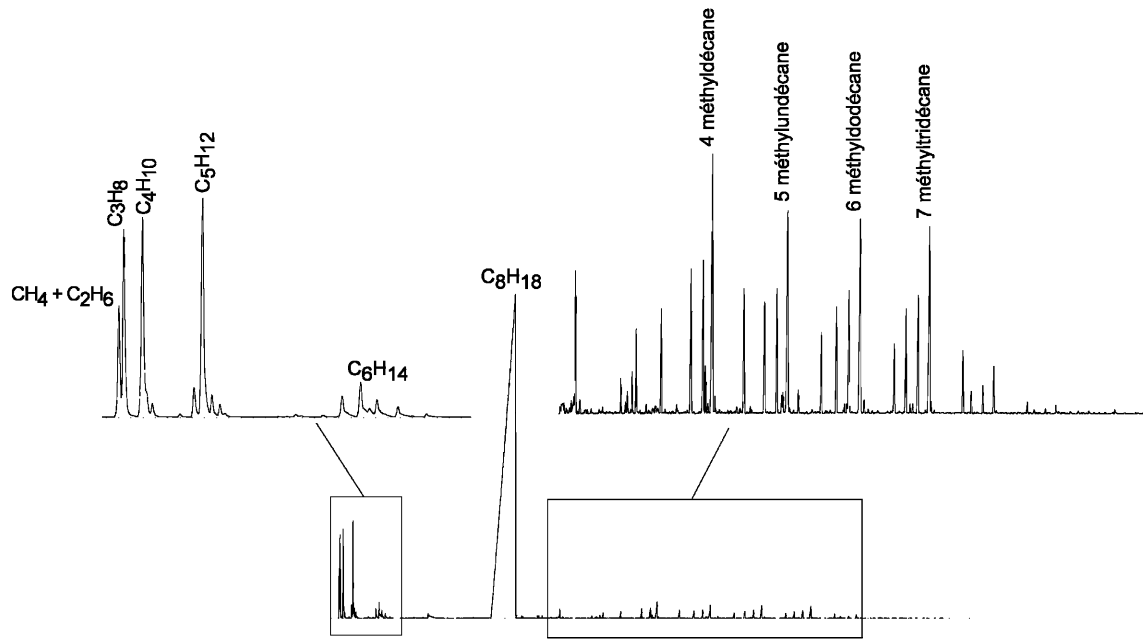


figure 3.6 : Chromatogramme des produits de pyrolyse du nC_8 à 350°C , 700 bar pendant 120 h (HP 5890 - colonne capillaire : DB5 *J&W Scientific*).

3.2.4. Influence de la pression et de la température sur la conversion

La conversion a été calculée par différence entre la quantité d'octane présent initialement et la quantité d'octane restant dans le mélange au temps t .

La figure 3.7 montre l'évolution des conversions obtenues dans les différentes conditions expérimentales de pyrolyse du n -octane.

Conformément à ce que nous attendions, on constate que la conversion de l'octane augmente avec la température.

Par contre il est intéressant de noter qu'à 330°C et 350°C , cette même conversion diminue avec l'augmentation de pression, alors qu'à 450°C , c'est le phénomène inverse qui est observé.

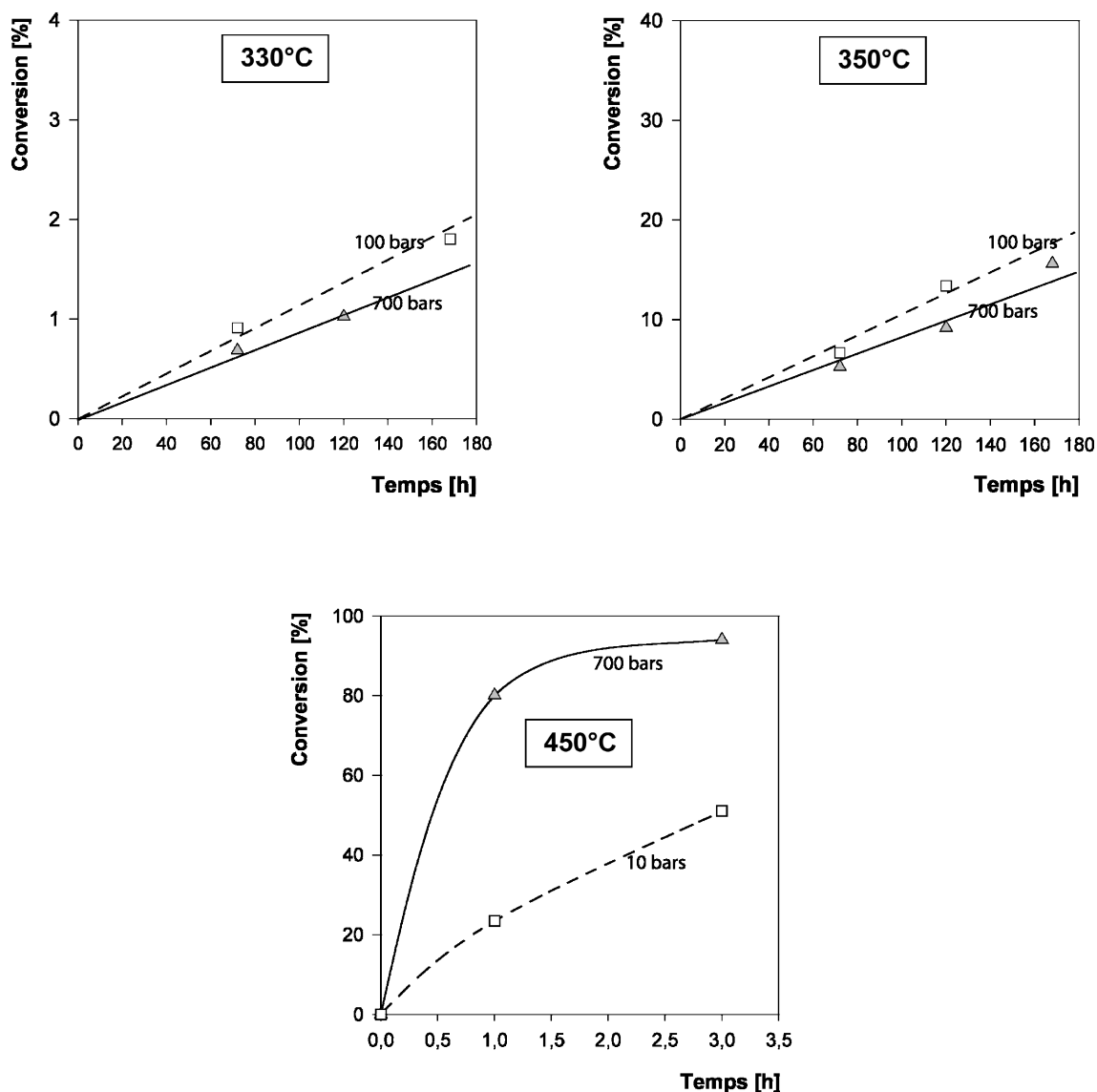


figure 3.7 : Evolution de la conversion expérimentale de l'octane avec la température et la pression.

3.2.5. Influence de la pression et de la température sur la distribution des espèces

Dans nos conditions expérimentales (330°C–450°C), la température a une influence modérée sur la distribution des espèces. Les différents produits de réaction et leur proportion sont, peu ou prou, identiques.

Par contre l'effet de la pression sur cette distribution est beaucoup plus important, en particulier sur le rapport [alcane-moins]/[alcane-plus]. Lorsque l'on passe de ce que l'on définit comme haute pression (100-700 bar) à des pressions plus

basses (10 bar), à 450°C (c'est le cas également à 350°C et 330°C), le rapport [alcane-moins]/[alcane-plus] diminue fortement (voir figure 3.8) : à 700 bar, ce rapport est de l'ordre de 5 et passe à 100 à 10 bar. Ceci est très probablement lié aux réactions d'addition à l'origine de la formation des alcanes-plus, dont l'importance décroît lorsque la pression baisse.

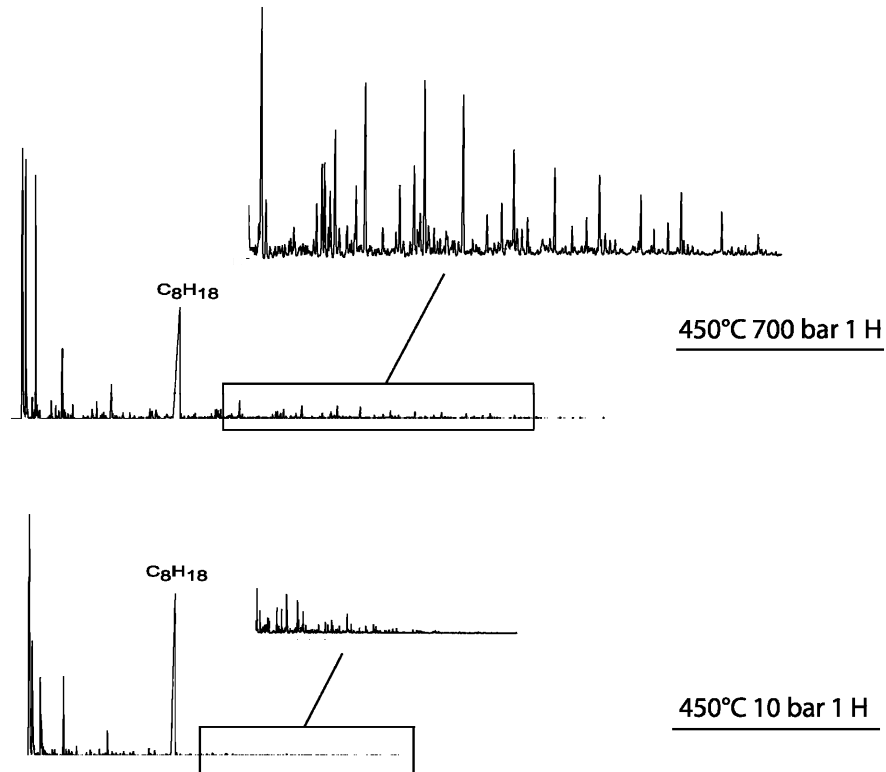


figure 3.8 : Influence de la pression sur la formation des alcanes-plus (les alcanes-plus à 700 bar et 10 bar, sont représentés à la même échelle).

3.3. Validation du mécanisme

Nous présentons ici les résultats de la confrontation du mécanisme de la pyrolyse de l'octane avec nos résultats expérimentaux. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel SENKIN de Chemkin II (*Kee et al.*, 1989).

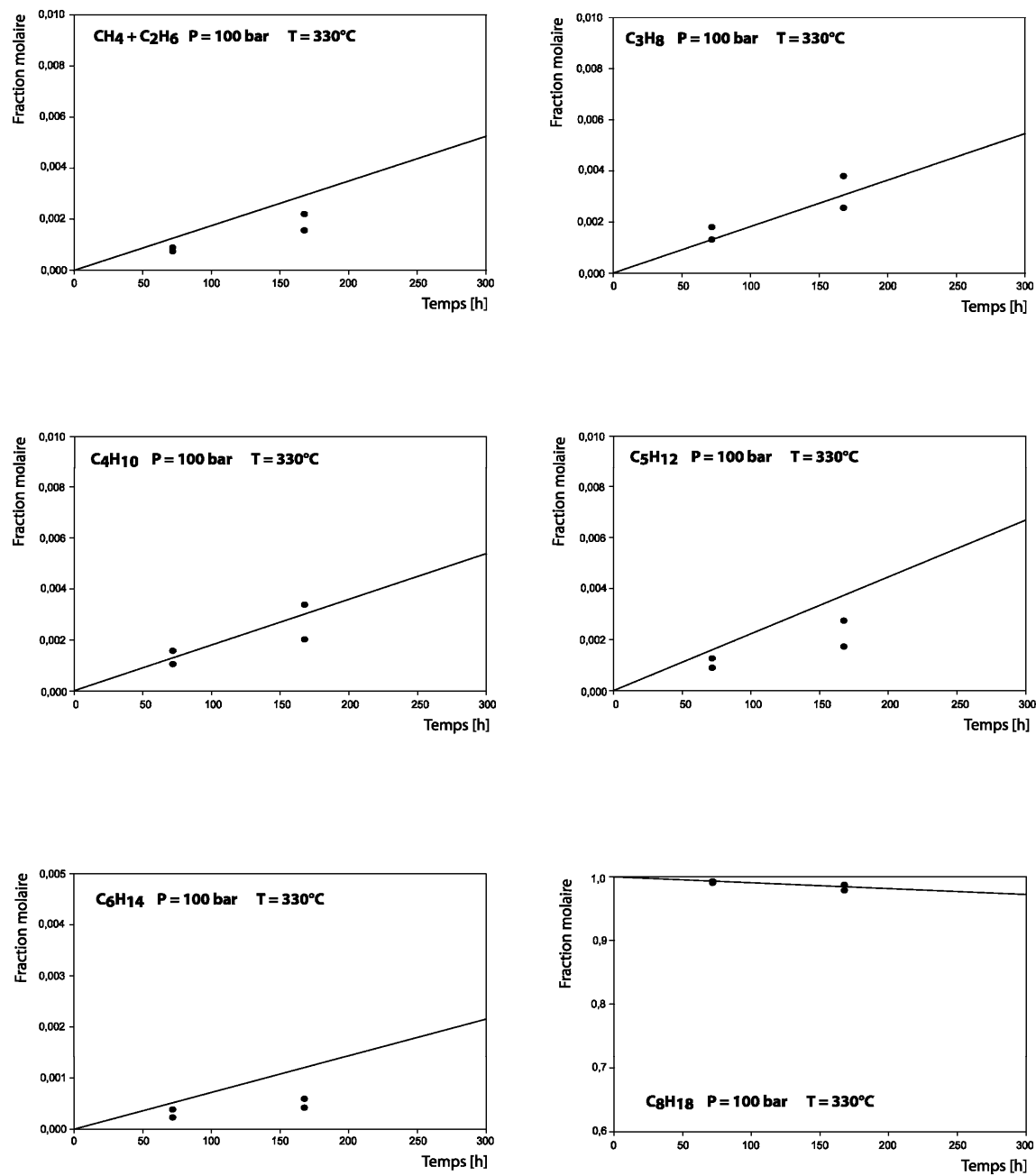


figure 3.9 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et de formation des principaux produits de pyrolyse de l'octane (T = 330°C, P = 100 bar).

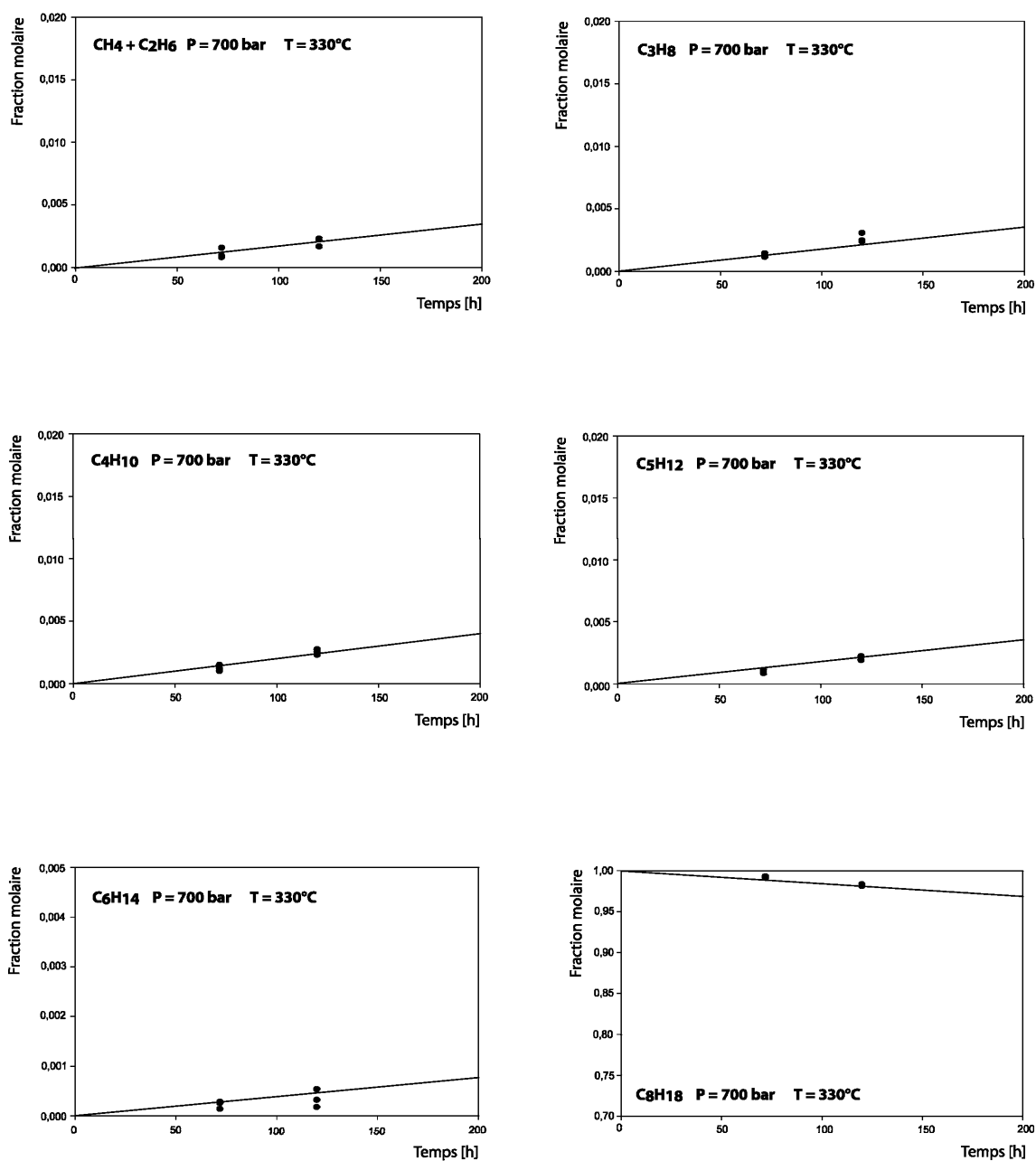


figure 3.10 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et de formation des principaux produits de pyrolyse de l'octane (T = 330°C, P = 700 bar).

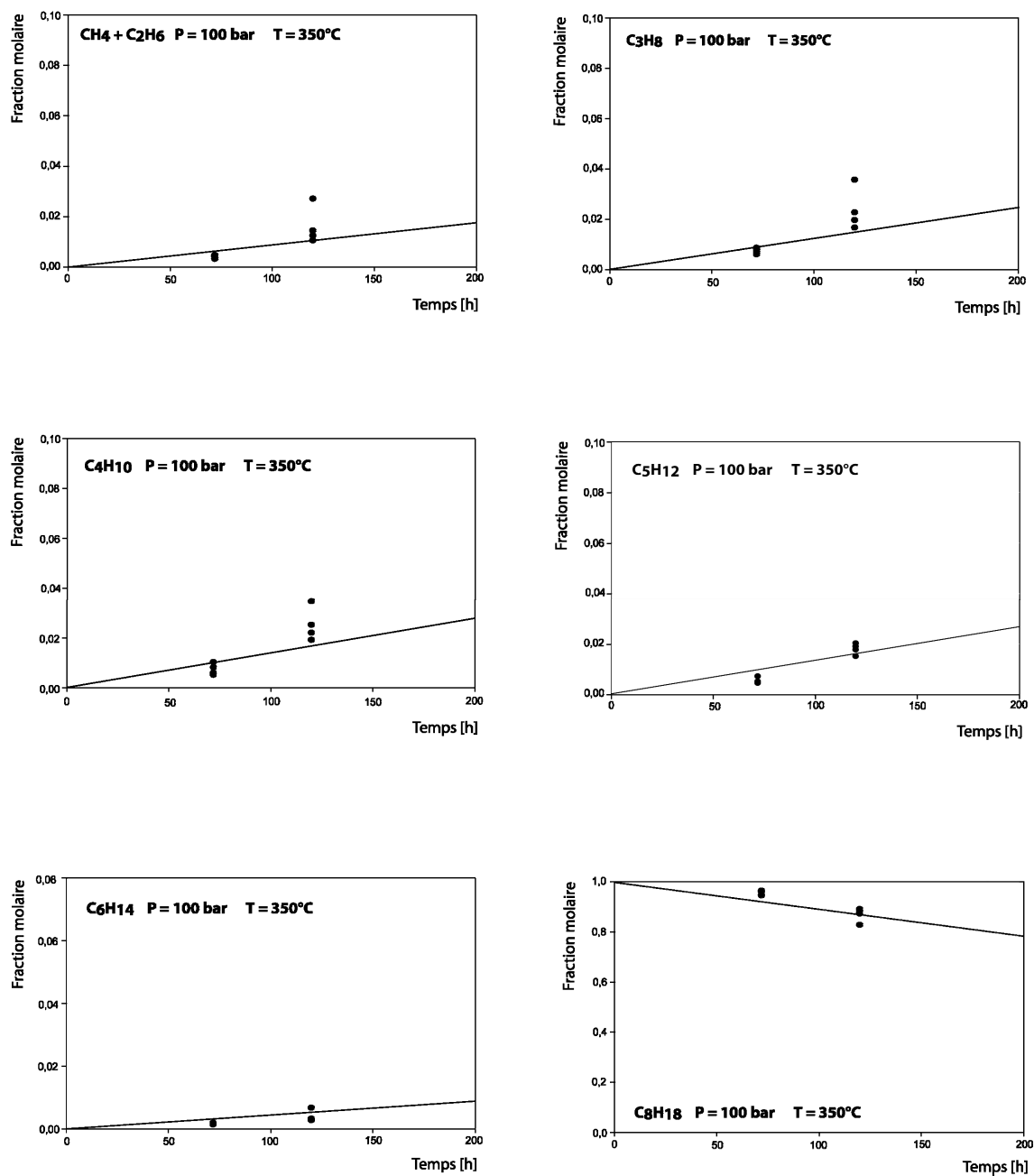


figure 3.11 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et de formation des principaux produits de pyrolyse de l'octane ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 100\text{ bar}$).

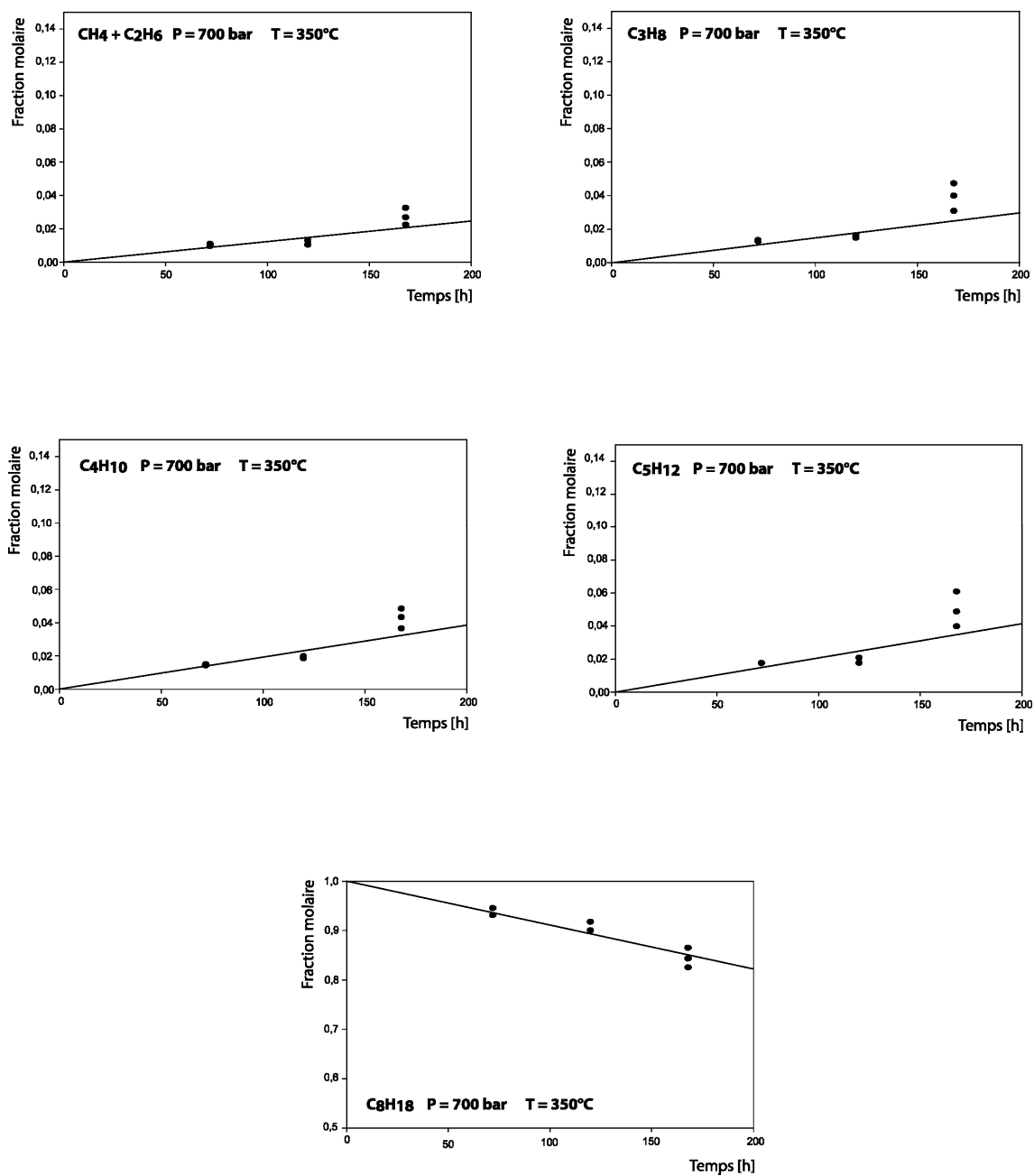


figure 3.12 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et de formation des principaux produits de pyrolyse de l'octane (T = 350°C, P= 700 bar).

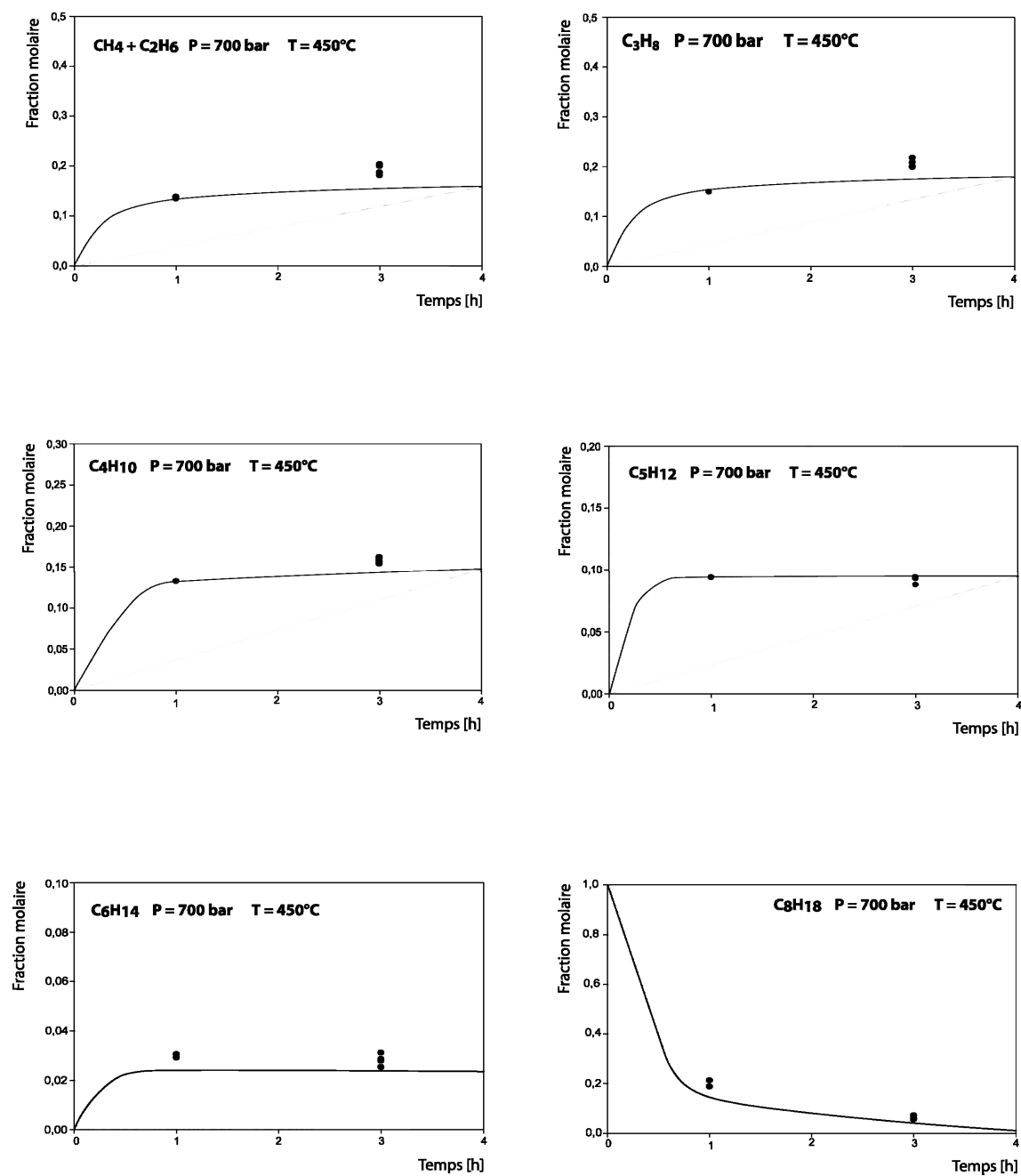


figure 3.13 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et de formation des principaux produits de pyrolyse de l'octane (T = 450°C, P = 700 bar).

Les valeurs des fractions molaires de consommation du *n*-octane et de formation des principaux produits de la réaction ($\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6$, C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14}) dans les différentes conditions de température et de pression, obtenues par simulation et au cours de l'étude expérimentale (voir Annexe 3), ont été confrontées (figures 3.9 à 3.13). Globalement l'accord entre simulation et expérience est satisfaisant et ce pour une large gamme de température et de pression (entre 330°C et 450°C et entre 100 bar et 700 bar).

Notre modèle rend bien compte des résultats expérimentaux dans les conditions expérimentales retenues.

3.4. Analyse cinétique

Avant de passer à l'analyse cinétique de la pyrolyse de l'octane proprement dite, il est bon de rappeler quelques principes de cinétique chimique.

3.4.1. Rappels de cinétique chimique

3.4.1.1. Approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)

Il s'agit d'une approximation utilisée pour l'étude de systèmes complexes faisant intervenir un ou plusieurs intermédiaires très réactifs. Ces intermédiaires étant consommés par des réactions rapides, ils ne peuvent pas s'accumuler. Après une phase initiale de courte durée dite phase d'induction (ou période d'induction), ils atteignent une concentration qui reste faible et quasiment constante. On parle d'état quasi-stationnaire (*Bodenstein*, 1924).

L'approximation consiste à considérer que cet état se maintient pendant la majeure partie de la réaction. On peut alors exprimer la concentration des intermédiaires dans l'état quasi-stationnaire en posant que pour chacun d'entre eux, leur vitesse de formation est égale à leur vitesse de consommation.

Vitesse de formation = Vitesse de consommation

De même, il est possible d'appliquer une AEQS globale : il apparaît autant de radicaux (toutes espèces confondues) par l'amorçage qu'il en disparaît par la terminaison, les autres processus ne faisant que transformer un radical en un autre, sans changer le nombre total de radicaux (en l'absence de processus de branchement).

AEQS globale : **Vitesse d'amorçage = Vitesse de terminaison**

3.4.1.2. Notion de longueur de chaîne

Lorsque l'on se trouve en présence d'une réaction en chaîne, il est intéressant de déterminer la longueur de chaîne. La longueur de chaîne λ représente le nombre de fois que tourne, statistiquement, la propagation (étape (2) + étape (3) du mécanisme cinétique au § 3.1.2.1) lorsque le processus d'amorçage se produit une fois.

L'expression de λ s'obtient en faisant le rapport de la vitesse de propagation sur la vitesse de formation des radicaux par l'amorçage :

$$\lambda = \frac{\text{Vitesse de propagation}}{\text{Vitesse d'amorçage}} \quad (\text{éq. 3.1})$$

3 cas limites se présentent alors :

- 1) $\lambda \gg 1$, la longueur de chaîne est grande et la cinétique globale et la distribution des produits sont contrôlées par la propagation.
- 2) pour $3 < \lambda < 10$, la longueur de chaîne est faible et les amorçages ont une importance comparable aux propagations.
- 3) $\lambda < 3$, on considère qu'il n'y a plus de chaînes. La réaction tend vers une réaction par stade où la vitesse de la réaction est imposée par l'amorçage.

3.4.2. Caractéristiques cinétiques de la pyrolyse de l'octane dans nos conditions expérimentales

En fonction des conditions expérimentales (température, pression...), la pyrolyse de μH évolue vers différents cas limites : chaînes longues ou courtes, radical $\mu\cdot$ ou $\beta\cdot$ prépondérant, ce qui conduit à des lois de vitesse et des stœchiométries de réaction différentes.

3.4.2.1. Evolution de la longueur de chaîne

Pour des températures variant entre 300°C et 600°C et des pressions supérieures à 10 bar, *Bounaceur* (*Bounaceur*, 2001) a montré que la cinétique globale de pyrolyse des hydrocarbures était contrôlée par la propagation (étapes (2) et (3) du mécanisme radicalaire de pyrolyse d'un alcane). Ceci revient à dire que la réaction est **en chaîne longue**. Ce fait est confirmé par la figure 3.14 qui montre l'évolution de la longueur de chaîne λ , déterminée par simulation, avec la pression et la température.

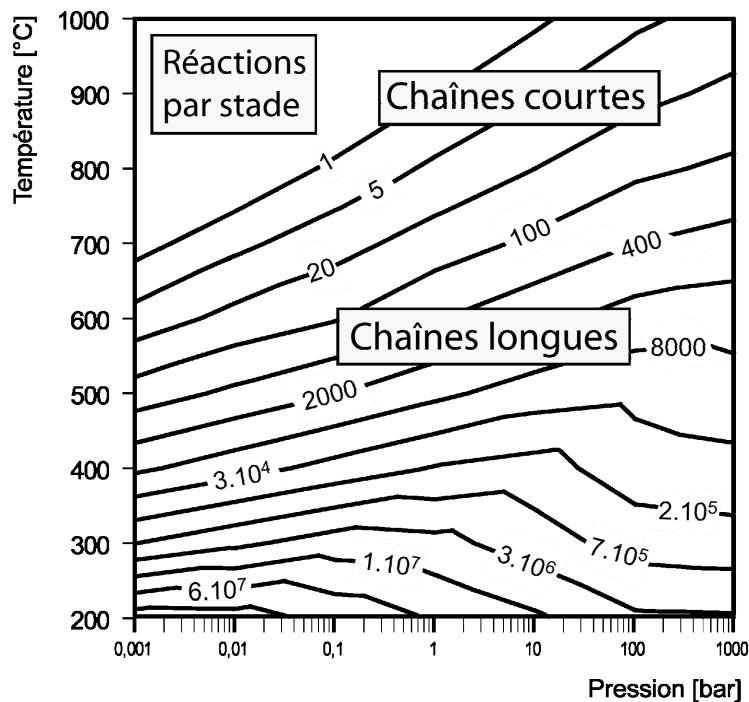


figure 3.14 : Evolution de la longueur de chaîne λ en fonction de la température et de la pression.

La figure 3.14 montre :

- à pression donnée, la longueur de chaîne λ diminue lorsque la température augmente,
- à température donnée, 2 cas de figure se présentent :
 1. pour $T > 600^\circ\text{C}$, quand la pression augmente, la longueur de chaîne λ augmente,
 2. pour $T < 600^\circ\text{C}$, quand la pression augmente, la longueur de chaîne λ augmente dans la gamme des basses pressions puis diminue par la suite.

3.4.2.2. Evolution du rapport $\frac{[\mu]}{[\beta]}$

Ce rapport est déterminant pour comprendre la cinétique de pyrolyse d'un alcane car c'est lui qui va préciser :

- la nature du processus de terminaison ($\mu\mu$, $\mu\beta$, ou $\beta\beta$)
- laquelle des 2 étapes de propagation ((2) ou (3)) est la plus difficile et limite la vitesse de propagation
- l'ordre initial et la vitesse de décomposition de l'octane.

Dans l'hypothèse d'une réaction en chaîne longue, on a une quasi-égalité des vitesses des processus (2) et (3).

$$r_2 \approx r_3$$

$$\text{soit : } k_2 [\mu\bullet] = k_3 [\beta\bullet] [\mu\text{H}]$$

$$\frac{[\mu\bullet]}{[\beta\bullet]} = \frac{k_3 [\mu\text{H}]}{k_2} = \frac{A_3 \exp\left(\frac{-10.10^3}{RT}\right) [\mu\text{H}]}{A_2 \exp\left(\frac{-30.10^3}{RT}\right)} \quad (\text{éq. 3.2})$$

La valeur moyenne de l'énergie d'activation des processus de décomposition (type 2) est de l'ordre de 30 kcal.mol⁻¹ et celle des métathèses (type 3) est de 10 kcal.mol⁻¹. En développant les formes d'Arrhenius des deux constantes de vitesse, on aboutit à l'équation 3.2.

L'énergie d'activation du rapport $\frac{[\mu]}{[\beta]}$ est négative ($E = -20$ kcal.mol⁻¹). Cela implique alors, pour une concentration $[\mu H]$ fixée :

- qu'à basse température, on ait : $[\mu\bullet] \gg [\beta\bullet]$, des terminaisons majoritairement de type $\mu\mu$ et la vitesse de la chaîne imposée par le processus (2).
- qu'à haute température, on ait : $[\beta\bullet] \gg [\mu\bullet]$, des terminaisons majoritairement de type $\beta\beta$ et la vitesse de la chaîne imposée par le processus (3).

De plus, à haute pression, la concentration en μH est forte. La relation 3.2 montre que l'augmentation de pression augmente la proportion des radicaux μ par rapport aux radicaux β .

Ceci implique que d'après l'équation 3.2, dans les conditions géologiques et dans nos conditions expérimentales, à basse température et haute pression, les radicaux $\mu\bullet$ soient prépondérants par rapport aux radicaux $\beta\bullet$. La figure 3.15 le confirme, qui montre l'évolution du rapport $\frac{[\mu]}{[\beta]}$, déterminée par simulation, avec la pression et la température.

On en déduit alors que la vitesse de la réaction est imposée par le processus (2), le plus difficile, et que les terminaisons sont exclusivement du type $\mu\mu$.

La figure 3.15 montre :

- à pression donnée, le rapport $\frac{[\mu]}{[\beta]}$ diminue lorsque la température augmente,
- à température donnée, le rapport $\frac{[\mu]}{[\beta]}$ augmente lorsque la pression augmente.

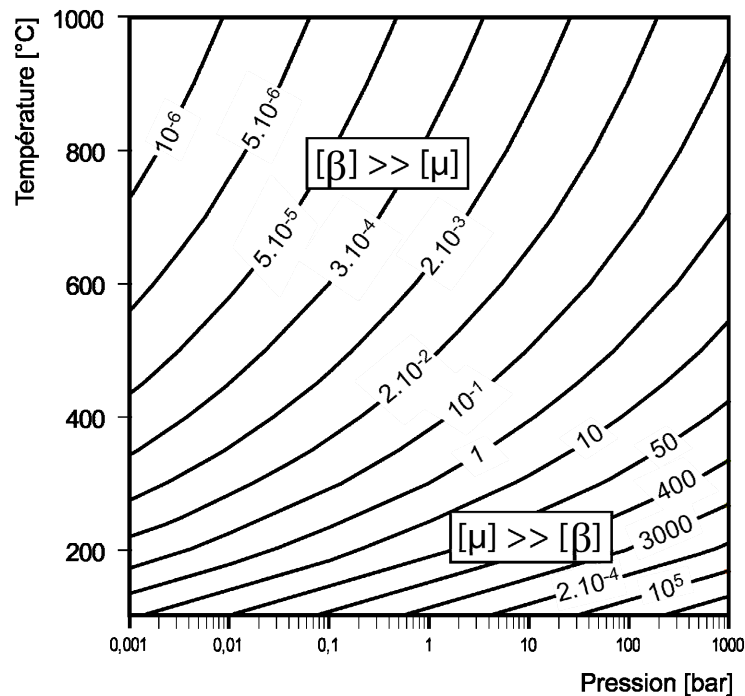


figure 3.15 : Evolution du rapport $\frac{[\mu]}{[\beta]}$ en fonction de la température et de la pression.

3.4.2.3. Conclusion

Pour résumer, dans nos conditions expérimentales de basse température et haute pression (BT, HP) qui correspondent aussi aux conditions géologiques, la réaction de pyrolyse d'un hydrocarbure possède les caractéristiques suivantes :

- la réaction est en chaîne longue : la composition des produits de réaction est contrôlée par les processus de propagation,
- la vitesse de la réaction est imposée par le processus (2), le plus difficile des deux types de processus de propagation,
- l'espèce radicalaire prépondérante est μ ,
- les terminaisons sont de type $\mu\mu$.

3.4.3. Analyse cinétique de la pyrolyse de l'octane

3.4.3.1. Influence de la température sur la pyrolyse de l'octane

- Influence de la température sur la conversion de l'octane.

L'augmentation de température a pour effet d'augmenter les valeurs des constantes de vitesse suivant la loi exponentielle d'Arrhenius ; d'où une augmentation de la conversion de l'octane avec l'augmentation de la température.

- Influence de la température sur la distribution des espèces.

Entre 330°C et 450°C, dans nos conditions de température expérimentales, ce sont les réactions d'amorçage qui montrent la plus grande sensibilité à la température (voir figure 3.16). Dans cette gamme de température, les constantes des réactions de métathèse, de décomposition et d'addition évoluent toutes qualitativement de la même manière. Or c'est l'importance de ces processus les uns par rapport aux autres qui influencent la distribution des espèces.

Dans cet intervalle de température, on s'attend donc à n'observer que des changements mineurs sur la distribution des espèces.

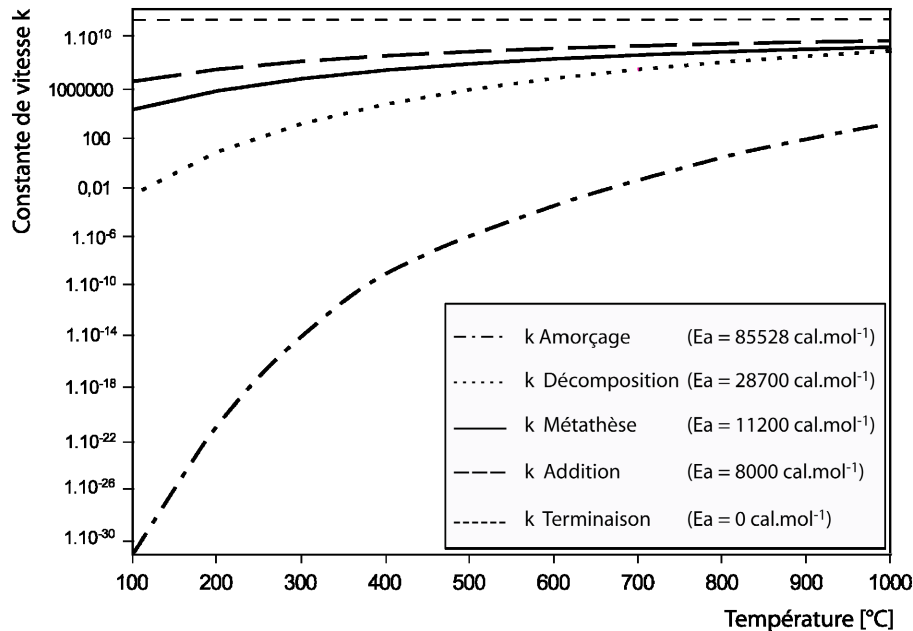


figure 3.16 : Evolution des constantes de vitesse des différents processus impliqués dans la pyrolyse de l'octane avec la température.

3.4.3.2. Influence de la pression sur la pyrolyse de l'octane

La pression est susceptible d'influencer la pyrolyse de l'octane de différentes manières.

- (1) Elle augmente tout d'abord la viscosité du milieu, empêchant ou retardant la migration des espèces réactives (molécules ou radicaux) les unes vers les autres. On parle alors d'**effet de gel** (*Hamann, 1957 ; Scacchi et al., 1996*). Mais différents auteurs (*Troe, 1986 ; Domine, 1989*) ont montré qu'à nos pressions et températures de travail, la viscosité restait trop faible pour que la réaction devienne contrôlée par les phénomènes de diffusion.
- (2) La pression a également pour effet de modifier les constantes de vitesse de chacun des processus élémentaires suivant la relation :

$$\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P} \right)_T = \frac{-\Delta V^\ddagger}{RT} \quad \text{(éq. 3.3)}$$

ΔV^\ddagger représente le volume d'activation, c'est-à-dire la variation de volume lors de la formation du complexe activé à partir du ou des réactifs. ΔV^\ddagger est négatif pour les réactions bimoléculaires (recombinaisons, additions, et métathèses) et les constantes cinétiques de ces réactions augmentent avec la pression. ΔV^\ddagger est positif pour les réactions unimoléculaires (amorçages, décompositions) et les constantes cinétiques de ces réactions diminuent avec la pression.

- (3) La vitesse de chacun des processus élémentaires dépend de la concentration des réactifs et cette concentration dépend elle-même de la pression (voir figure 3.17).

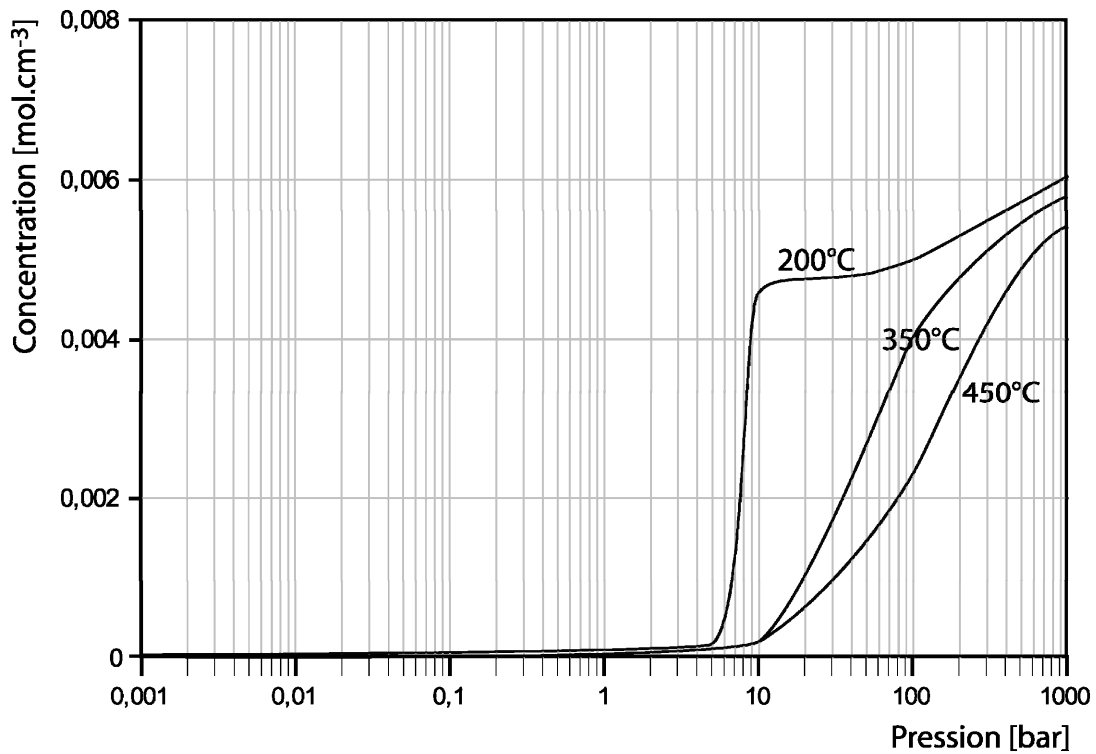


figure 3.17 : Evolution de la concentration de l'octane avec la pression à différentes températures, calculée à partir de l'équation d'état de Peng-Robinson (*Peng et Robinson, 1976*).

Au gré de l'évolution de la pression, l'importance relative des processus élémentaires les uns par rapport aux autres va se trouver modifiée. Certaines voies réactionnelles vont prendre de l'importance alors que d'autres vont devenir négligeables.

Pour illustrer ce propos, nous avons tracé l'évolution de la vitesse d'une réaction unimoléculaire (de constante k_2 égale à la décomposition d'un radical alkyle) et d'une réaction bimoléculaire (de constante k_3 égale à la métathèse d'un radical alkyle sur un alcane) en fonction de la pression (voir figure 3.18). A basse pression, la réaction bimoléculaire est très défavorisée par rapport à la réaction unimoléculaire. Mais à mesure que l'on va monter en pression, elle va prendre progressivement de l'importance.

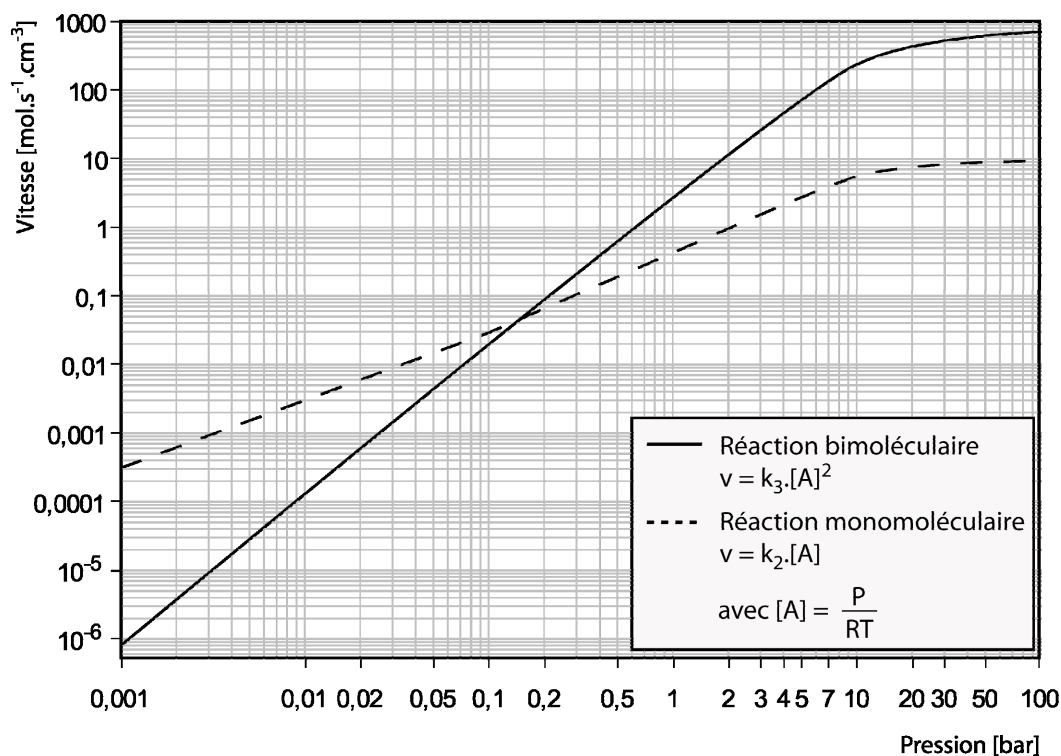


figure 3.18 : Comparaison de l'évolution des vitesses d'une réaction unimoléculaire et d'une réaction bimoléculaire avec la pression à 350°C (calculs effectués à partir de la loi des gaz parfaits)

Dans notre modélisation de la pyrolyse de l'octane, nous n'avons pas eu besoin de modifier nos paramètres cinétiques pour tenir compte du phénomène d'effet de gel (1) ou de l'évolution des constantes cinétiques avec la pression suivant la théorie du complexe activé (2). L'influence de la pression est donc liée à la seule modification des concentrations des différents réactifs (3).

Influence de la pression sur la conversion de l'octane.

Il est possible de mettre en évidence l'influence de la pression sur la conversion de l'octane en effectuant des simulations à différentes pressions mais en conservant un même temps de séjour et une même température (voir figure 3.19).

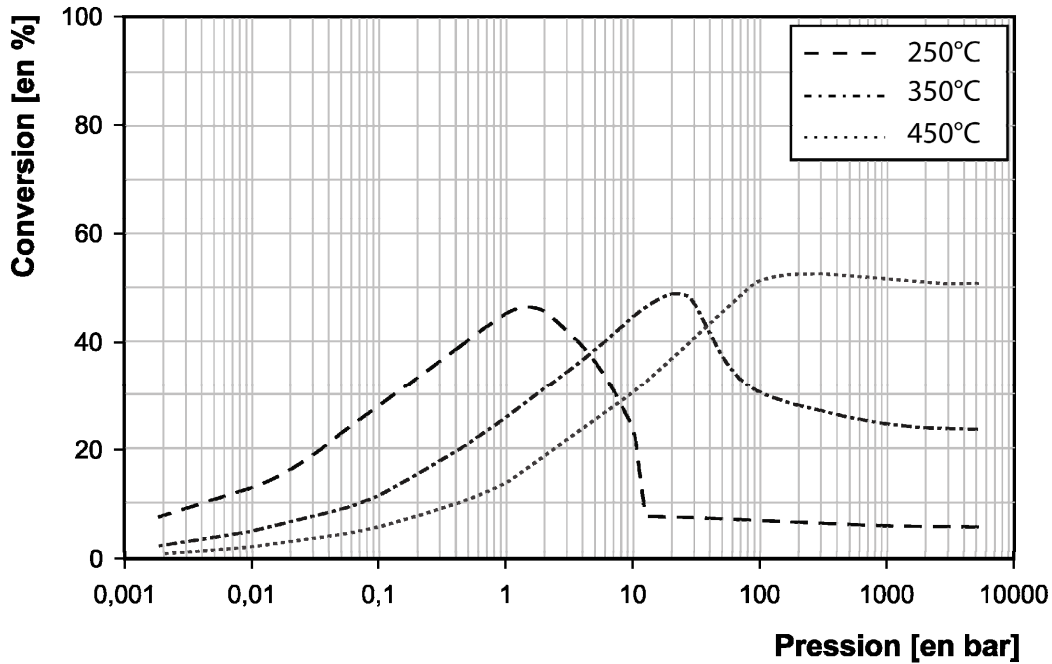


figure 3.19 : Modélisation de l'évolution de la conversion de l'octane avec la pression pour différentes températures.

Cette figure appelle quelques commentaires :

- Quelle que soit la température, l'évolution de la conversion présente un même profil : la conversion augmente progressivement avec la pression pour atteindre un maximum puis diminue. Plus on augmente la température plus ce maximum se déplace vers les hautes pressions (1 bar à 250°C, 20 bar à 350°C et 100 bar à 450°C).
- Dans la gamme des hautes pressions, l'augmentation de pression a pour effet d'inhiber la pyrolyse de l'octane et cette inhibition est d'autant plus marquée que l'on se trouve à basse température.

Les résultats de ces simulations sont tout à fait compatibles avec nos résultats expérimentaux. Ceux-ci montraient qu'à 330°C et 350°C, la conversion de l'octane diminuait avec l'augmentation de pression (lorsqu'on passait de 100 bar à 700 bar), alors qu'à 450°C, c'est le phénomène inverse qui était observé (on passait de 10 bar à 700 bar).

Cette influence de la pression sur la conversion des alcanes saturés a été également observée par de nombreux auteurs. *Fabuss et al. (1972)* ont compilé les résultats de nombreuses études concernant l'effet de la pression sur le craquage des

paraffines dans une gamme de pression de 1 à 1000 bar et pour différentes températures (voir figure 3.20). En déterminant le rapport de la constante cinétique de pyrolyse d'un alcane donné à différentes pressions sur cette même constante à pression atmosphérique, ils ont montré que la pression accélère la pyrolyse dans une gamme de 10 à 200 bar pour atteindre un maximum vers 400 bar, puis inhibe la pyrolyse, la vitesse décroissant entre 400 à 1000 bar.

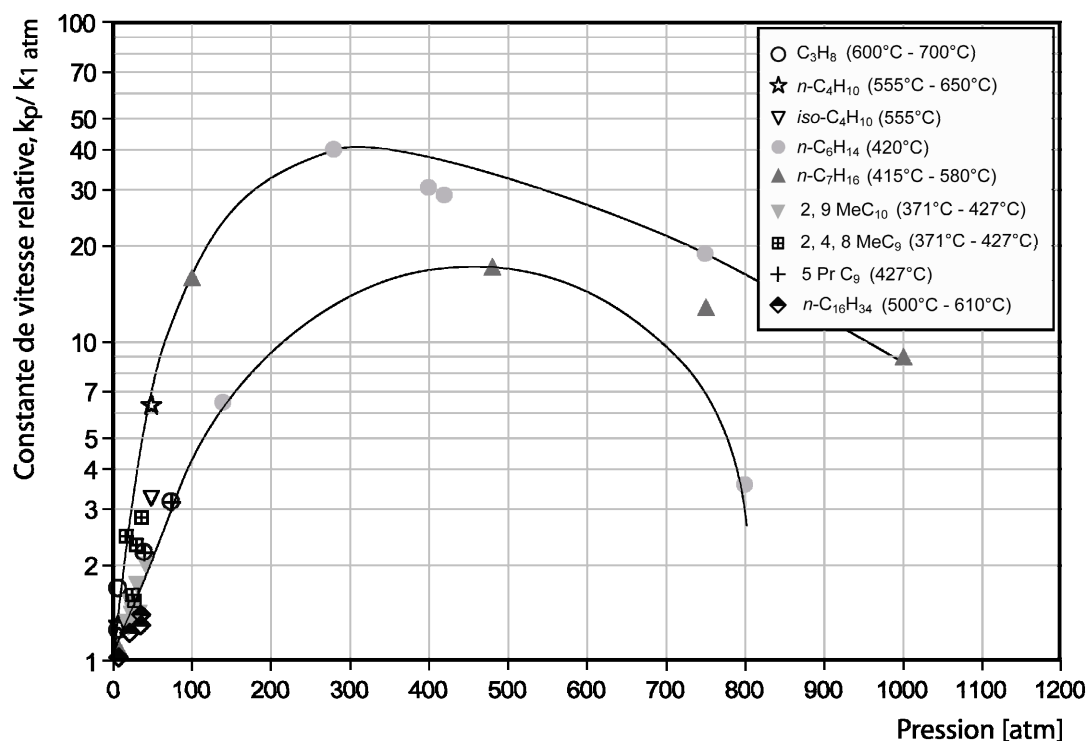


figure 3.20 : Influence de la pression sur la vitesse de pyrolyse de paraffines (d'après *Fabuss et al.* 1964).

Nous avons tenté de représenter, sur ce même type de figure les résultats de simulations pour vérifier la validité de notre modèle. Pour cela nous avons simulé une pyrolyse d'octane à 450°C et nous l'avons comparée aux points expérimentaux de la pyrolyse du $n-C_7H_{16}$ à 420°C (expériences réalisées par *Gonikberg et al.*, 1953) sur la courbe de *Fabuss et al.* Même si les composés étudiés et les températures diffèrent quelque peu, les résultats s'avèrent relativement proches (voir figure 3.21).

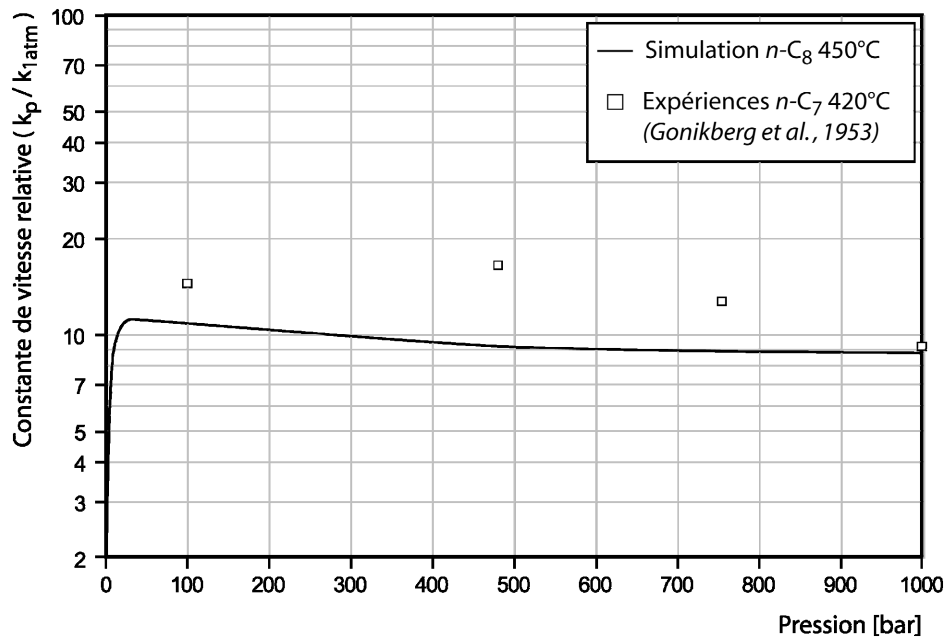


figure 3.21 : Comparaison de nos simulations de pyrolyse du n -octane à 450°C et d'expériences de pyrolyse du n -heptane à 420°C.

Yu et al. (1997) ont tiré les mêmes conclusions quant à l'influence de la pression sur la pyrolyse des n -alcanes. En pyrolysant du $n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$ et du $n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$ à des températures de l'ordre de 400°C, ils ont observé que la conversion de ces composés augmentait puis diminuait avec l'augmentation de pression (voir figure 3.22).

De même *Behar et al.* (1996) ont trouvé que la vitesse de dégradation du $n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$ évolue en fonction de la pression de la même manière que celle décrite par *Fabuss et al.* : elle augmente entre 120 et 400 bar pour diminuer entre 400 et 800 bar.

Dominé F. (1989, 1990, 1991, 1992) a également étudié l'effet de la pression sur le craquage du n -hexane dans une gamme de température de 290°C à 365°C et une large gamme de pression, de 210 à 15600 bar. Il a montré que les hautes pressions ralentissent la pyrolyse du n -hexane et cet effet est d'autant plus marqué que la température est plus basse. Ceci corrobore nos observations.

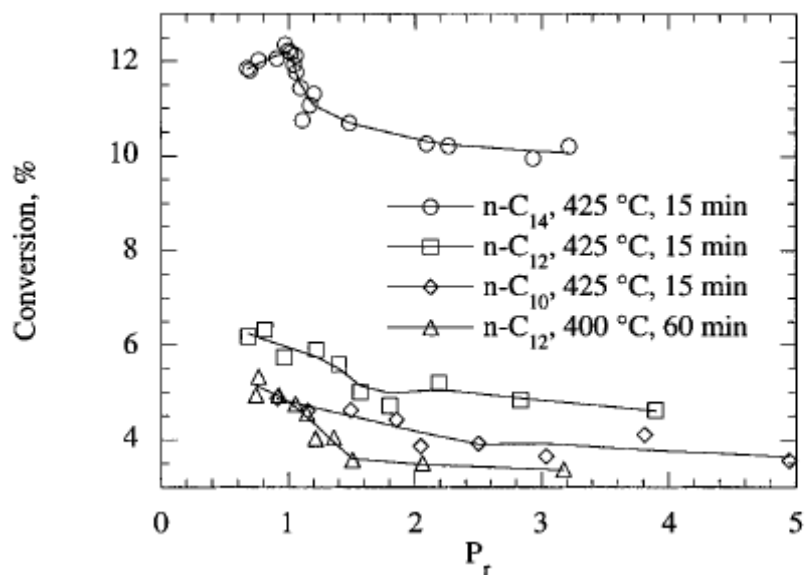
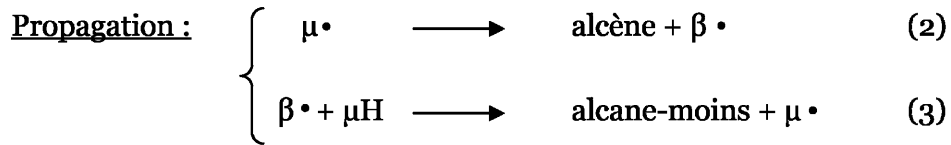
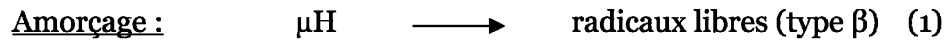


figure 3.22 : Evolution de la conversion en fonction de la pression réduite P_r , avec $P_r = \frac{P}{P_c}$ et P_c pression critique (pour les composés utilisés P_c varie entre 10 et 20 bar) (d'après *Yu et al.*, 1997).

Il est possible de mettre en équation l'évolution de la conversion de l'octane avec la pression en ne prenant en compte que le mécanisme primaire de pyrolyse et en tenant compte des caractéristiques de cette pyrolyse dans nos conditions de basse température, haute pression (longueur de chaîne importante).

Rappelons tout d'abord le mécanisme radicalaire primaire de pyrolyse d'un alcane μH :



On a alors (en réacteur fermé à volume constant) :

$$\frac{d[\text{C8}]}{dt} = -k_1[\text{C8}] - k_3[\text{C8}][\beta \cdot]$$

Et si l'on néglige la vitesse d'amorçage devant la vitesse de propagation :

$$\frac{d[\text{C8}]}{dt} = -k_3[\text{C8}][\beta \cdot] \quad (1)$$

En raison des chaînes longues :

$$k_2[\mu \cdot] = k_3[\text{C8}][\beta \cdot] \quad (2)$$

Deux cas de figures se présentent alors, qui vont influencer la conversion de l'octane : suivant les conditions de pression, soit on se situe dans le domaine des terminaisons en $\mu\mu$ soit dans le domaine des terminaisons en $\beta\beta$. Il convient d'étudier ces 2 configurations.

Terminaisons en $\mu\mu$

- D'après (1) et (2), on a :

$$\frac{d[C8]}{dt} = -k_2 \cdot [\mu \cdot] , \text{ noté (3)}$$

- Hypothèse des terminaisons en $\mu\mu$:

$$k_1 \cdot [C8] = k_t \cdot [\mu \cdot]^2$$

$$\text{d'où } [\mu \cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]^{\frac{1}{2}} , \text{ noté (4)}$$

- D'après (3) et (4), on a alors :

$$\frac{d[C8]}{dt} = -k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]^{\frac{1}{2}} , \text{ noté (5)}$$

- Si on note X le taux de conversion en C_8 :

$$X = 1 - \frac{[C8]_t}{[C8]_0} , [C8]_t = [C8]_0 \cdot (1 - X) \text{ et}$$

$$\frac{d[C8]}{dt} = -[C8]_0 \cdot \frac{dX}{dt}$$

- En remplaçant dans (5) :

$$-[C8]_0 \cdot \frac{dX}{dt} = -k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]_0^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - X)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{d'où : } (1 - X)^{\frac{1}{2}} \cdot dX = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]_0^{\frac{1}{2}} \cdot dt$$

$$\text{et } \left[-2(1 - X)^{\frac{1}{2}} \right]_0^X = \left[k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]_0^{\frac{1}{2}} \cdot t \right]_0^t$$

- Par intégration, sachant qu'à $t = 0$, $X = 0$, on obtient l'évolution du taux de conversion en C_8 en fonction de la pression :

$$X = 1 - \left(-\frac{1}{2} \cdot k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]_0^{\frac{1}{2}} \cdot t + 1 \right)^2$$

Terminaisons en $\beta\beta$

- Hypothèse des terminaisons en $\beta\beta$:

$$k_1 \cdot [C8] = k_t \cdot [\beta \cdot]^2$$

$$\text{d'où } [\beta \cdot] = \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]^{\frac{1}{2}} , \text{ noté (4')}$$

- D'après (1) et (4'), on a alors :

$$\frac{d[C8]}{dt} = -k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]^{\frac{3}{2}} , \text{ noté (5')}$$

- Si on note X le taux de conversion en C_8 :

$$X = 1 - \frac{[C8]_t}{[C8]_0} , [C8]_t = [C8]_0 \cdot (1 - X) \text{ et}$$

$$\frac{d[C8]}{dt} = -[C8]_0 \cdot \frac{dX}{dt}$$

- En remplaçant dans (5') :

$$-[C8]_0 \cdot \frac{dX}{dt} = -k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]_0^{\frac{3}{2}} \cdot (1 - X)^{\frac{3}{2}}$$

$$\text{d'où : } (1 - X)^{-\frac{3}{2}} \cdot dX = k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]_0^{\frac{1}{2}} \cdot dt$$

$$\text{et } \left[2(1 - X)^{-\frac{1}{2}} \right]_0^X = \left[k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]_0^{\frac{1}{2}} \cdot t \right]_0^t$$

- Par intégration, sachant qu'à $t = 0$, $X = 0$, on obtient l'évolution du taux de conversion en C_8 en fonction de la pression :

$$X = 1 - \frac{1}{\left(\frac{1}{2} \cdot k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_1}{k_t}} \cdot [C8]_0^{\frac{1}{2}} \cdot t + 1 \right)^2}$$

Il est alors possible de tracer l'évolution de la conversion de l'octane en fonction de la pression pour chacun des 2 types de terminaison à une température donnée, dans notre exemple 350°C (voir figure 3.23-A). La figure 3.23-B indique quels types de terminaison prédominent en fonction de la pression et donc laquelle des 2 courbes précédemment tracées prendre en compte en fonction de la pression. A basse pression ($P < 0.5$ bar), on ne considère que les terminaisons en $\beta\beta$. Pour des pressions supérieures à 40 bar, ce sont les terminaisons en $\mu\mu$ qui prédominent.

Si on compare l'évolution de la conversion de l'octane donnée par le modèle et l'évolution de la conversion théorique, on obtient un profil comparable. Cela permet de comprendre la forme en cloche de la courbe expérimentale d'évolution de la conversion de l'octane et des alcanes : avec l'augmentation de la pression, on passe progressivement d'un régime cinétique où prédomine les espèces β et les terminaisons en $\beta\beta$ à un autre régime où ce sont les espèces μ qui prédominent avec des terminaisons en $\mu\mu$. Et il est très vraisemblable que le point où la conversion est maximale corresponde aux conditions pour lesquels $[\mu \cdot] = [\beta \cdot]$ ou du moins en est très proche.

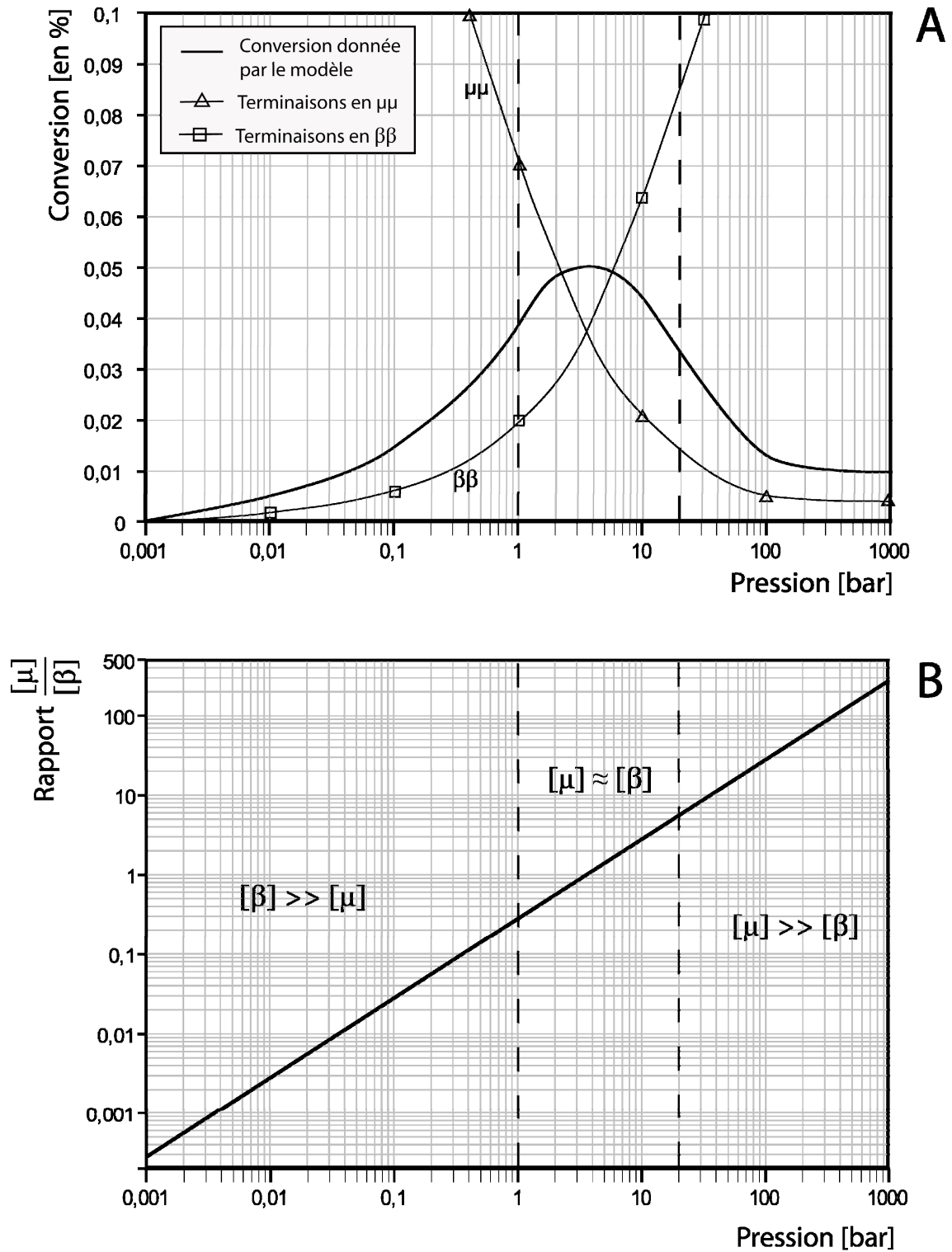


figure 3.23 : Evolution théorique de la conversion de l'octane et du rapport $\frac{[\mu]}{[\beta]}$ avec la pression à 350°C pour un temps de séjour de $2 \cdot 10^5$ s.

Influence de la pression sur la distribution des produits de pyrolyse de l'octane.

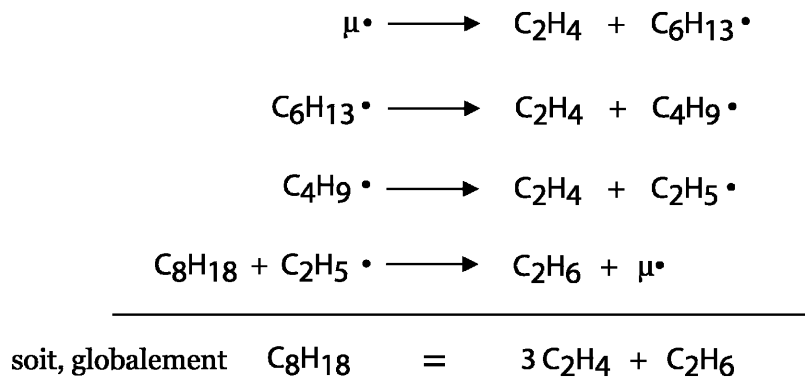
Pour mettre en évidence l'influence de la pression sur la distribution des produits de réaction, nous avons pris comme référence des pyrolyses à 450°C. Les évolutions des produits seraient très peu différentes pour d'autres températures. Les figures 3.24 et 3.25 résument l'évolution des différents produits de réaction avec la pression.

Gamme des basses pressions (0.001 bar < P < 1 bar) :

A très basse pression, *N. Razafinarivo* (2006) a montré que les réactions bimoléculaires et, en particulier, les métathèses sont très défavorisées par rapport aux réactions monomoléculaires comme les décompositions. La figure 3.15 montre que cela reste vrai jusqu'à des pressions de l'ordre de 1 bar, la concentration des radicaux $\mu\cdot$ restant supérieure à celle des radicaux $\beta\cdot$.

Dans notre modèle de pyrolyse d'un alcane, chaque radical $\mu\cdot$ apparu va se décomposer (processus 2) en un alcène et en un nouveau radical $\beta\cdot$. Ce nouveau radical $\beta\cdot$ peut alors réagir de 2 manières : il peut soit réagir par métathèse avec le réactif μH (processus 3) soit, lui aussi, subir une décomposition. Dans notre gamme de basse pression, c'est cette réaction de décomposition qui va être privilégiée.

Etudions la façon dont cela se traduit sur la distribution des espèces. Pour cela, nous allons suivre une des décompositions possibles d'un radical $\mu\cdot$:



A partir du radical $\mu\cdot$, on obtient 3 réactions successives de décomposition jusqu'à la formation du radical $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ qui ne peut plus réagir par décomposition (aux basses températures) ; il va alors réagir par métathèse. Au bilan, on obtient 3 alcènes pour un alcane-moins. En toute rigueur, il faudrait prendre en compte les différents

radicaux $\mu\cdot$ (4 radicaux $\mu\cdot$ différents) et leurs différentes voies de décomposition mais on obtiendrait toujours ce même rapport au niveau des produits de réaction.



Pressions intermédiaires (1 bar < P < 10 bar) :

A mesure que la pression va augmenter, les métathèses vont prendre peu à peu de l'importance et les décompositions être défavorisées.

On va retrouver la stœchiométrie du mécanisme primaire, c'est-à-dire : $\mu\text{H} = \text{alcènes} + \text{alcane-moins}$, avec :



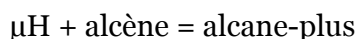
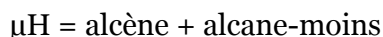
Pressions supérieures (10 bar < P < 1000 bar) :

Lorsque la pression continue à augmenter, le mécanisme secondaire va progressivement prendre de l'importance. On va alors observer l'apparition de la nouvelle stœchiométrie : $\mu\text{H} + \text{alcène} = \text{alcane-plus}$

Conduisant donc (avec la stœchiométrie primaire précédente) à :



A plus haute pression, les vitesses des processus d'addition et de décomposition vont se retrouver égales. On aura alors :



Cela donne comme bilan global : $2\mu\text{H} = \text{alcane-moins} + \text{alcane-plus}$ avec :



A très haute pression, les quantités d'alcane-moins et d'alcane-plus formées seront égales. On n'observera plus d'alcènes, ceux-ci devenant des intermédiaires réactionnels.

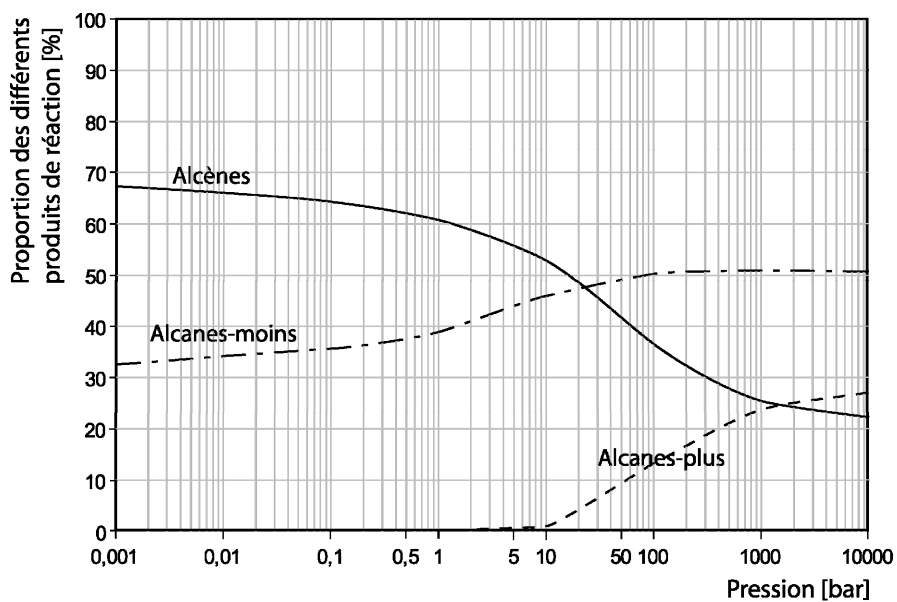


figure 3.24 : Evolution de la proportion des différents produits de réaction en fonction de la pression à 450°C pour 3% de conversion.

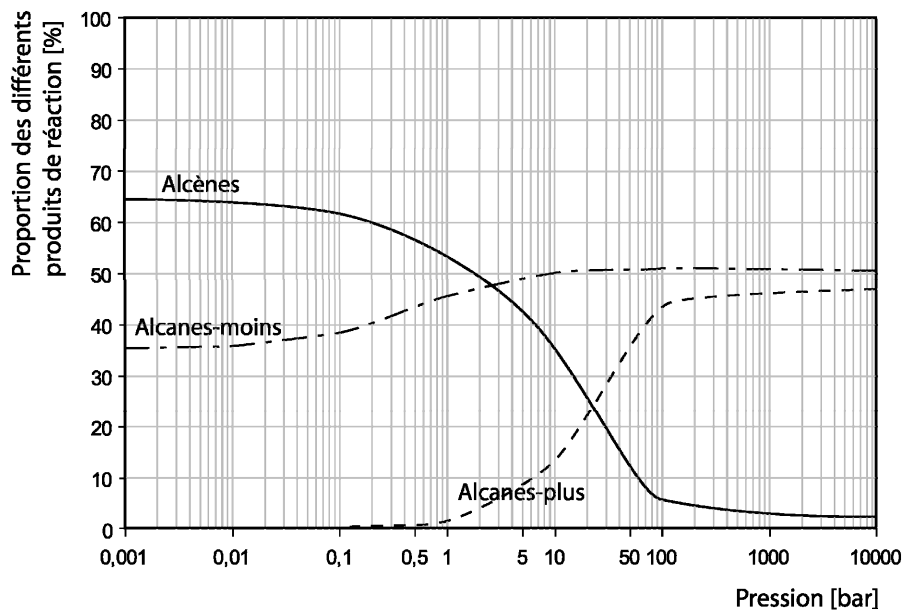


figure 3.25 : Evolution de la proportion des différents produits de réaction en fonction de la pression à 350°C pour 3% de conversion.

3.5. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons modélisé la pyrolyse du *n*-octane des basses pressions aux hautes pressions (du mbar à 1000 bar). Ceci nous a permis de préciser l'influence de la pression et de la température sur cette pyrolyse. La température a une incidence principalement sur la conversion du réactif et la pression influence la répartition des différentes classes des produits de la pyrolyse (alcane-moins, alcènes, alcane-plus).

CHAPITRE 4

PYROLYSE DU TOLUENE

Ce chapitre est consacré à l'étude expérimentale et à la modélisation de la pyrolyse du toluène. La formule du toluène est rappelée sur la figure 4.1. Ce composé a été choisi du fait de son abondance dans les pétroles, pour représenter la famille des alkylaromatiques à chaîne courte. Ces produits pourraient avoir un effet inhibiteur sur la pyrolyse des alcanes, car, contrairement à la plupart des alcanes pour lesquels les réactions de pyrolyse mettent en jeu principalement les liaisons C-C (de plus faibles énergies de liaison que les liaisons C-H), ils possèdent un H labile du fait de leur configuration. Ceci peut induire des comportements particuliers.

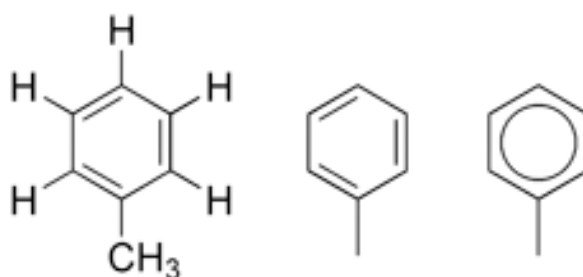


figure 4.1 : Formules développées du toluène.

4.1. Etude expérimentale de la pyrolyse du toluène

Les travaux sur la décomposition thermique du toluène ont été initiés au début des années 40 par *Hein et al. (1938)*, puis *Taylor et al. (1940)* et enfin *Swarc (1948, 1949 et 1950)*. Ils ont abouti à l'estimation de l'énergie de la liaison C-H du groupement méthyle et des paramètres cinétiques associés à cette réaction. Par la suite, la majorité des travaux sur le toluène ont confirmé ces premiers résultats (*Blades et al., 1954 ; Takahasi, 1960 ; Badger et Spotswood, 1960 ; Errede et Cassidy, 1960 ; Price, 1962 ; Hurd et Macon, 1962 ; Brooks et al, 1971*).

L'étude de la pyrolyse du toluène a connu, peu après, un vif regain d'intérêt, ce composé étant l'une des plus petites molécules impliquées dans la formation et la croissance des suies (*Barton et Stein, 1980 ; Lewis, 1980 ; Smith et Savage, 1992*). La très grande majorité de ces études se sont limitées à étudier l'importance relative des 2 étapes initiales de décomposition du toluène, très peu de travaux portant sur les étapes plus avancées, en particulier sur les mécanismes de croissance des hydrocarbures polyaromatiques (HAP).

Récemment, le développement des études sur la combustion dans les moteurs a généré une recrudescence des travaux sur la pyrolyse du toluène, du fait de son abondance dans les carburants commerciaux. Nombre de ces travaux proposent un mécanisme complet de dégradation thermique du toluène (*Pamidimukkala et al., 1987 ; Poutsma, 1987 ; Hippler et al., 1990 ; Sivaramakrishnan et al., 2006*).

Malgré le nombre important d'études sur le toluène, très peu d'entre elles ont été menées dans des conditions de basse température, haute pression. Les molécules aromatiques telles que le toluène étant des composés très stables, il est en effet nécessaire de les pyrolyser à relativement haute température pour commencer à pouvoir observer une dégradation.

4.1.1. Conditions opératoires

L'étude expérimentale de la pyrolyse du toluène a été réalisée dans des conditions de haute pression à l'aide du dispositif expérimental présenté dans le chapitre 2. Le tableau suivant résume l'ensemble des conditions expérimentales retenues :

TABLEAU 4.1 : Ensemble des conditions opératoires de pyrolyse du toluène.

Température	Pression	Durée
350°C	700 bar	de 168 h à 576 h
400°C	700 bar	de 24 h à 48 h
450°C	700 bar	de 1 h à 3 h

4.1.2. Produits de la réaction

Un exemple de chromatogramme des produits de réaction est présenté ci-après. Il s'agit d'une pyrolyse réalisée à 450°C, 700 bar pendant 2 heures.

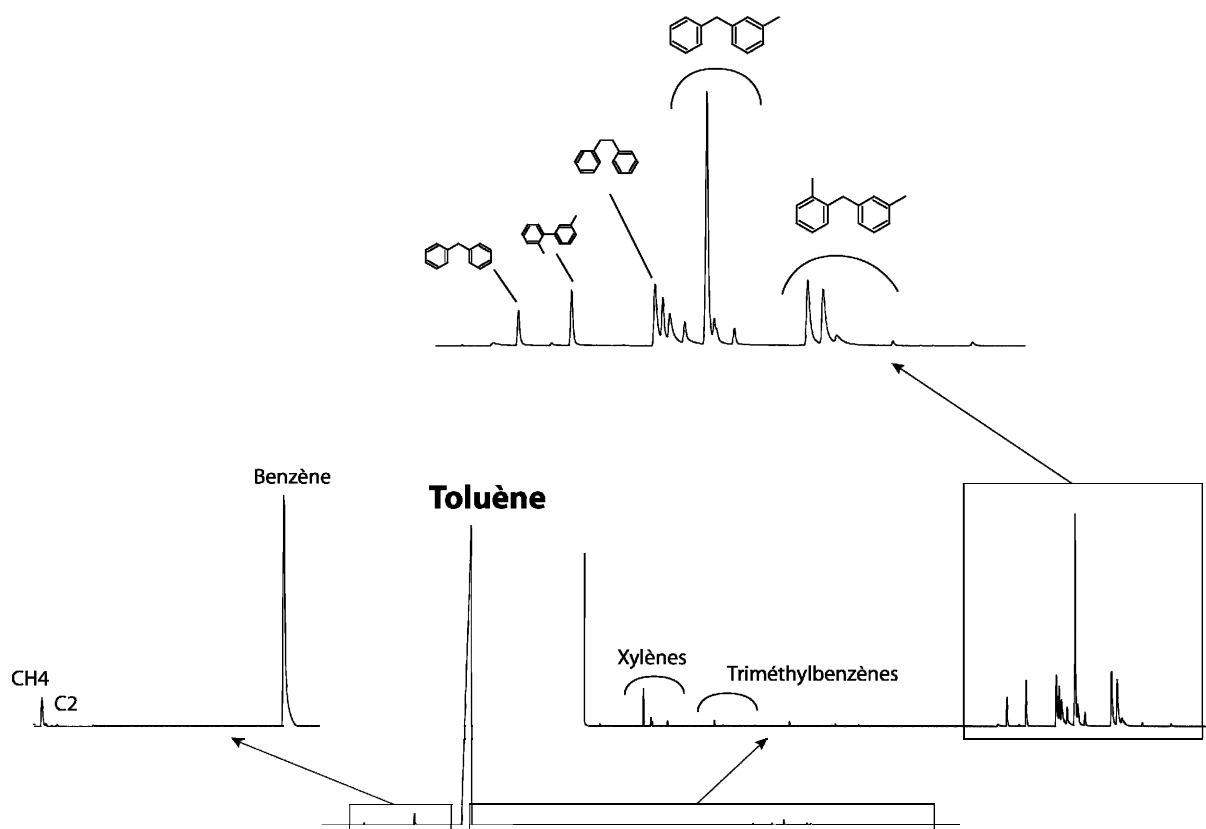

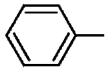
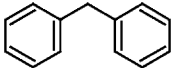
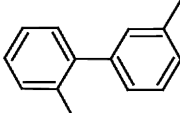
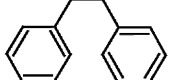
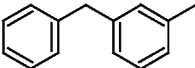
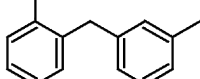


figure 4.2 : Chromatogramme des produits de pyrolyse du toluène à 450°C, 700 bar, pendant 2 h (HP 5890-colonne capillaire : DB5 *J&W Scientific*).

Le produit de réaction majoritaire est le benzène. Viennent ensuite par ordre d'importance molaire décroissante : le méthane, les composés de type C_2 (C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6), des composés de type bi-aromatique, les xylènes et enfin des triméthylbenzènes.

Nous n'avons pas pu identifier précisément les différents composés de type bi-aromatique, ces molécules possédant des structures très proches. Nous nous sommes contentés de les regrouper par familles d'isomères (ex : la famille de type 4-méthyl-diphénylméthane).

TABLEAU 4.2 : Ensemble des composés aromatiques de la pyrolyse.

Formule développée	Nom du composé
	Benzène
	Toluène
	Diphénylméthane
	2,3' - diméthylbiphényle
	Bibenzyle
	4-méthyl-diphénylméthane
	2,4'-diméthyl-diphénylméthane

4.1.3. Evolution de la conversion avec la température

La conversion a été calculée par un bilan sur les cycles aromatiques en faisant la différence entre la quantité de toluène présente initialement dans le mélange et le

nombre de cycles aromatiques apparus en fin d'expérience. La figure 4.3 montre l'évolution des conversions obtenues dans les différentes conditions expérimentales de pyrolyse du toluène. Rappelons que chaque point est la moyenne d'au moins 3 mesures expérimentales.

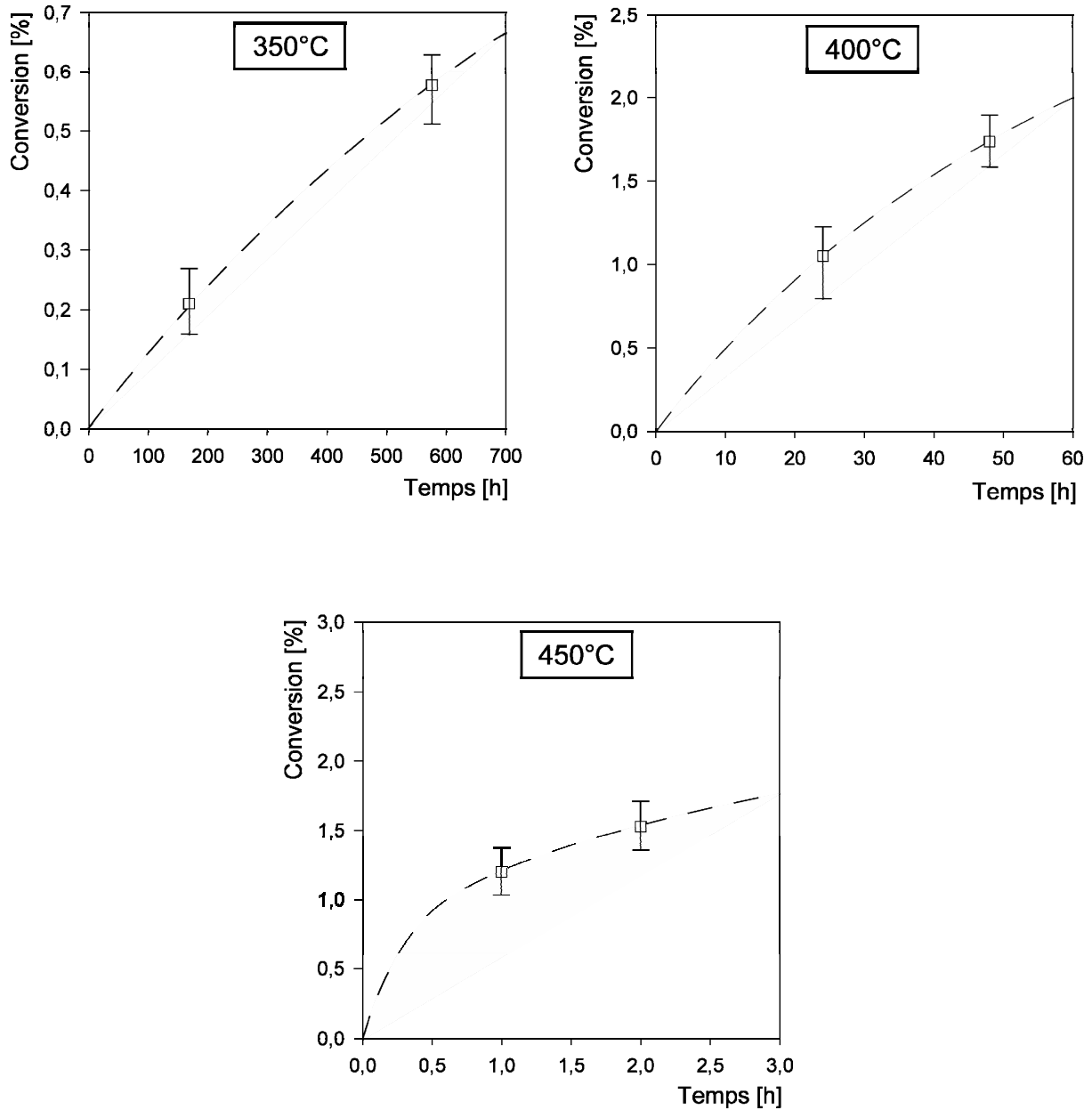


figure 4.3 : Evolution des conversions expérimentales du toluène pour différentes températures, à 700 bar.

Dans nos conditions de température (350°C–450°C), contrairement aux alcanes, la conversion du toluène est faible. A 450°C, 700 bar, après 2 heures de

pyrolyse, l'octane était converti à 50%. Dans les mêmes conditions, la conversion du toluène n'est que de 1,5%.

4.2. Mécanisme de pyrolyse du toluène

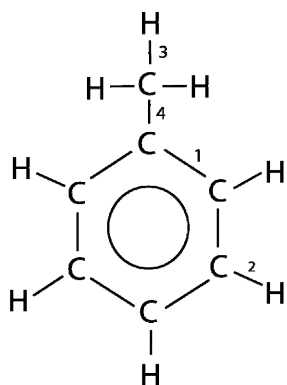
A l'instar de la pyrolyse des *n*-alcane, les réactions impliquées dans la dégradation thermique du toluène sont des réactions radicalaires. Les objectifs de cette partie sont de présenter les différentes réactions permettant de décrire la pyrolyse du toluène de manière à élaborer un mécanisme.

4.2.1. Réactions impliquées dans la pyrolyse du toluène

- Réactions d'amorçage

Amorçages monomoléculaires

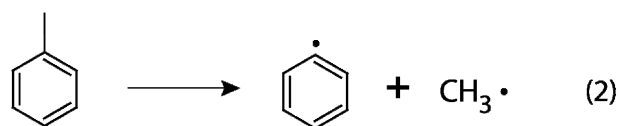
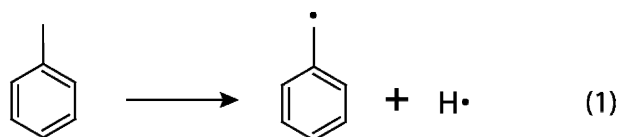
Les énergies des différentes liaisons du toluène se distribuent de la manière suivante :



N° liaison	Energie (kcal.mol ⁻¹)
1	146
2	110
3	85
4	100

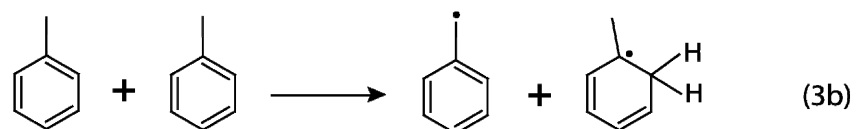
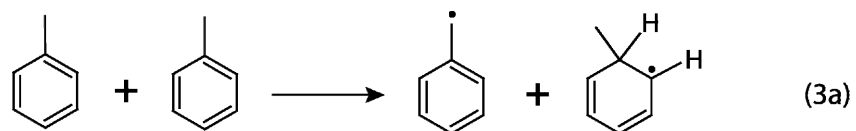
Les énergies des liaisons C-C et C-H (liaisons n°1 et n°2) des atomes du cycle aromatique sont très importantes du fait de la stabilisation par résonance. Par contre les valeurs énergétiques de ces mêmes liaisons (liaisons n°3 et n°4) au niveau du groupement méthyle sont plus faibles : elles vont donner lieu à des réactions d'amorçage.

L'amorçage de la pyrolyse du toluène peut donc se faire par 2 processus différents :



Amorçages bimoléculaires

Les 2 processus d'amorçage monomoléculaires ((1) et (2)) ont des énergies d'activation très importantes. Or expérimentalement nous avons observé une conversion du toluène dont ne rendaient pas compte ces 2 réactions (voir figure 4.3). Compte tenu de cette observation et des conditions de très haute pression dans lesquelles nous travaillons, nous avons été amenés à envisager une réaction d'amorçage bimoléculaire :



Cet amorçage bimoléculaire est susceptible de se réaliser de deux manières différentes :

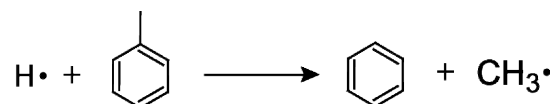
- une première générant un radical benzyle et un radical cyclohexadiényle avec un H en ipso du groupement méthyle (3a).
- la seconde générant un radical benzyle et un radical cyclohexadiényle avec un H en position α du groupement méthyle (3b).

Cette réaction est appelée dans la littérature dismutation moléculaire ou dismutation radicalaire inverse (RRD). Elle n'a été prise en compte que récemment (*Benson, 1980 ; Billmers et al., 1986 ; Poutsma, 1990 ; Stein, 1991 ; Poutsma, 2000*).

- Réactions d'addition/élimination

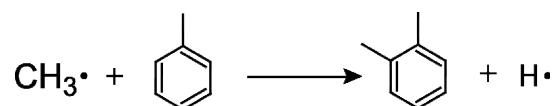
Réaction d'ipso addition

Réaction au cours de laquelle un atome libre d'hydrogène vient s'ajouter en ipso du groupement méthyle, addition suivie d'une élimination de ce groupement.



Addition de CH₃

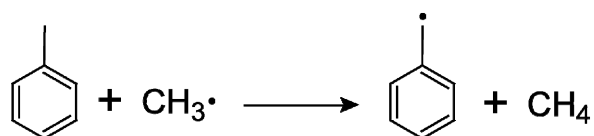
Un radical CH₃· s'ajoute sur le cycle aromatique, réaction suivie d'une élimination de H·.



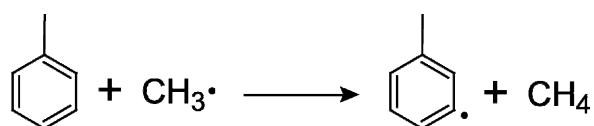
- Réactions de métathèse

Nous avons considéré deux types de réactions de métathèse :

- le premier type correspond à des métathèses sur les hydrogènes benzyliques conduisant aux radicaux benzyles.



- le second type correspond à des métathèses sur les hydrogènes phényliques conduisant aux radicaux de type phénylique.



- Décomposition des radicaux méthylcyclohexadiényles

Nous avons envisagé deux types de décomposition pour cette espèce :

- la première, par élimination d'un radical H· ou CH₃·, conduit au toluène ou au benzène.

- la seconde, consiste en une ouverture de cycle pour conduire, suivant le type d'isomère, à des composés légers de type C₂.

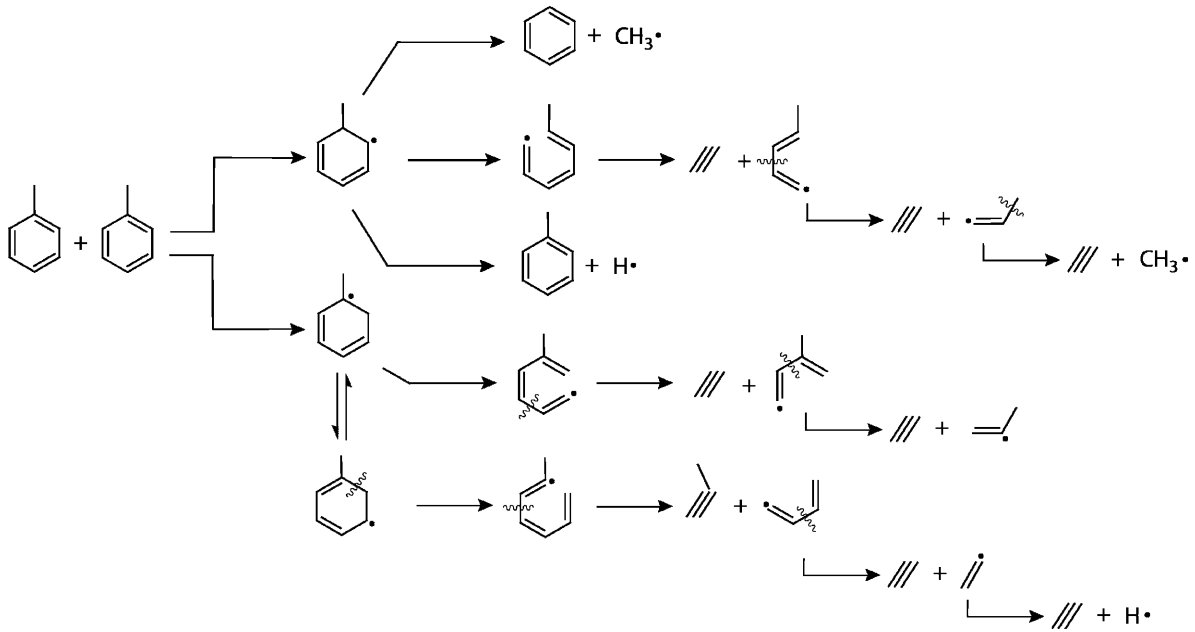
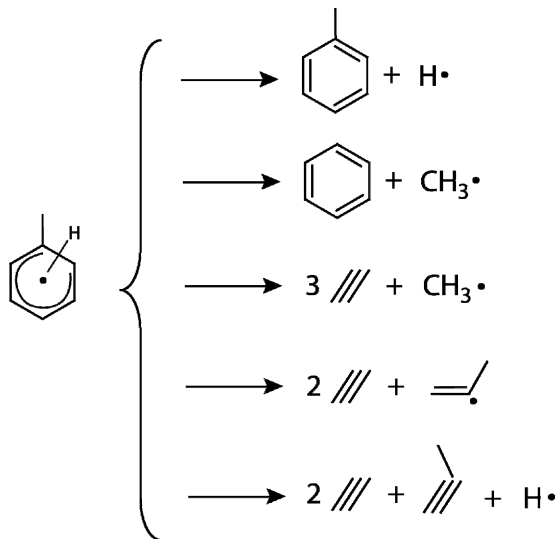


figure 4.4 : Décompositions des radicaux méthylcyclohexadiényles.

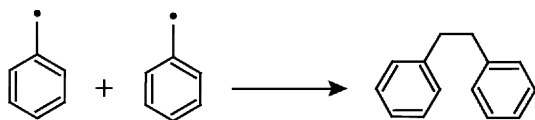
Ce qui donne, pour synthétiser, les différentes possibilités suivantes pour la décomposition des radicaux méthylcyclohexadiényles :



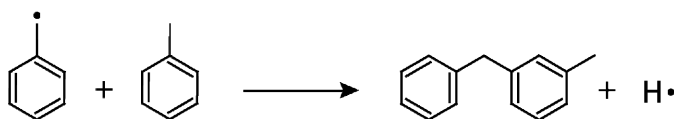
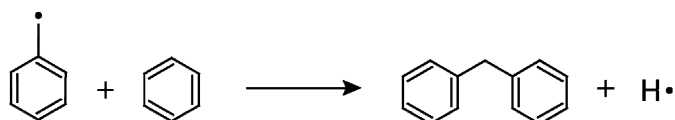
- Réactions du radical benzyle

Le radical benzyle généré par métathèse ou par amorçage bimoléculaire peut réagir de deux manières :

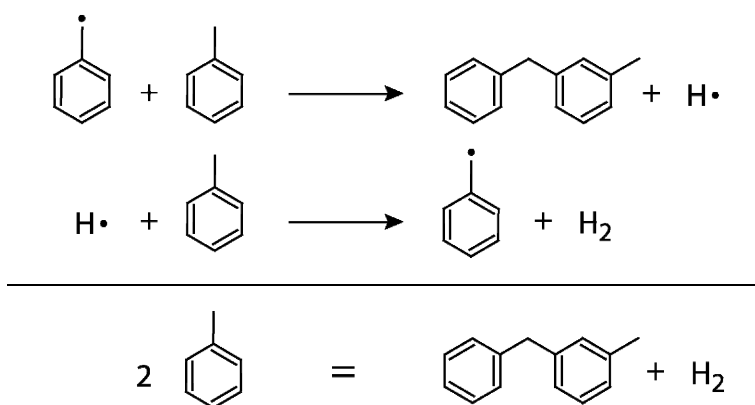
- par combinaison avec un autre radical benzyle, il peut engendrer du bibenzyle.



- par addition sur le cycle aromatique, suivi d'une élimination d'un atome d'hydrogène, la réaction aboutit à des composés de type diphenylméthane ou méthyldiphenylméthane.



A partir des processus décrits précédemment, on voit apparaître une chaîne de propagation :



4.2.2. Données thermodynamiques et cinétiques

4.2.2.1. Données thermodynamiques

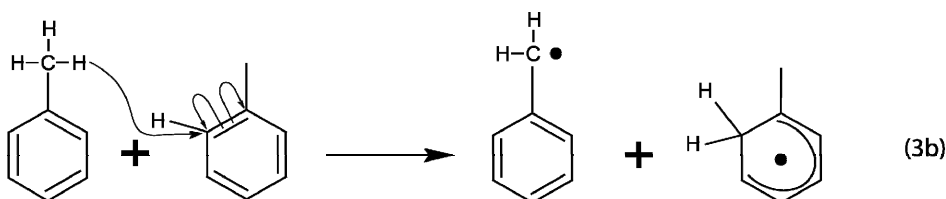
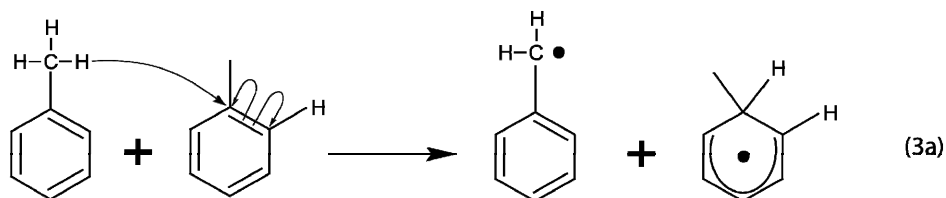
Les données thermodynamiques requises pour la modélisation sont l'enthalpie de formation, l'entropie et la capacité calorifique standard de chaque espèce impliquée dans le mécanisme. Le formalisme de *Chemkin II* (*Kee et al.*, 1989) exige que ces propriétés soient rentrées sous forme de développements polynomiaux à 14 coefficients appelés "polynômes *NASA*". Les propriétés thermodynamiques des espèces moléculaires et radicalaires proviennent de tables lorsqu'elles existent (*JANAF Thermodynamical Tables*, 1971), sinon elles sont estimées grâce au logiciel *Thergas* (*Muller et al.*, 1995) qui est basé sur les méthodes de contribution de groupes et les méthodes dérivées de la mécanique statistique proposées par *Benson* (*Benson*, 1976) et *Yoneda* (*Yoneda*, 1979).

4.2.2.2. Données cinétiques

Les paramètres cinétiques des réactions élémentaires impliquées dans le mécanisme sont fournis en annexe 3. Ils proviennent soit de la littérature, de la base de donnée *NIST* (*NIST*, 1998), de certaines analogies, lorsque c'est possible, sinon ils ont été estimés à partir de méthodes semi-empiriques.

- Paramètres cinétiques des réactions d'amorçage bimoléculaire

Les paramètres cinétiques des deux réactions d'amorçage bimoléculaire du toluène ont été estimés par des méthodes de cinétique thermo-chimique. Les calculs ont donné pour la réaction 3a : $E_a = 69,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $A = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pour la réaction 3b, nous avons estimé : $E_a = 72,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $A = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.



A titre de comparaison, *Louw R. et al. (1973)*, ont introduit une réaction d'amorçage bimoléculaire (figure 4.5) dans la pyrolyse du benzène à 540°C, pression atmosphérique, avec $E_a = 84 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $A = 3.1.10^{14} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

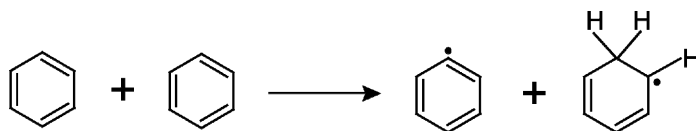


figure 4.5 : Amorçage bimoléculaire dans la pyrolyse du benzène.

De même, *Seres et al. (1970)*, ont déterminé pour la réaction d'amorçage bimoléculaire de l'isobutène (figure 4.6) : $E_a = 42,6 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $A = 2.10^9 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

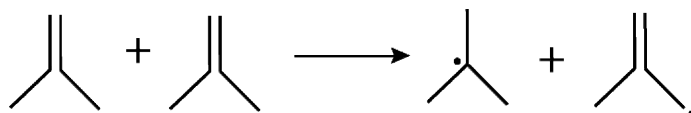


figure 4.6 : Amorçage bimoléculaire de la pyrolyse de l'isobutène.

L'énergie d'activation calculée pour l'amorçage bimoléculaire du toluène se situant entre l'énergie d'activation de chacune de ces 2 dernières réactions, cela montre que notre calcul paraît raisonnable. Il en est de même quant à notre calcul du facteur préexponentiel : il est très proche de celui de la réaction d'amorçage bimoléculaire du benzène, ce qui paraît cohérent.

Leininger et al. (2006) ont étudié la pyrolyse du 1-méthyl-naphtalène (1-MNa) pour des pressions de l'ordre de 100 bar et des températures variant entre 380 et 450°C (voir figure 4.7).

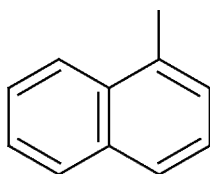


figure 4.7 : Formule du 1-méthyl-naphtalène.

Les conversions qu'ils ont pu observer sont du même ordre de grandeur (facteur 2 ou 3) que les nôtres, pour des conditions de pyrolyse identiques (voir figure 4.8).

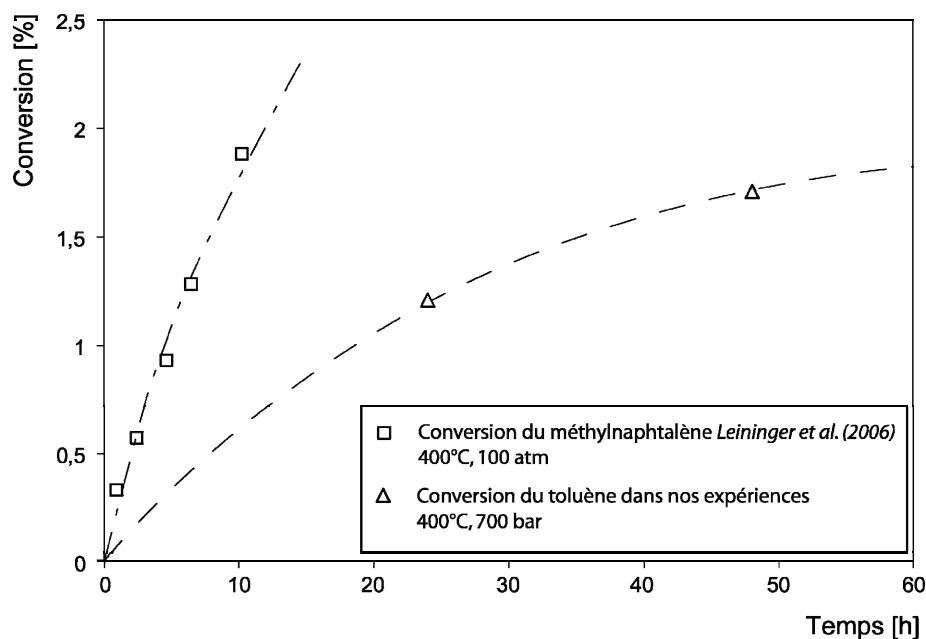


figure 4.8 : Comparaison des conversions du toluène dans nos conditions expérimentales (400°C, 700 bar) et du 1-méthylnaphtalène obtenues par *Leininger et al.* (2006) à 400°C, 100 atm.

Même si le 1-MNa n'est pas le toluène, leur structure sont très similaires et leur réactivité est vraisemblablement très proche. Cela confirme la compatibilité des 2 travaux.

Pour rendre compte des produits de réaction observés, ces mêmes auteurs ont introduit un amorçage bimoléculaire identique au nôtre. Ils ne lui ont malheureusement pas assigné de paramètres cinétiques.

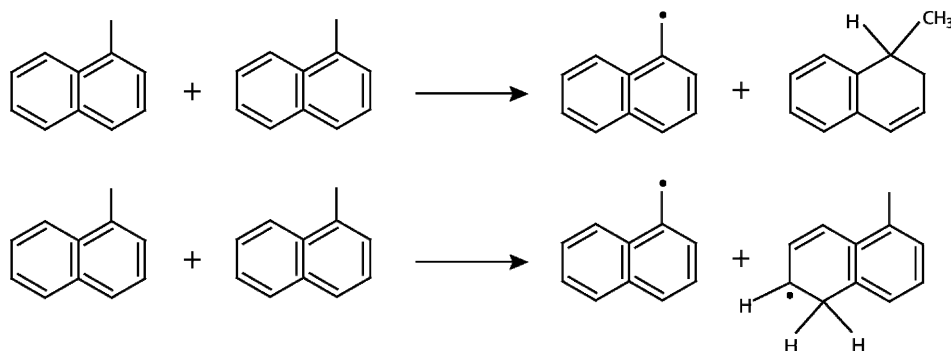


figure 4.9 : Amorçage bimoléculaire, introduit par *Leininger et al. (2006)*, dans la pyrolyse du 1-méthylnaphtalène.

Il est intéressant de comparer l'importance relative des 2 types de réaction d'amorçage (monomoléculaire et bimoléculaire) en fonction de la pression et de la température. La figure 4.10 représente le rapport des vitesses du toluène par les 2 réactions d'amorçage (monomoléculaire et bimoléculaire) en fonction de la pression et ce pour différentes températures. Ces résultats ont été obtenus par simulation des processus d'amorçage. Les réactions bimoléculaires sont négligeables par rapport aux réactions monomoléculaire dans le domaine des basses pressions (<1 bar). Par contre, lorsque la pression augmente et que l'on se rapproche de nos conditions expérimentales, les réactions bimoléculaires deviennent prédominantes.

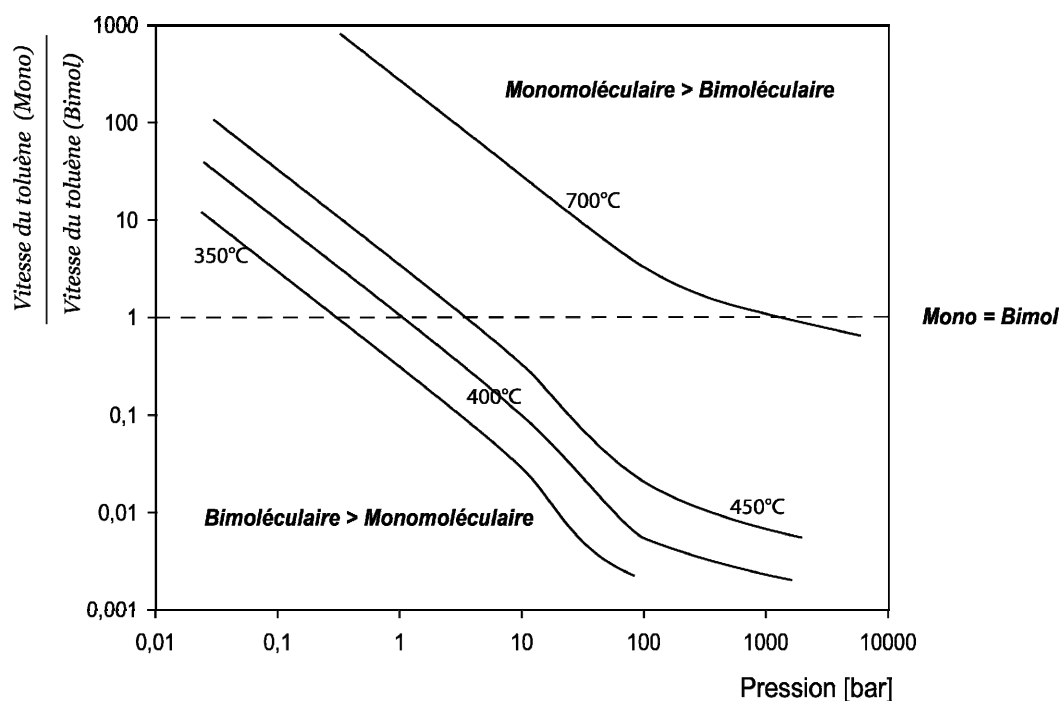


figure 4.10 : Importance relative (par simulation) des deux réactions d'amorçage en fonction de la pression, pour différentes températures, dans la pyrolyse du toluène.

Les auteurs ayant travaillé sur la pyrolyse du toluène n'ont jamais pris en compte cette réaction d'amorçage bimoléculaire, ceci probablement parce que leurs expériences se situaient dans la gamme des basses pressions (<1 bar), hautes températures (>600°C). Dans cette zone les réactions d'amorçage monomoléculaire prédominent.

- *Paramètres cinétiques des réactions de décomposition des radicaux méthylcyclohexadiényles*

Les paramètres cinétiques des réactions de décomposition des espèces de type méthylcyclohexadién-1-yl ont été choisis par analogie avec la réaction de décomposition du 2,4-cyclohexadién-1-yl déterminée par *Weissman et Benson (1988)*.

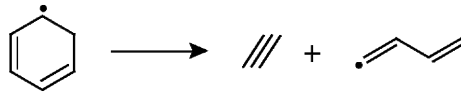


figure 4.11 : Décomposition du 2,4-cyclohexadién-1-yl comme proposé par *Wiessman et Benson (1988)*.

La réaction de décomposition a été globalisée. Nous n'avons pas pris en compte les différentes étapes intermédiaires telles que détaillées sur la figure 4.4.

4.2.3. Modélisation

Le mécanisme de pyrolyse du toluène comprend 30 processus élémentaires faisant intervenir 13 molécules et 8 radicaux. Le nom des espèces, leur nomenclature utilisée pour l'écriture du mécanisme ainsi que le mécanisme sont présentés en Annexe 3. La figure 4.12 synthétise l'ensemble du mécanisme.

A chacune des réactions sont associés les paramètres cinétiques A et E_a (en mol, cm³, s, cal). Les réactions sont écrites sous forme réversible, les paramètres cinétiques de la réaction inverse étant calculés à partir des grandeurs thermodynamiques.

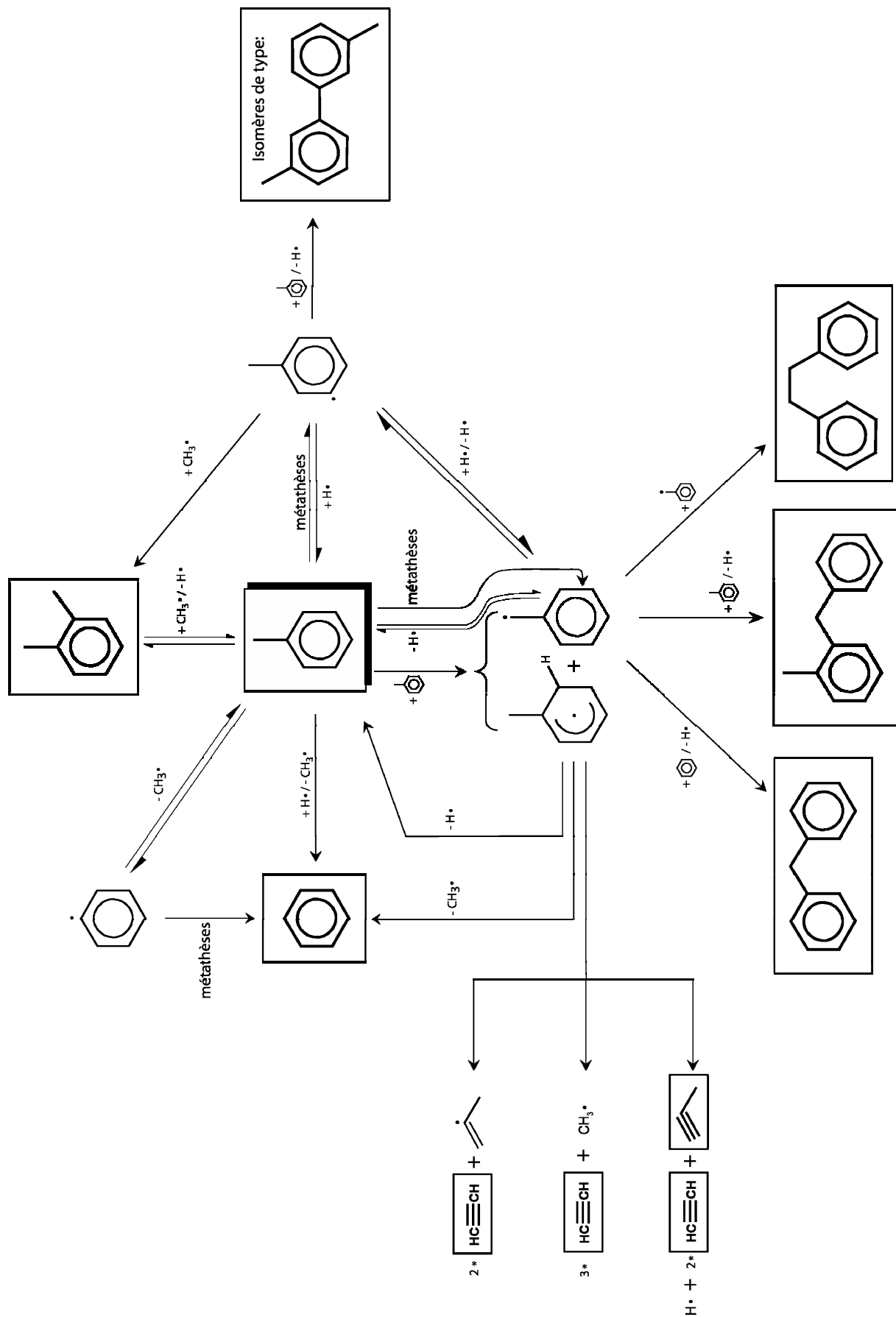


figure 4.12 : Schéma du mécanisme de pyrolyse du toluène.

4.3. Validation du mécanisme

Nous présentons ici les résultats de la confrontation du mécanisme de la pyrolyse du toluène avec nos résultats expérimentaux. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel " *SENKIN*" de *Chemkin II* (Kee et al., 1989).

Les figures 4.13 à 4.15 montrent l'évolution des fractions molaires du toluène et de 5 produits de réaction (CH_4 , composés de type C_2 , benzène, xylènes + triméthylbenzènes, composés de type bi-aromatique) en fonction du temps, à 700 bar et 350°C, 400°C, 450°C.

Après confrontation avec nos résultats expérimentaux, quelques constantes de vitesse ont été ajustées en se limitant à un facteur 10, pour mieux rendre compte des produits importants de la pyrolyse.

Les fractions molaires simulées (courbes) sont généralement du même ordre de grandeur que les valeurs expérimentales (points) et ce, pour une large gamme de température et de pression. On observe pour certains produits de la pyrolyse et dans certaines conditions une certaine dispersion des résultats expérimentaux que l'on ne retrouve pas dans la pyrolyse de l'octane. Il n'est pas aisé d'en expliquer les causes. Peut-être est-ce lié à la faible réactivité du toluène qui le rend plus sensible à des effets tels que la présence d'oxygène ou les effets de paroi ? Il est difficile de trancher.

L'objet de ces expériences n'était pas tant de faire une étude exhaustive de la pyrolyse du toluène, que d'ajuster qualitativement le modèle pour contribuer à la compréhension du rôle du toluène dans l'inhibition.

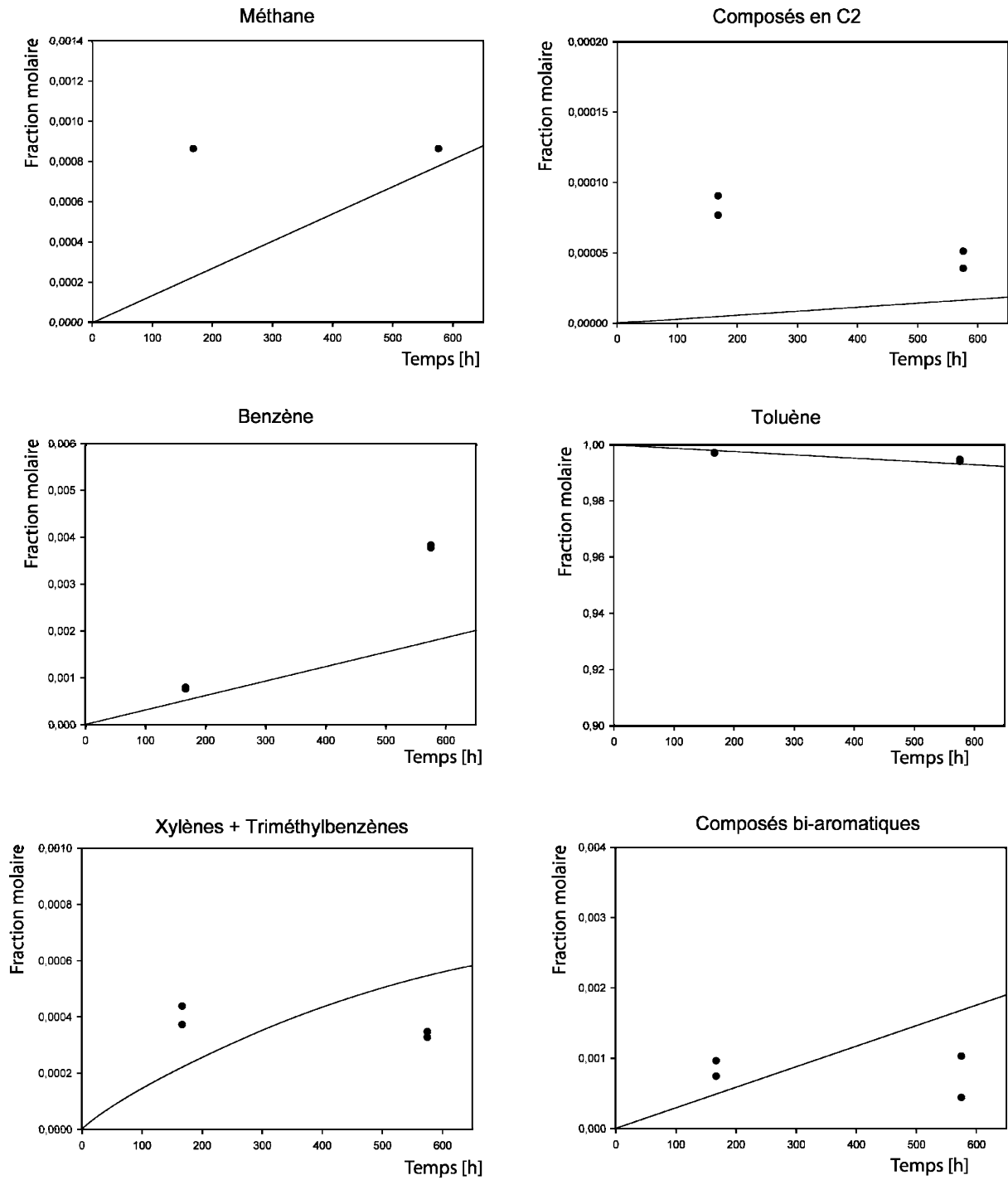


figure 4.13 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du toluène ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 700 \text{ bar}$).

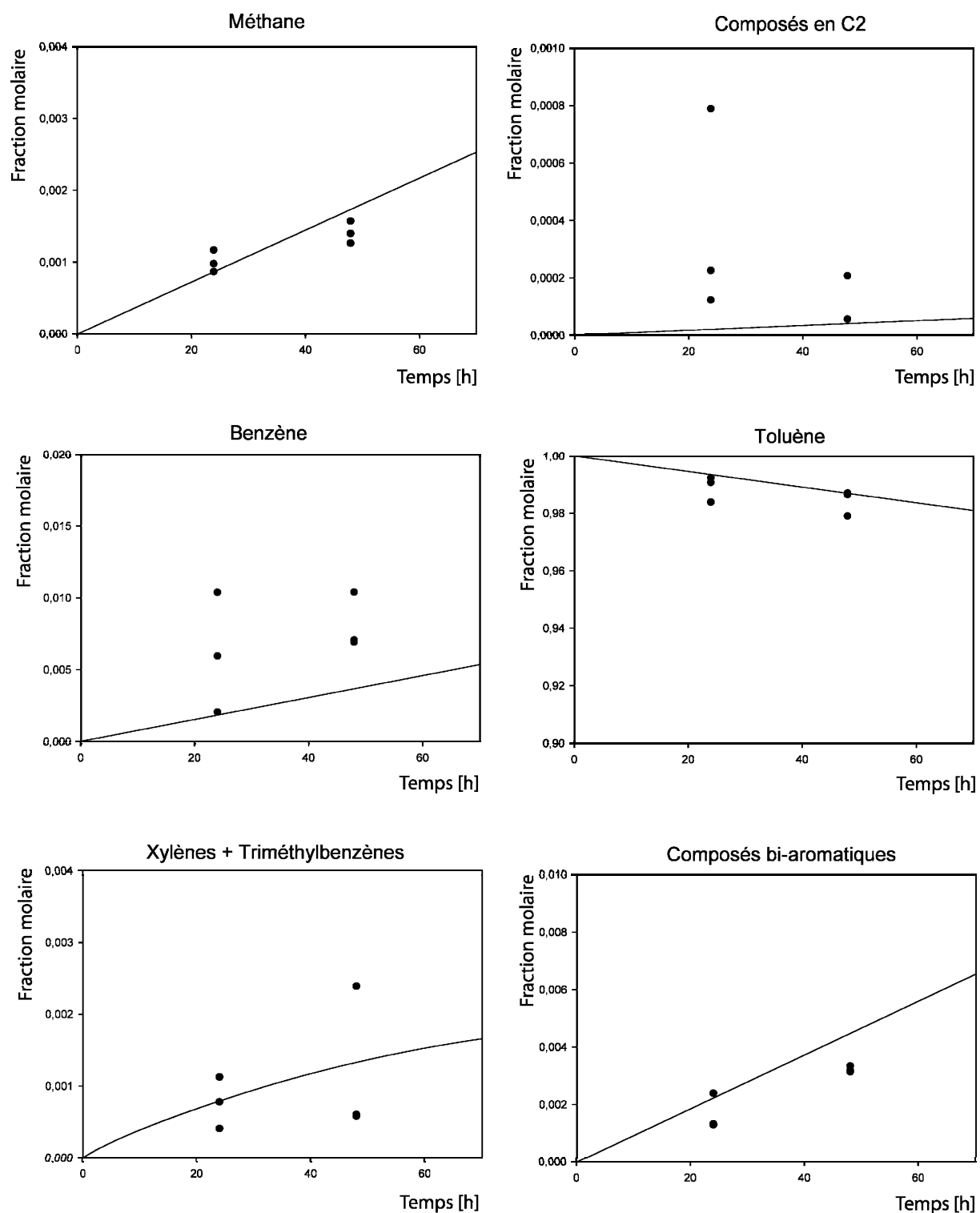


figure 4.14 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du toluène ($T = 400^{\circ}\text{C}$, $P = 700 \text{ bar}$).

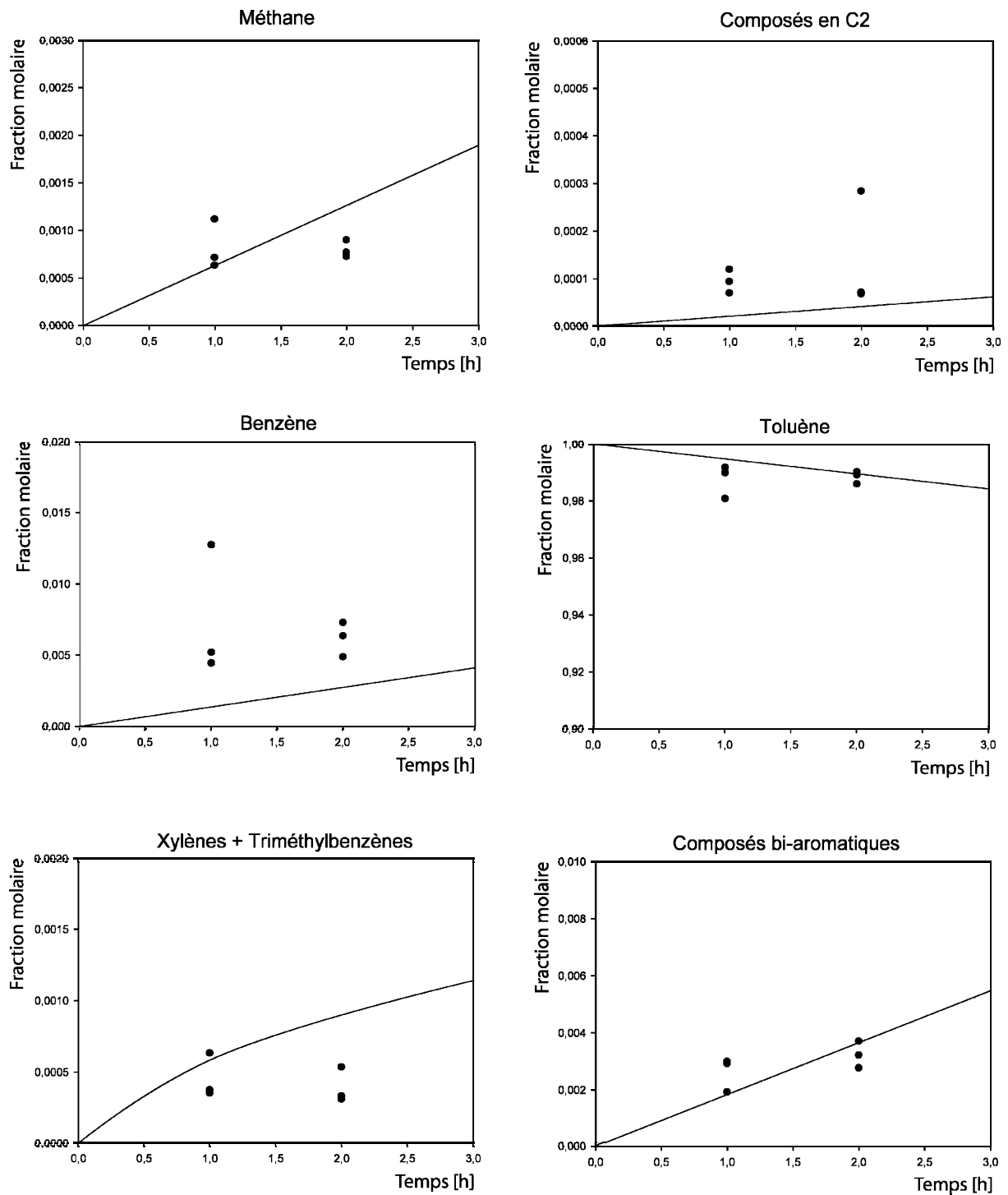


figure 4.15 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du toluène ($T = 450^{\circ}\text{C}$, $P = 700 \text{ bar}$).

4.4. Analyse cinétique

Une analyse de vitesse est présentée figure 4.16 ; elle permet de dégager les chemins réactionnels préférentiels de formation ou de consommation de chacune des espèces à 10 mbar et 700 bar, 450°C.

Les pourcentages qui apparaissent sur ces diagrammes représentent la vitesse de chaque processus normée par la vitesse nette de disparition du toluène.

En comparant les deux diagrammes réalisés à une température identique mais à des pressions différentes, il est possible de faire les remarques suivantes :

- Comme attendu, la pression a pour effet de modifier la nature de la réaction d'amorçage prédominante. A 10 mbar, les réactions d'amorçage monomoléculaires sont les plus importantes et à 700 bar, ce sont les réactions bimoléculaires qui le deviennent.
- La pression n'a, par contre, que très peu d'influence sur les autres voies réactionnelles. Les flux d'apparition et de disparition des différentes espèces restent grossièrement les mêmes (en %).
- Le toluène est consommé majoritairement par des réactions de métathèse sur le groupement méthyle ainsi que par les ipso additions.

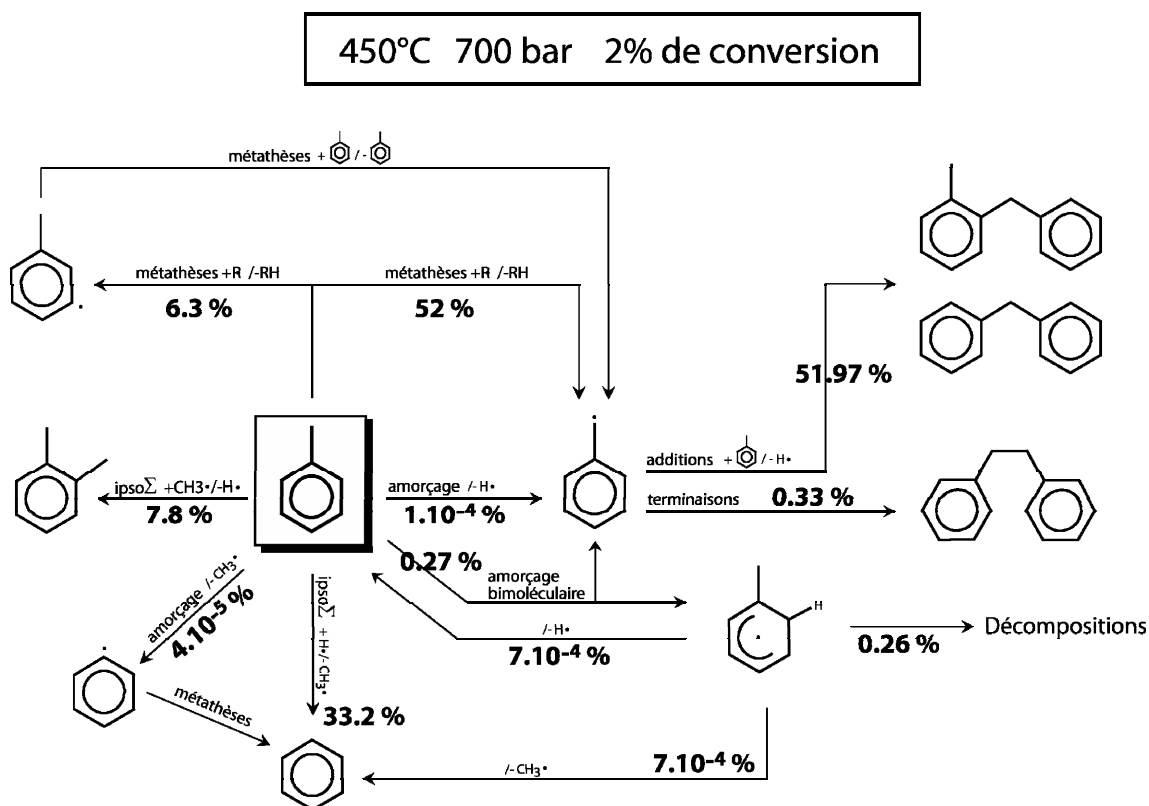
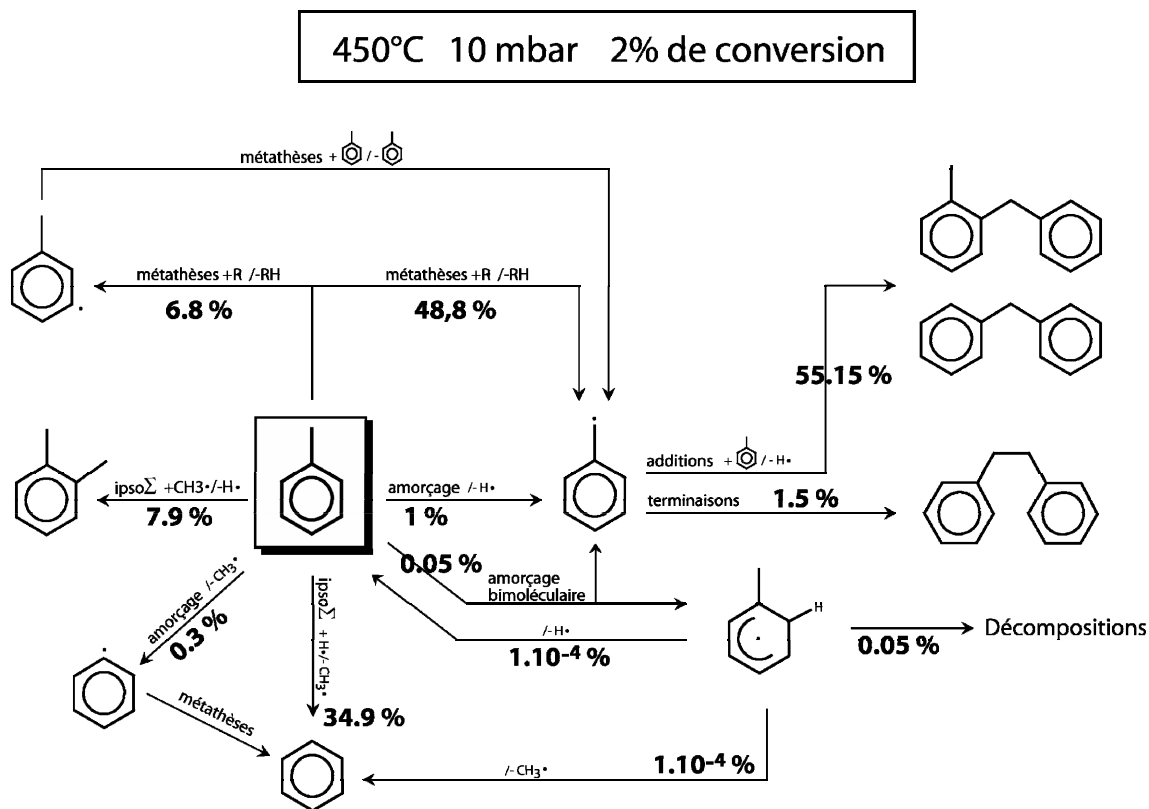
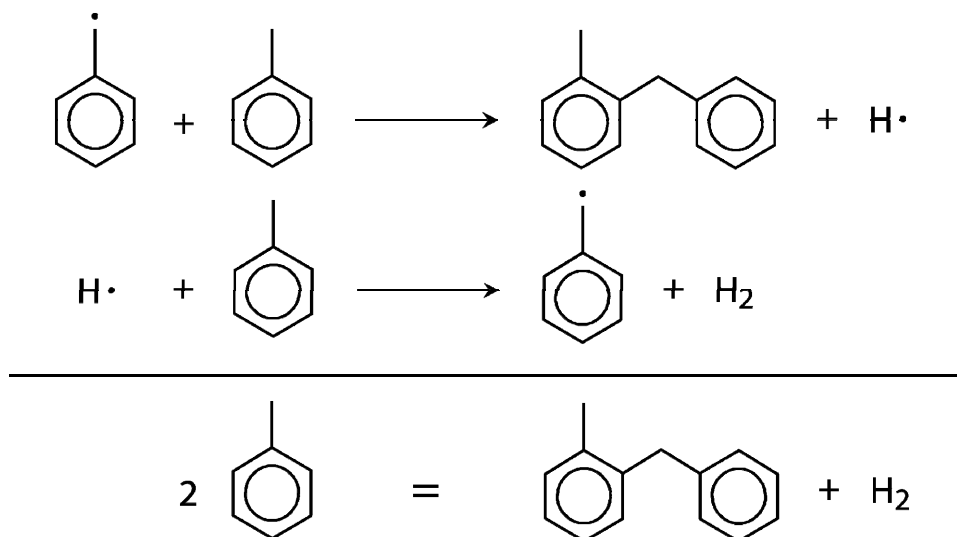


figure 4.16 : Schémas réactionnels de la pyrolyse du toluène à 450°C et pour deux pressions très différentes (10 mbar et 700 bar)

La pyrolyse du toluène, dans nos conditions de pression, n'est pas une réaction par stade, la vitesse de consommation du réactif étant différente des vitesses d'amorçage. Il s'agit en réalité d'une réaction en chaîne dont l'analyse de vitesse permet de mettre en évidence la chaîne principale :



A l'aide des schémas réactionnels de la pyrolyse du toluène, il est également possible d'évaluer la longueur de chaîne de la même manière qu'au §2.2.6. Elle peut être estimée en faisant le rapport de la vitesse globale de propagation qui correspond aux additions du benzyle sur le cycle aromatique sur la vitesse d'amorçage.

A 700 bar, nous avons trouvé $\lambda = 190$, ce qui signifie que la longueur de chaîne est relativement importante et qu'elle influe sur la distribution des produits de réaction. A 10 mbar, la longueur de chaîne λ , n'est plus que de 52.

4.5. Conclusion

Dans nos conditions expérimentales, la pyrolyse du toluène est une réaction en chaînes longues dans laquelle les processus d'amorçage se révèlent être importants à haute pression. Nous avons mis en évidence des produits d'addition sur le cycle. En revanche, aucun produit provenant d'ouverture de cycle n'a été détecté.

CHAPITRE 5

PYROLYSE DU MELANGE

n-OCTANE/TOLUENE

Malgré le nombre conséquent d'études tant expérimentales que théoriques, la transformation thermique des pétroles reste encore mal connue. La décomposition thermique des alcanes dans les conditions géologiques est aujourd'hui comprise, mais l'influence chimique et cinétique des autres composés dans les pétroles n'a pas encore été clairement élucidée. Certains d'entre eux peuvent en effet avoir une influence inhibitrice ou accélératrice sur la pyrolyse des alcanes. C'est le cas du toluène, étudié individuellement dans la partie précédente, qui est un inhibiteur classique en cinétique radicalaire. Ce chapitre vise à vérifier, si, comme on l'envisage, ce composé garde cet effet inhibiteur dans les conditions de gisement.

5.1. Données bibliographiques sur l'inhibition par le toluène

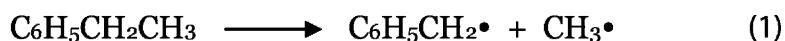
5.1.1. Travaux à basse pression (de l'ordre de quelques torr)

Travaux de Taylor et al.

Les premiers auteurs à avoir mis en évidence le rôle inhibiteur du toluène sont *Taylor et al. (1940)* lors de l'étude des réactions des radicaux méthyles avec le toluène.

Travaux de Swarc

M. Swarc (1949), qui cherchait à étudier la vitesse de décomposition de l'éthylbenzène, a utilisé ces résultats. Pour bloquer le mécanisme de réaction en chaîne induit par le radical $\text{CH}_3\cdot$ issu de l'éthylbenzène, il a utilisé, dans son expérience, le toluène comme gaz vecteur. La concentration de ce composé étant très importante dans le milieu (rapport toluène/éthylbenzène égal à 50:1), les radicaux $\text{CH}_3\cdot$ se convertissent en CH_4 suivant la réaction (2). La vitesse de formation de CH_4 est alors directement reliée à la vitesse de décomposition de l'éthylbenzène suivant (1), les vitesses des réactions (1) et (2) étant égales. Ces pyrolyses ont été réalisées à des températures allant de 615°C à 745°C et pour des pressions de l'ordre de quelques Torr.



Ce procédé nommé dans les articles anglo-saxons "toluene carrier technique" a été par la suite très largement repris. On peut citer entre autre les travaux de *Klemm et al. (1960)*, *Konimar et al. (1978)*, *Lalonde et al. (1979)*, *Paputa et al. (1979)*...

Travaux de Baronnet

F. Baronnet (1969) a observé expérimentalement que l'addition de toluène diminuait très fortement la vitesse de décomposition du néopentane. La figure 5.1

représente ces résultats où l'on peut suivre les variations du rapport de la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane en présence de toluène $((r_o)_{\mu H, YH})$ sur la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane seul $((r_o)_{\mu H})$, mesurées en formation de méthane, en fonction de $\frac{(C_6H_5CH_3)_0}{(néoC_5H_{12})_0}$. Ces expériences ont été réalisées à une température de 512°C et sous une pression de 25 torr en néopentane.

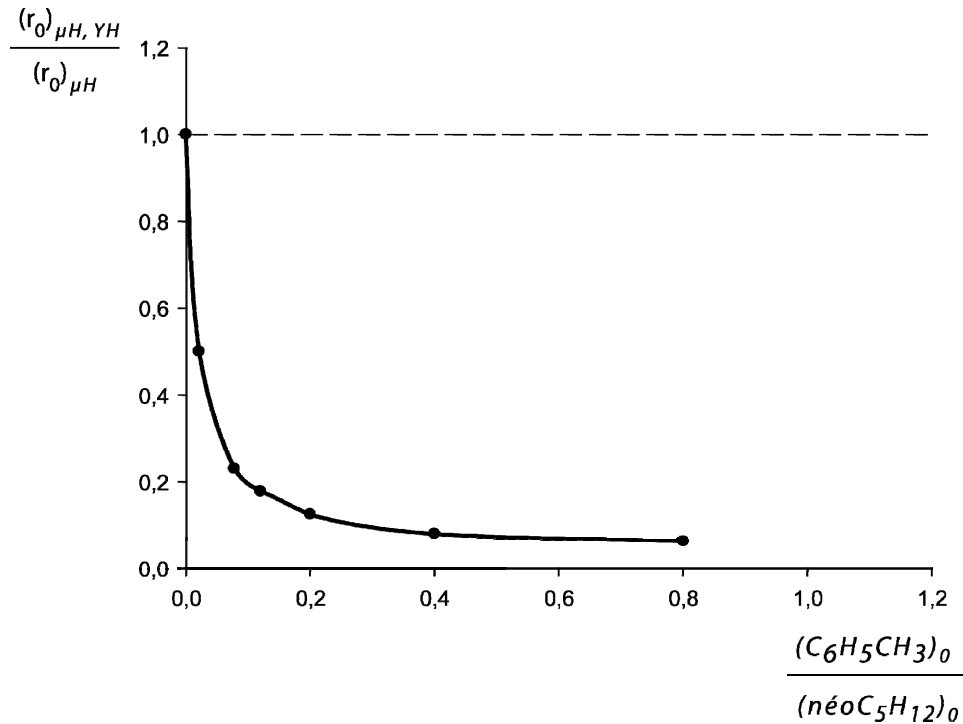


figure 5.1 : Evolution du rapport de la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane en présence de toluène sur la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane seul, en fonction du rapport toluène / néopentane (d'après *Baronnet, 1969*).

Travaux de N. Razafinarivo

N. Razafinarivo (2006) a également étudié l'influence du toluène sur la pyrolyse de l'octane à basse pression. Ses conditions expérimentales sont les suivantes :

- température = 450°C,
- pression totale de 1000 torr,
- 1 torr d'octane, un rapport molaire toluène/octane = 0,9, et une pression de gaz inerte de l'ordre de 998 torr.

Les résultats pour deux des principaux produits de réaction sont présentés sur la figure suivante (figure 5.2). On constate bien une forte inhibition de la formation des produits par un facteur supérieur à 3.

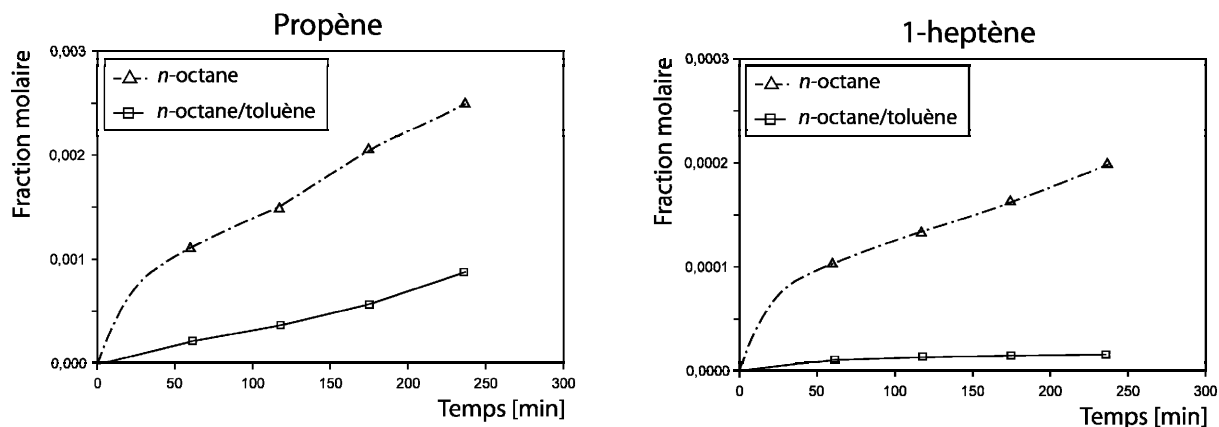


figure 5.2 : Comparaison des évolutions de la fraction molaire de 2 des produits de la pyrolyse du mélange binaire octane/toluène et de celle de l'octane pur (*Razafinarivo, 2006*).

5.1.2. Travaux à haute pression

A haute pression, à l'instar de l'octane et des *n*-alcane en général, les données sur la pyrolyse d'un mélange alcane/toluène sont limitées.

Khorasheh et al. (1993) ont pyrolysé un mélange toluène/hexadécane (5% molaire en alcane) à 420°C, 139 bar, au sein d'un réacteur piston. Ils ont mis en évidence une inhibition modérée de la pyrolyse de l'hexadécane par le toluène. Il faut toutefois garder un certain recul face à cette publication, les résultats présentés n'étant pas d'une très grande clarté.

A partir des données expérimentales de *Khorasheh et al, R. Bounaceur (2001)* a écrit un mécanisme réactionnel de pyrolyse d'un alcane en présence de toluène. Cela lui a permis d'étudier l'influence de différents facteurs sur le comportement inhibiteur du toluène et d'identifier les conditions favorisant ou non ce comportement à haute pression.

En simulant des pyrolyses de mélanges hexadécane/toluène dans différentes conditions opératoires, il a mis en évidence les faits suivants :

- Le toluène réduit considérablement la vitesse de pyrolyse de l'hexadécane (un facteur d'inhibition FI^1 de l'ordre de 70 est par exemple prévu à 380°C, 500 bar et pour un taux de toluène² de 50%) et plus la teneur en toluène augmente, plus l'inhibition est importante. Ces résultats sont issus de simulations effectuées sur des mélanges hexadécane plus 5%, 20% et 70% (molaire) en toluène, à 380°C et 500 bar. La figure 5.3 suivante représente l'évolution de la conversion en hexadécane en fonction du temps et de la teneur en toluène.

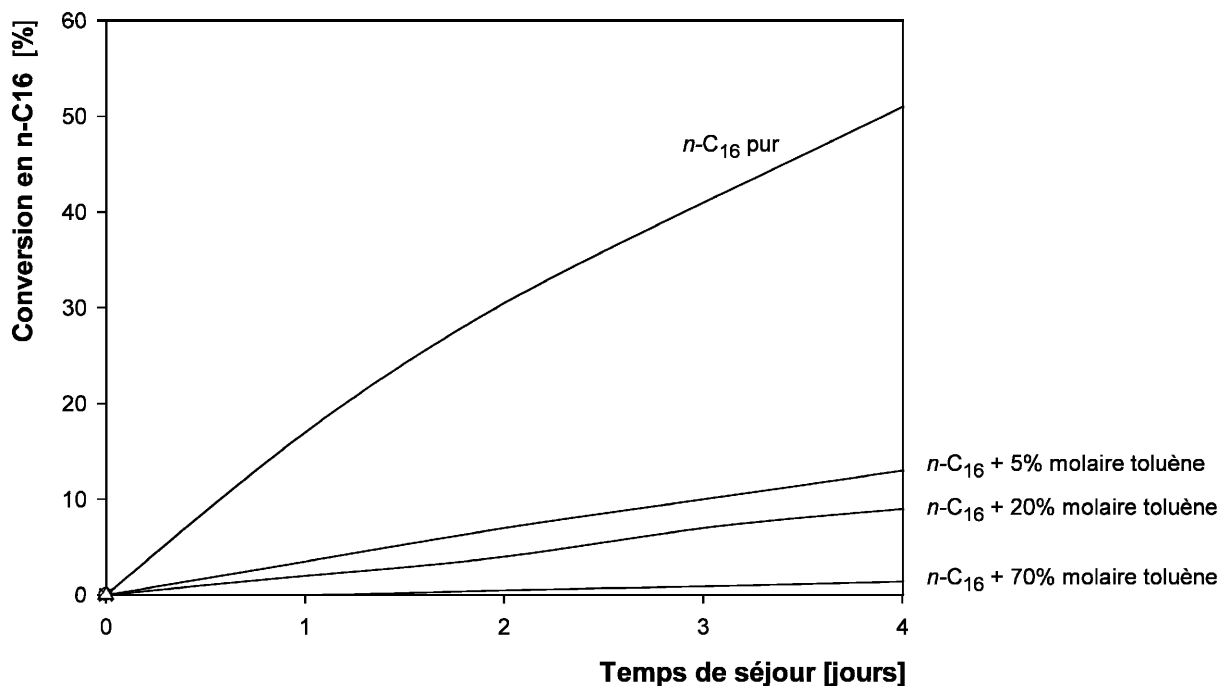


figure 5.3 : Evolution simulée de la conversion en $n\text{-C}_{16}$ en fonction du temps de séjour à 380°C, 700 bar (d'après *Bounaceur*, 2001).

- L'effet inhibiteur du toluène augmente à mesure que la température diminue. Les variations du facteur d'inhibition FI en fonction de la température sont données sur la figure 5.4.

¹ Le facteur d'inhibition est défini comme le rapport : $FI = \frac{\text{Conversion du } n\text{-octane pur}}{\text{Conversion du } n\text{-octane avec additif}}$

² Le taux de toluène est défini comme le rapport : $\phi = \frac{\text{Quantité de toluène (molaire)}}{\text{Quantité d'octane (molaire)}}$

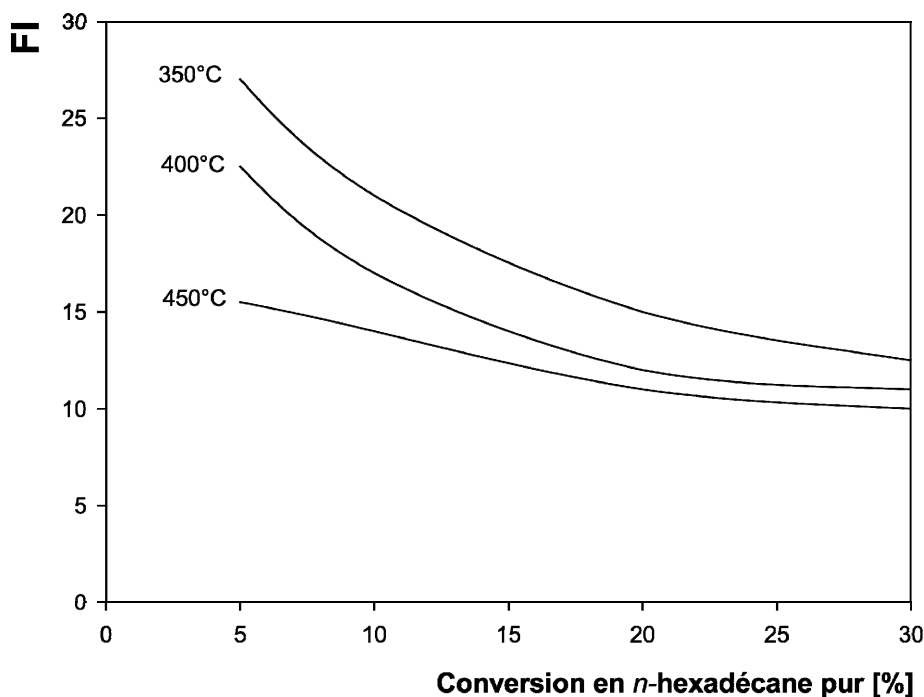


figure 5.4 : Evolution simulée du facteur d'inhibition en fonction de la conversion en *n*-C₁₆ à 500 bar, pour un taux de toluène de 20% molaire (d'après *Bounaceur*, 2001).

Il en résulte que, d'après ces simulations, le toluène possède un pouvoir inhibiteur très important et ceci même pour des teneurs dans le milieu faibles.

5.2. Etude expérimentale de la pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène

Cette étude a été réalisée en deux temps. Dans un premier temps nous avons mené une première étude exploratoire afin de mettre en évidence l'effet inhibiteur du toluène, observée à basse pression, que nous pensions se produire également à haute pression. Et, dans un deuxième temps, nous avons réalisé une étude plus détaillée de la pyrolyse du mélange de façon à proposer un modèle cinétique. Mais, avant toute chose, nous avons vérifié l'état de phase de nos mélanges expérimentaux.

5.2.1. Etat de phase du mélange *n*-C₈/toluène/argon

Avant d'étudier expérimentalement la pyrolyse d'un mélange, il s'agit tout d'abord de vérifier si les différents réactifs sont dans un même état de phase. Si ce

n'était pas le cas, les deux co-réactifs (dans notre cas l'octane et le toluène) pourraient se trouver dans deux phases distinctes avec une mise en contact limitée à l'interface.

tableau 5.1 : Pression et température critiques des différents composés

	Pression critique	Température critique
toluène	41 bar	318°C
octane	24,8 bar	295°C
argon	48,7 bar	-122°C

Dans nos conditions, l'octane, le toluène et l'argon, étant donné leur pression et leur température critiques (tableau 5.1), sont dans un même état, dit état supercritique. Il s'agit de vérifier qu'ils sont bien dans la même phase et que l'on n'ait pas affaire à un problème de démixtion. Pour pouvoir écarter cette hypothèse, nous avons utilisé le modèle *PPR78*, développé par *Jaubert et Mutelet (2004)*, permettant de prédire l'état de phase de mélanges binaires de molécules hydrocarbonées, voire de mélanges ternaires simples (2 espèces hydrocarbonées + gaz rare).

La figure 5.5 présente les prédictions de ce modèle en fonction de la température et de la pression pour un mélange constitué en quantité égale de toluène et d'octane et pour différentes proportions molaires d'argon. L'intérieur des différentes enveloppes de phase correspond à un mélange binaire et toute la zone à l'extérieur de ces enveloppes indique un mélange monophasique. Le modèle montre que pour les températures expérimentales auxquelles nous travaillons, $T > 623$ K, **le mélange octane/toluène/argon est monophasique** quelle que soit la proportion d'argon et quelle que soit la pression.

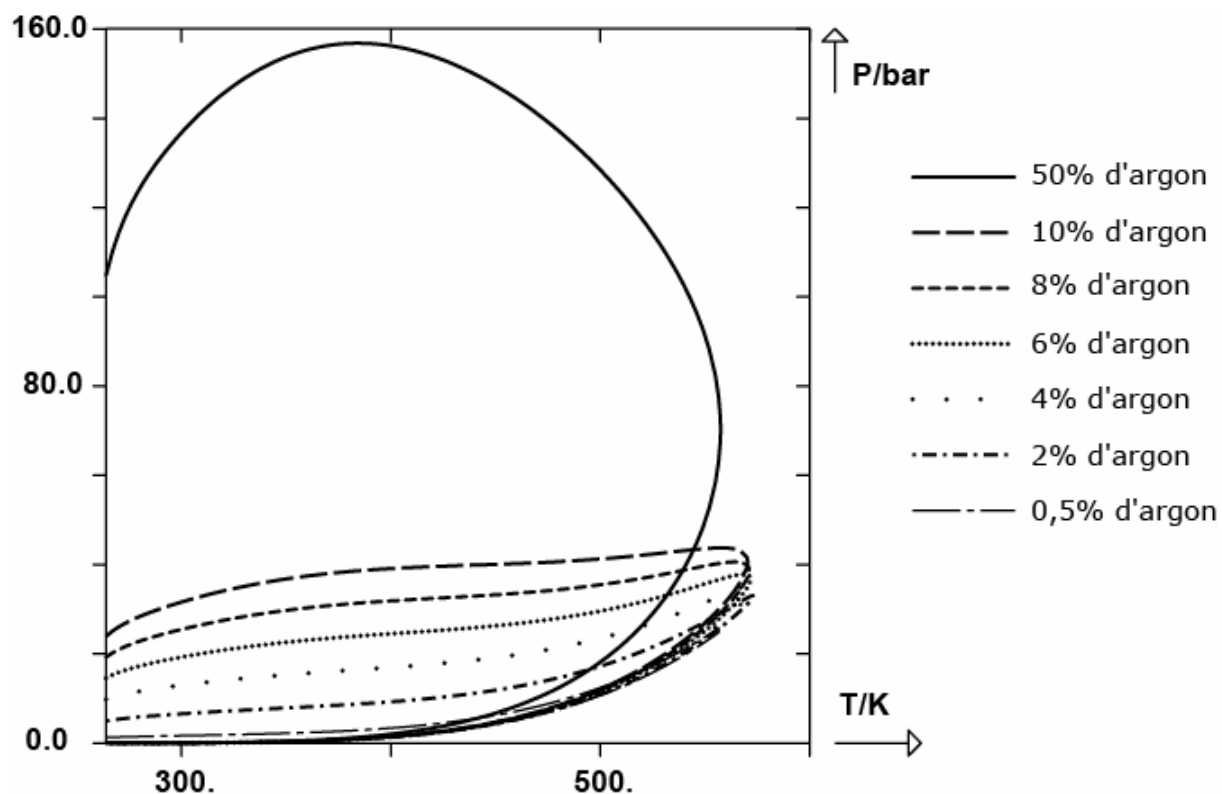


figure 5.5 : Prédiction des états de phase d'un mélange ternaire *n*-C₈/toluène/argon en fonction de la température et de la pression.

5.2.2. Etude exploratoire de la pyrolyse du mélange octane/toluène

Nous avons réalisé une première série d'expériences à 350°C et pour une teneur de 10% molaire en toluène. On suit l'inhibition par la formation du *n*-C₄ ou du *n*-C₅. Dans ces conditions expérimentales, le toluène ne montre pas un effet important sur la pyrolyse de l'octane : les facteurs d'inhibition obtenus sont de l'ordre de 1,2 (voir figure 5.6) au maximum.

L'octane a été également pyrolysé en mélange avec le benzène, composé dont on peut penser qu'il n'a pas d'influence sur la pyrolyse des alcanes. Les effets du toluène et du benzène sur la pyrolyse de l'octane sont très peu différents (voir figure 5.6).

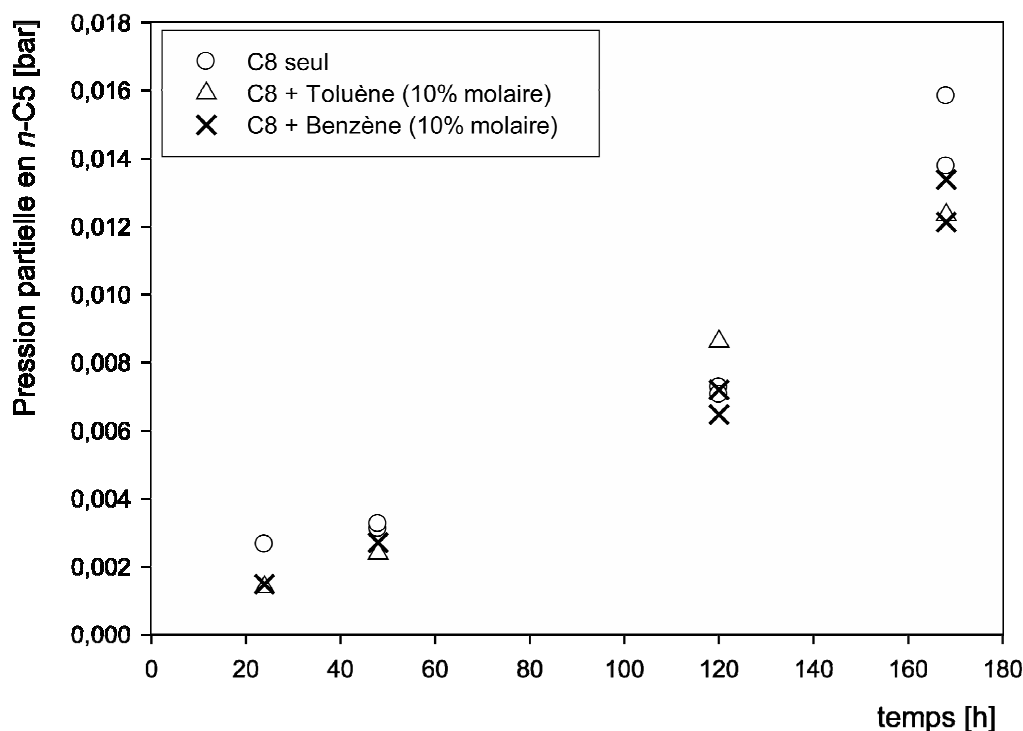


figure 5.6 : Evolution de la pression partielle en pentane en fonction du temps de séjour, pour des pyrolyses de mélanges octane/toluène et octane/benzène à 350°C, 700 bar.

Dans une autre série d'expériences, nous avons étudié l'influence du taux de toluène sur le craquage de l'octane à haute pression, *R. Bounaceur* ayant montré par simulation une influence très nette de ce facteur sur l'inhibition dans ces conditions.

Les expériences antérieures avec un taux de toluène de 10% avaient été réalisées à 350°C, 700 bar. Nous avons donc convenu de reprendre les mêmes conditions en faisant évoluer le taux de toluène. La figure 5.7 représente l'évolution de la pression partielle en butane, un des produits majeurs directement issu de la décomposition de l'octane, en fonction du temps de séjour, pour différents taux de toluène : 10%, 20%, 30%, 50% et 90%.

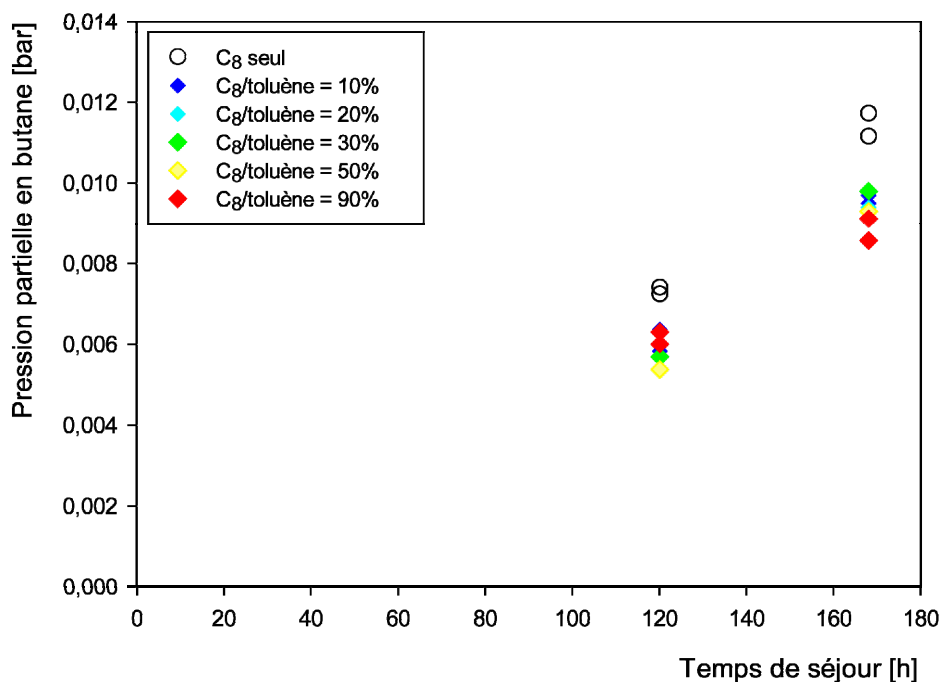


figure 5.7 : Influence du taux de toluène sur la pyrolyse de l'octane (350°C, 700 bar).

On constate bien une inhibition de la pyrolyse de l'octane par le toluène, mais modérée, le FI étant de l'ordre de 1,2. En revanche le taux de toluène a une très faible influence sur l'effet inhibiteur. Que ce soit pour un taux de toluène de 10% ou 90%, la quantité de butane produite est quasiment similaire.

Ces premiers résultats paraissant assez nettement différents de ce que prévoiaient les simulations de *R. Bounaceur*, nous avons décidé de mener une étude expérimentale détaillée de ces phénomènes d'inhibition.

5.2.3. Etude détaillée de la pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène

5.2.3.1. Conditions opératoires

Le tableau suivant résume l'ensemble des conditions expérimentales de pyrolyse du mélange *n*-C₈/toluène :

tableau 5.2 : Ensemble des conditions opératoires de pyrolyse du mélange *n*-C8/toluène.

Température	Pression	Durée	Proportion <i>n</i> -C8/Toluène
450°C	700 bar	de 1 h à 3 h	1 / 0,9
350°C	700 bar	de 72 h à 168 h	1 / 0,9
330°C	700 bar	de 72 h à 120 h	1 / 0,9
350°C	100 bar	de 72 h à 120 h	1 / 0,9
330°C	100 bar	de 72 h à 168 h	1 / 0,9

5.2.3.2. Produits de la réaction

Un exemple de chromatogramme des produits de réaction est présenté ci-après :

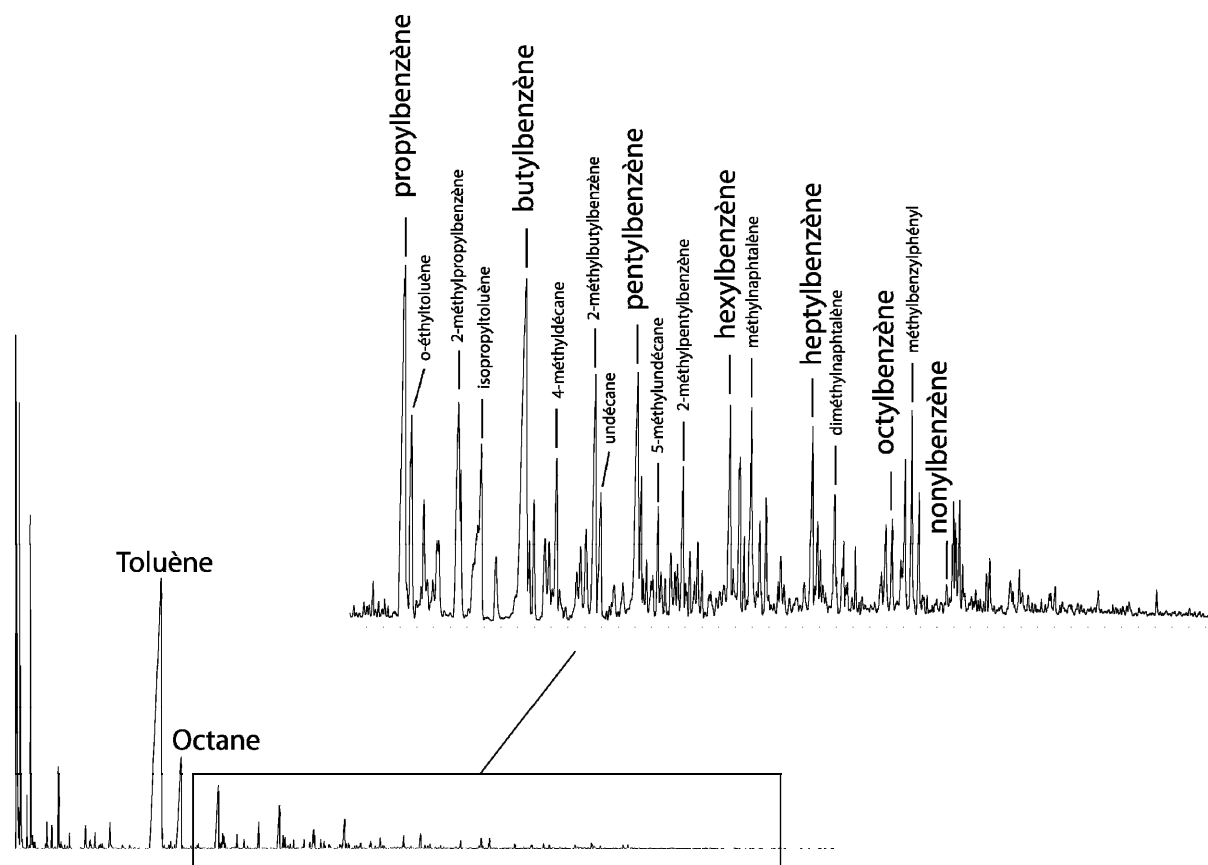


figure 5.8 : Chromatogramme des produits de pyrolyse du mélange *n*-C₈/toluène (1/0,9) à 450°C, 700 bar, pendant 3 h. (HP 5890 - colonne capillaire : DB5 J&W Scientific).

Les composés légers (à gauche du toluène sur la figure 5.8) sont identiques en proportion à ceux générés lors de la pyrolyse de l'octane, à savoir : CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} et C_6H_{14} . Par contre, contrairement à la pyrolyse du toluène seul, on ne retrouve pas de benzène.

La majorité des composés lourds générés, détaillés sur la figure 5.8, correspondent à des réactions croisées entre l'octane et le toluène. On distingue toute la série des alkylbenzènes (du propylbenzène au nonylbenzène) ainsi que des méthylalkylbenzènes. On retrouve également, mais en proportion moindre, des composés provenant de chacun des 2 réactifs : le undécane, le dodécane pour l'octane et pour le toluène, les composés de type méthylbiphényle, méthylbenzylphényle...

5.2.3.3. Mise en évidence de l'inhibition

La comparaison des pyrolyses de l'octane pur et de l'octane en mélange avec le toluène permet de mettre en évidence l'influence de ce composé. La figure 5.9 montre l'évolution de la pression partielle en *n*-butane (un des principaux produits de la pyrolyse du *n*-C₈) dans les pyrolyses du mélange binaire *n*-C₈/toluène et du *n*-C₈ pur en fonction du temps, pour les différentes conditions opératoires décrites précédemment.

On retrouve bien un effet inhibiteur du toluène mais qui reste modéré et qui n'est pas aussi flagrant qu'à basse pression. A 450°C, 700 bar, cet effet disparaît.

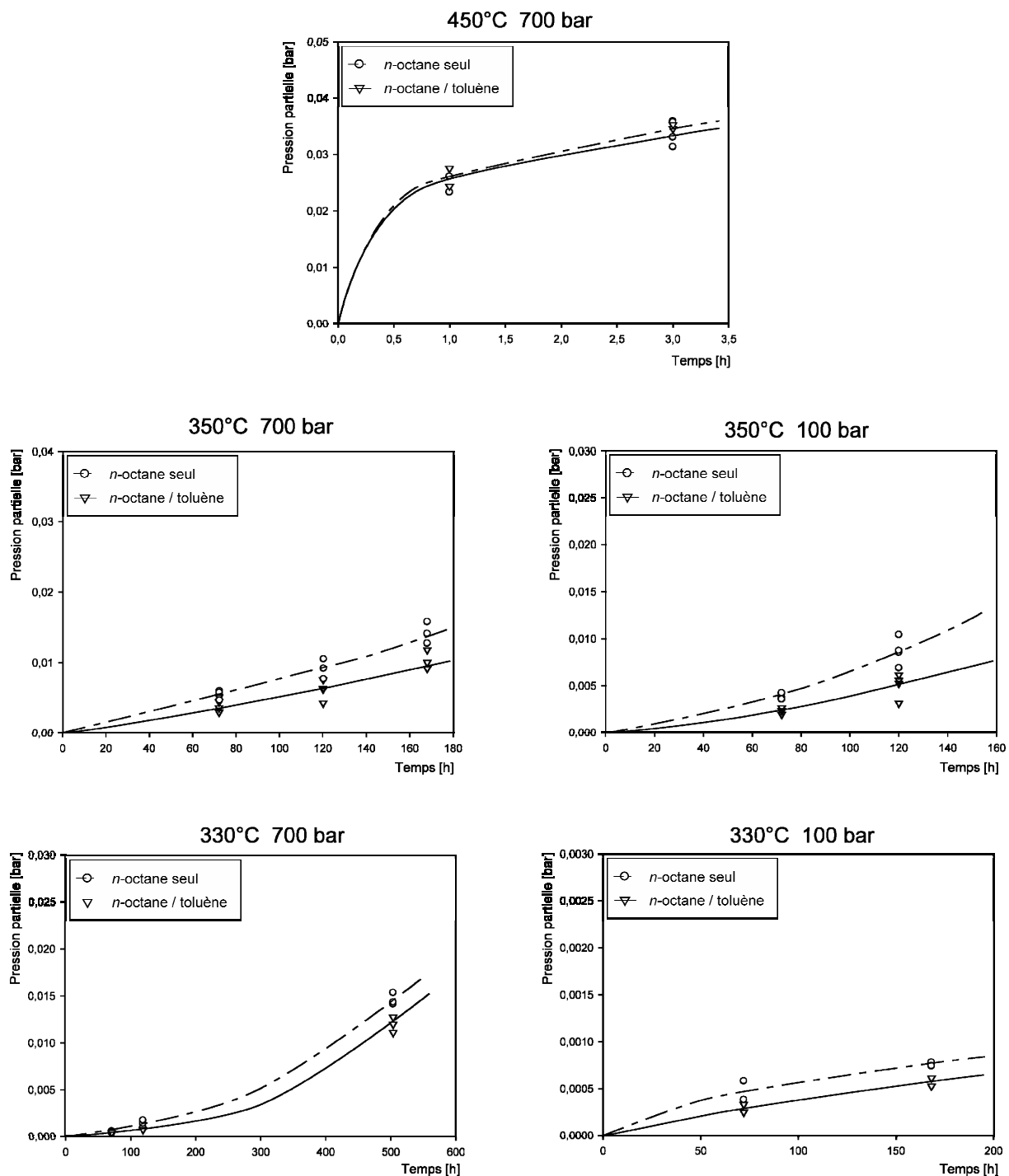


figure 5.9 : Comparaison des évolutions expérimentales de la pression partielle du *n*-butane dans la pyrolyse du mélange binaire *n*-octane/toluène (1/0,9) et de l'octane pur en fonction de la durée de pyrolyse, dans différentes conditions de température et de pression.

5.2.4. Etude expérimentale de la pyrolyse des mélanges :

n-C₈/para-xylène, *n*-C₈/mésithylène et *n*-C₈/méthylnaphtalène

Nous avons également mené une étude exploratoire sur les composés qui pourraient avoir, du fait d'une structure similaire à celle du toluène, un effet cinétique comparable à celui-ci sur la pyrolyse du *n*-octane. Notre choix s'est porté sur les composés suivants (voir figure 5.10) : le para-xylène, le mésithylène et le 1-méthylnaphtalène.

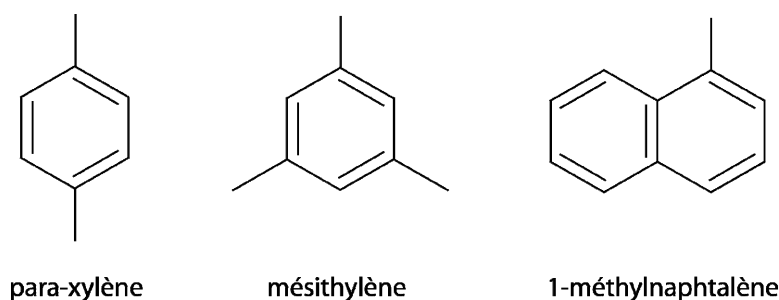


figure 5.10 : Aromatiques étudiés.

Il est intéressant de comparer le comportement de ces composés sur la pyrolyse du *n*-C₈ avec le toluène :

- ont-ils un comportement identique,
- quelle est l'influence de nombre de substituants méthyles,
- quelle est l'influence du nombre de noyaux aromatiques de la molécule ?

Ces 3 composés ont été pyrolysés en mélange avec le *n*-octane à 350°C, 700 bar, dans les proportions molaires suivantes : *n*-C₈/aromatique = 1/0,1. L'inhibition est mesurée en suivant l'évolution du *n*-C₅ (un des principaux produits de la pyrolyse du *n*-octane pur) généré au cours des différentes pyrolyses (voir figure 5.11). La figure 5.11 montre cette évolution. Pour élément de comparaison, nous avons également représenté l'évolution du *n*-C₅ au cours de la pyrolyse du mélange *n*-C₈/toluène. Les expériences de pyrolyse de ce mélange ayant été réalisées au cours d'une série de manipulations différentes, il n'a pas été possible d'inclure directement les résultats sur la

figure 5.11. Nous avons évalué ce que pourrait être leur valeur dans les mêmes conditions. Pour cette raison, le mélange C₈/toluène est représenté par un trait.

Ces 3 composés aromatiques inhibent la pyrolyse du *n*-octane dans des proportions comparables à celles du toluène. Il est difficile de les classer selon leur pouvoir inhibiteur du fait d'une certaine dispersion des points expérimentaux.

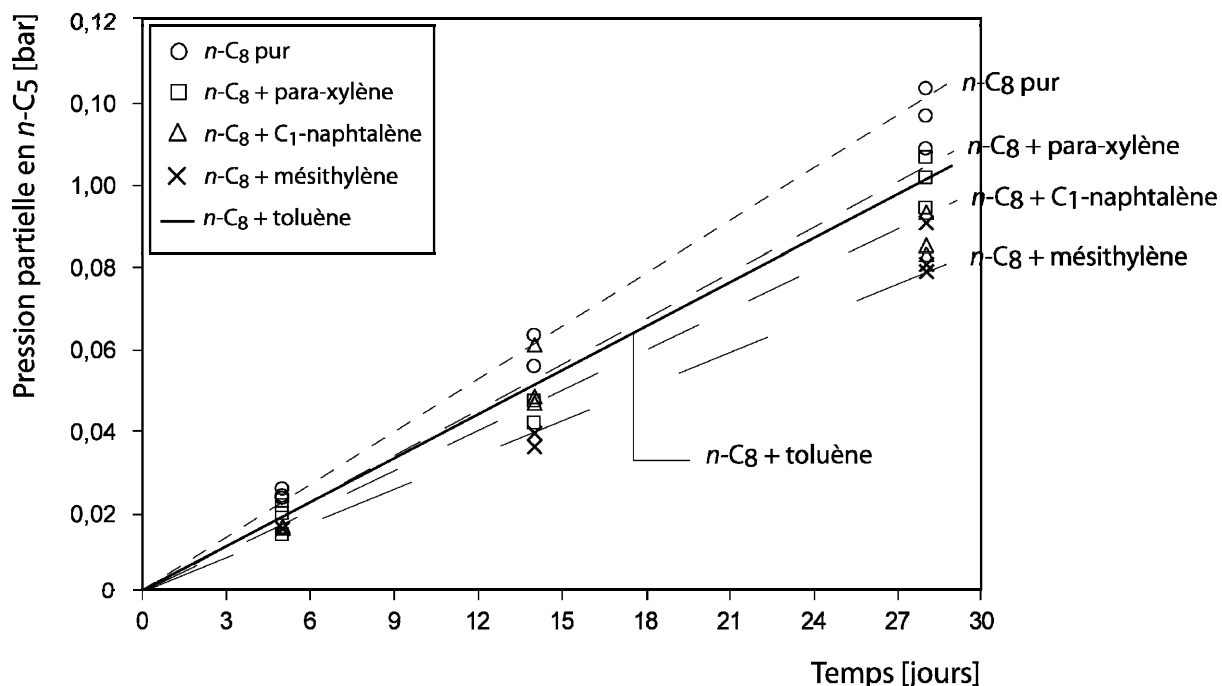


figure 5.11 : Evolution de la pression partielle en pentane en fonction du temps de séjour, pour des pyrolyses d'octane pur, de mélanges *n*-C₈/1-méthylnaphtalène, *n*-C₈/paraxylène et de *n*-C₈/mésithylène et *n*-C₈/toluène à 350°C, 700 bar.

Le mode d'action de ces 3 composés sur la pyrolyse du *n*-octane est probablement très semblable à celle du toluène. Preuve en est la figure 5.12, qui présente un chromatogramme des produits de la pyrolyse d'un mélange *n*-C₈/para-xylène. On y retrouve des composés de nature identique à celle du mélange *n*-C₈/toluène (voir figure 5.8), c'est-à-dire des composés issus de l'addition des radicaux du p-xylène sur les alcènes.

Et si le comportement de ces composés, observé à haute pression, est proche du toluène, on peut imaginer qu'il en soit de même à basse pression.

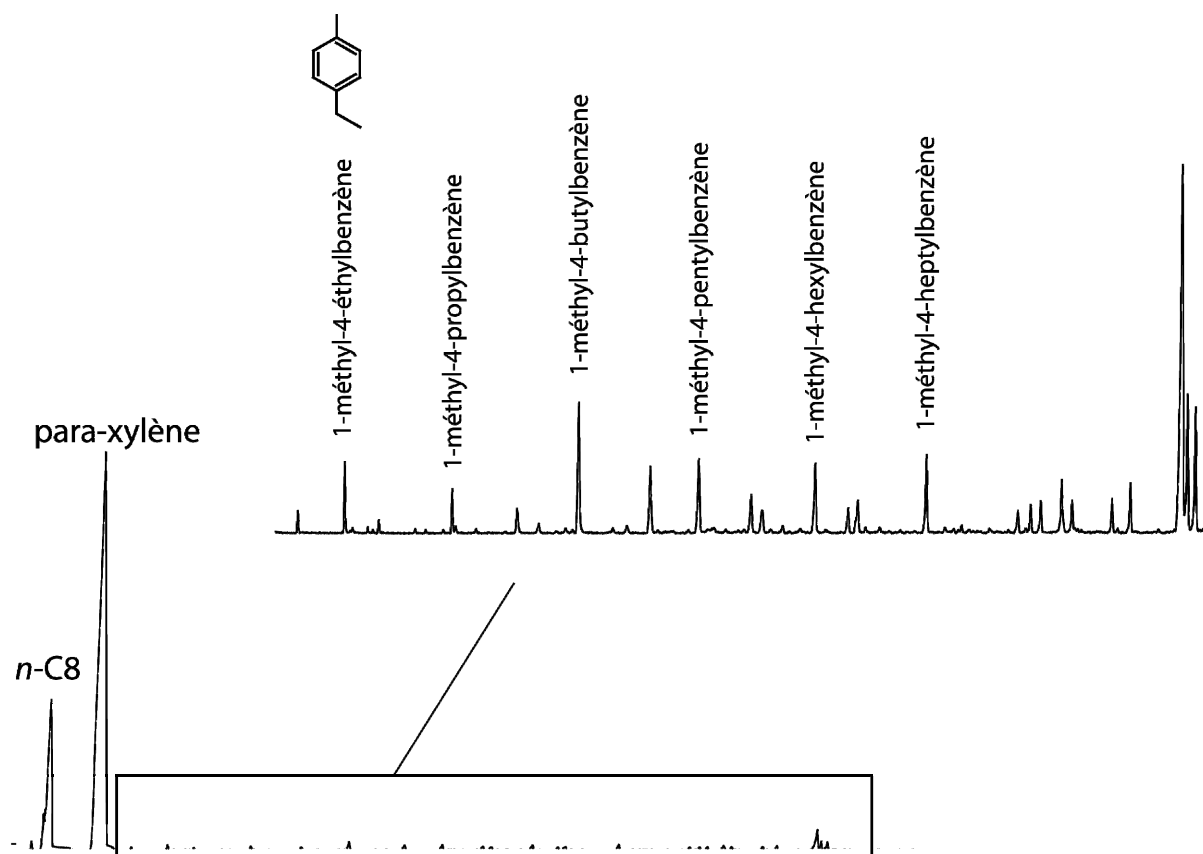


figure 5.12 : Chromatogramme des produits de pyrolyse du mélange *n*-C₈/para-xylène à 350°C, 700 bar pendant 5 jours. (HP 5890 - colonne capillaire : DB5 *J&W Scientific*).

5.3. Mécanisme de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène

5.3.1. Description des processus élémentaires impliqués

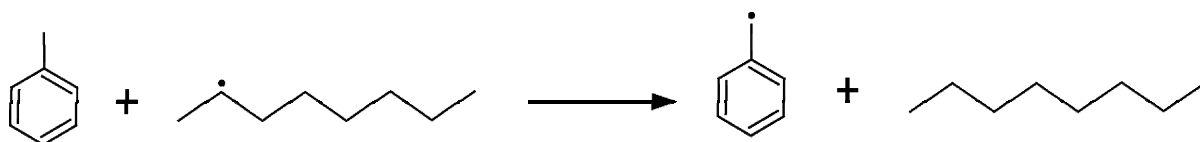
De façon générale, le mécanisme de pyrolyse de 2 composés consiste à reprendre intégralement les mécanismes de pyrolyse des 2 composés purs et à y ajouter différents processus de croisement entre les espèces prépondérantes – molécules ou radicaux – issues des deux réactifs. Ces processus de couplage doivent être écrits de façon systématique, comme dans le cas de composés purs, en considérant successivement les différents types de processus élémentaires.

Dans le cas du mécanisme de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène, nous avons considéré les processus de réactions croisées suivantes.

- **Réactions de métathèse**

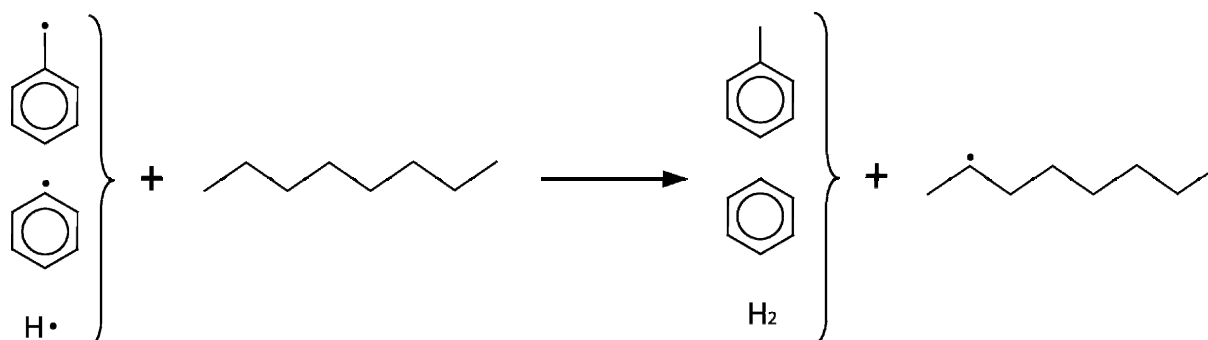
*Métathèses des radicaux issus de la pyrolyse du *n*-octane sur le toluène*

Nous avons pris en compte toutes les métathèses possibles entre l'ensemble des radicaux générés par la pyrolyse du *n*-octane (à la fois dans le mécanisme primaire et secondaire) et le toluène.



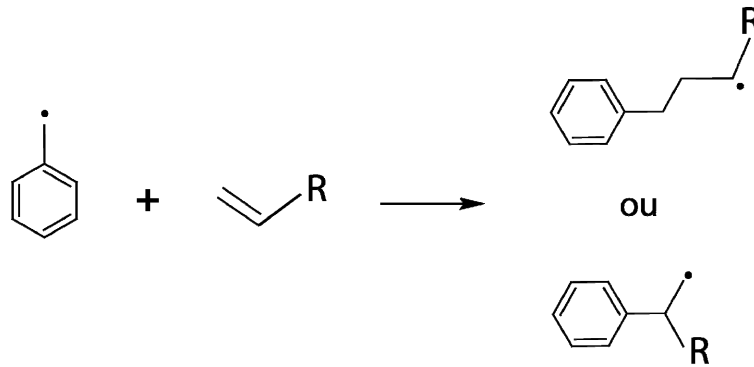
*Métathèses des radicaux issus de la pyrolyse du toluène sur le *n*-octane*

Nous avons également considéré toutes les métathèses possibles entre les principaux radicaux générés par la pyrolyse du toluène (benzyle, phényle et atome libre d'hydrogène H•) et le *n*-octane.

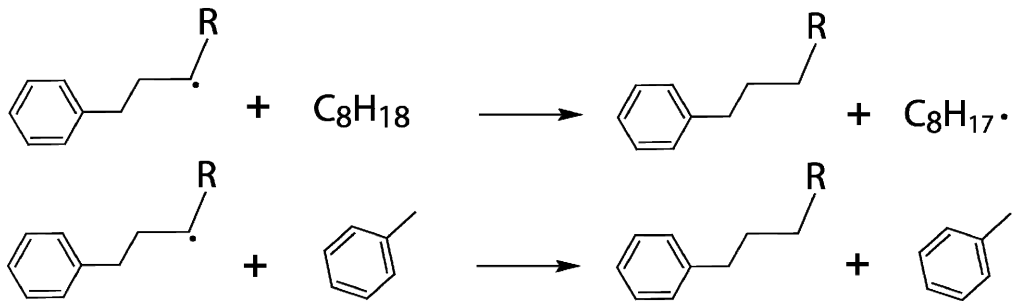


- **Réactions d'addition du radical benzyle sur les alcènes**

Ce processus n'avait pas été pris en compte dans l'écriture du mécanisme destiné à simuler la pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène à basse pression. Mais étant donné les conditions de haute pression qui favorisent les réactions bimoléculaires et les quantités importantes d'alkylbenzène générées dans nos pyrolyses, nous avons décidé de prendre en considération ce type de réaction.

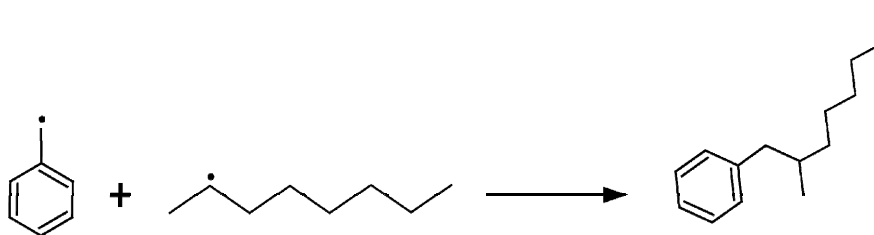


Nous avons également tenu compte des métathèses sur les réactifs dues aux radicaux alkybenzènes produits dans cette réaction.



- Réactions de terminaison

Enfin, nous avons introduit les réactions de terminaison correspondant au croisement entre les radicaux issus du *n*-C8 et ceux issus du toluène.



5.3.2. Modélisation

L'ensemble des processus de croisement de la pyrolyse d'un mélange octane/toluène comprend 51 processus élémentaires, faisant intervenir 36 molécules et 15 radicaux. Il est présenté en Annexe 4.

A chacune des réactions sont associés les paramètres cinétiques A et E_a (en mol, cm³, s, cal) ainsi que, le cas échéant, un facteur d'ajustement (noté $F = k_a/k_e$).

5.4. Validation du mécanisme

Nous présentons ici les résultats de la confrontation du mécanisme de la pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (proportions molaires du mélange : *n*-C₈/toluène = 1/0,9) avec nos résultats expérimentaux. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel " *SENKIN*" de *Chemkin II* (*Kee et al.*, 1989).

Après confrontation avec nos résultats expérimentaux, quelques constantes de vitesse ont été ajustées en se limitant à un facteur 10, pour mieux rendre compte des produits importants de la pyrolyse.

Les figures 5.9 à 5.13 montrent l'évolution des fractions molaires du toluène et de l'octane et de 5 produits de réaction (CH₄+C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂ et les alkylbenzènes) en fonction du temps, de 330°C à 450°C et de 100 bar à 700 bar.

Les fractions molaires simulées (courbes) sont compatibles avec les valeurs expérimentales (points) et ce dans toute la gamme des conditions expérimentales.

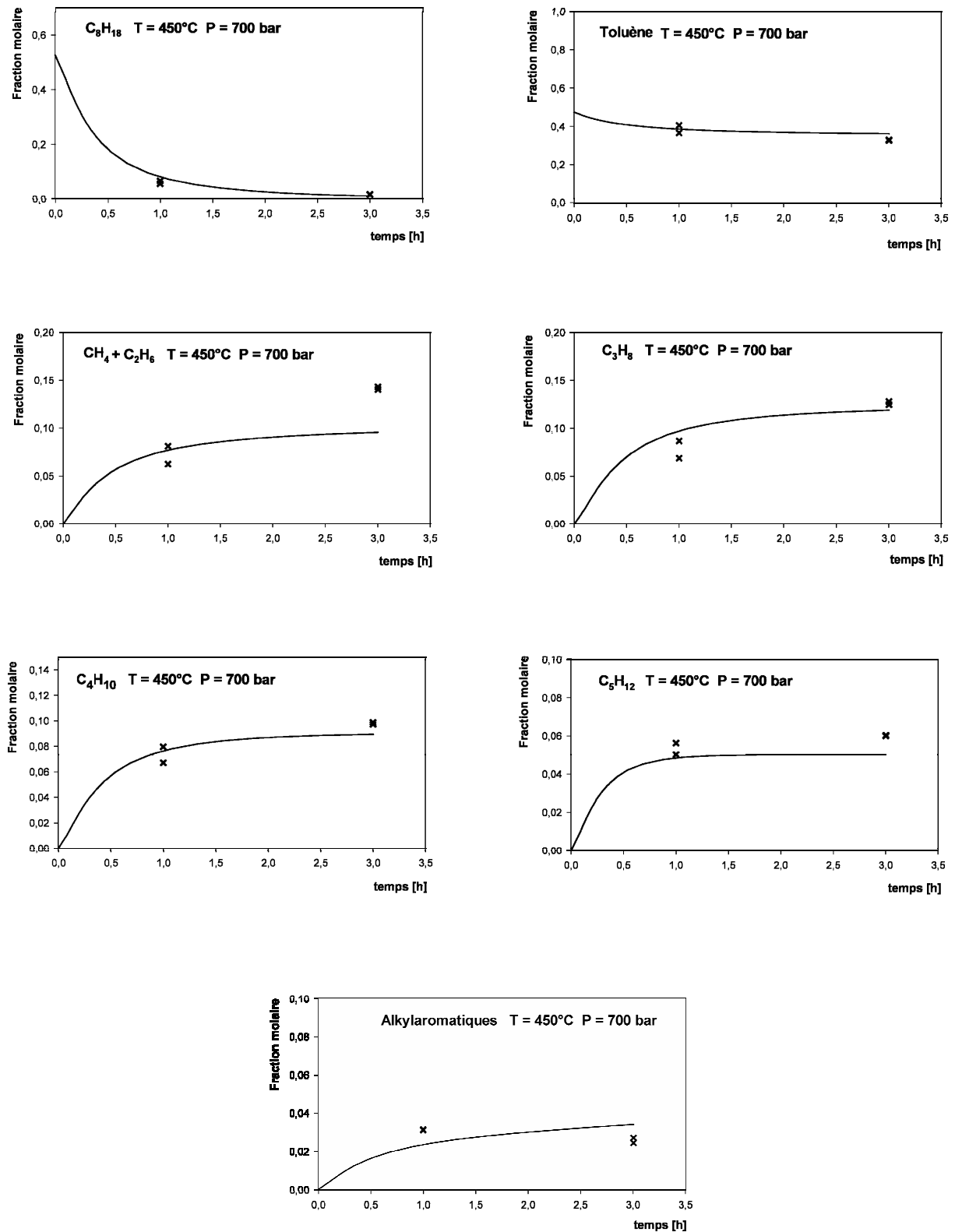


figure 5.13 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (1/0,9) (T = 450°C, P = 700 bar).

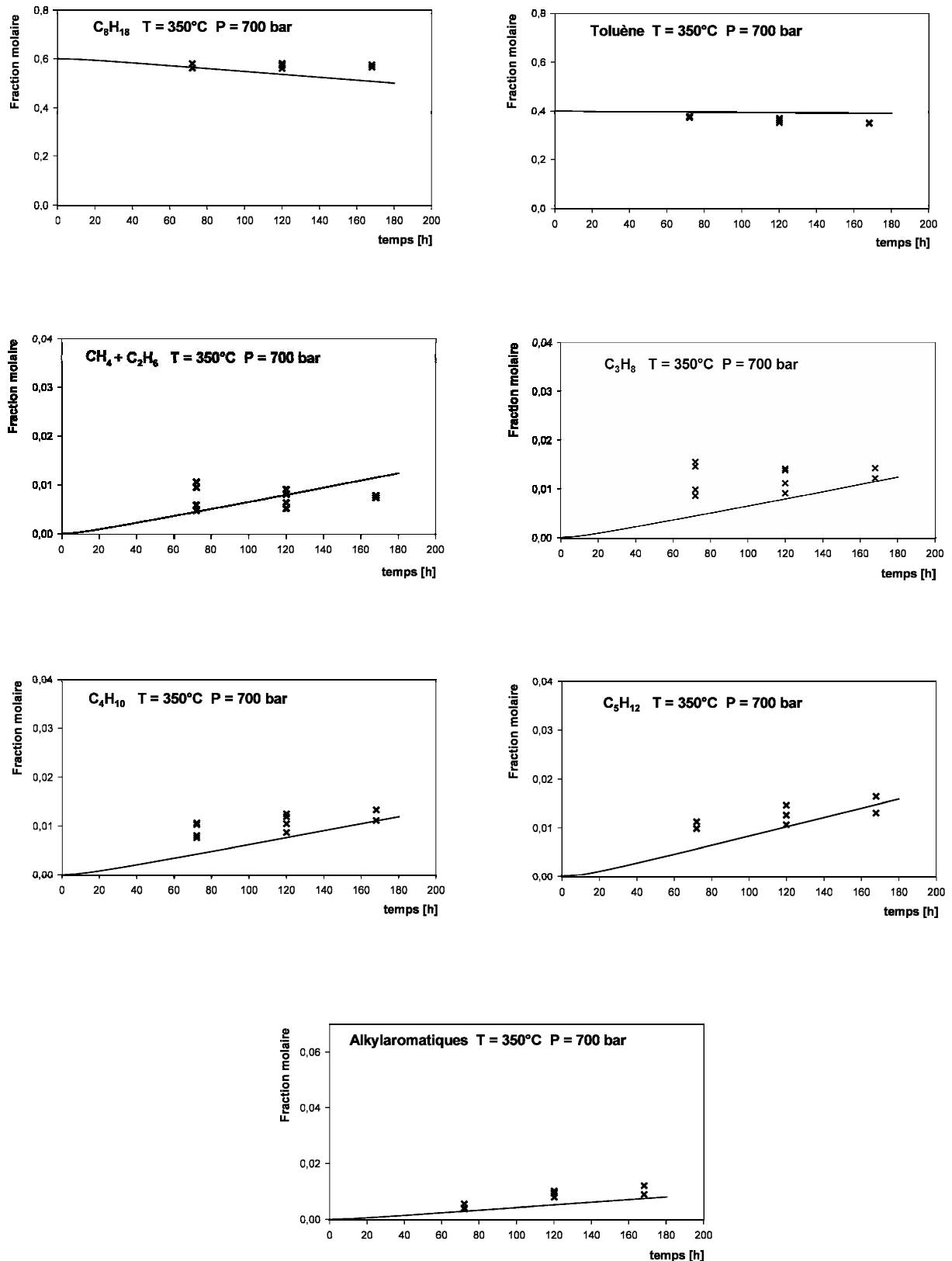


figure 5.14 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (1/0,9) ($T = 350^{\circ}\text{C}$, $P = 700 \text{ bar}$).

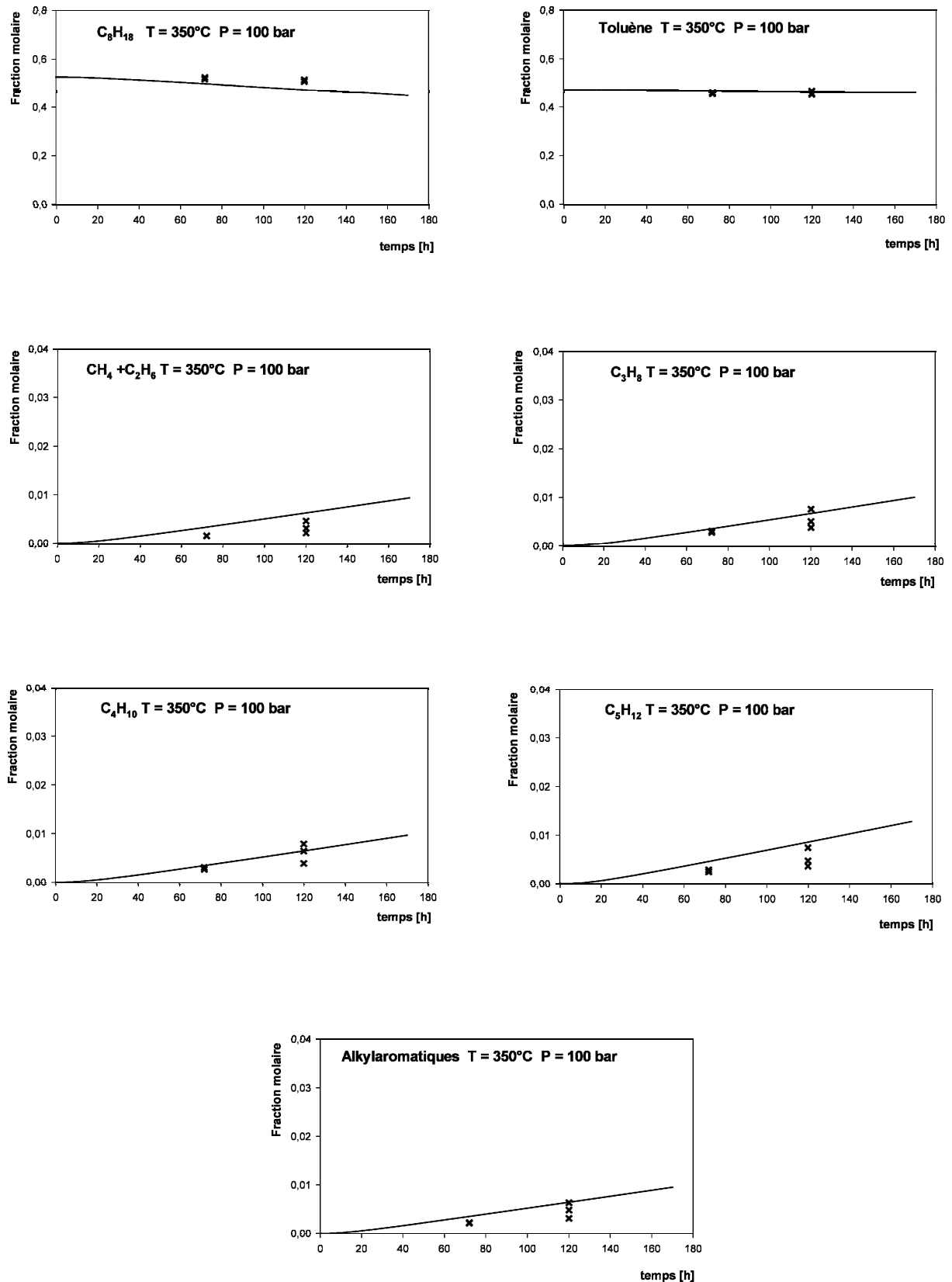


figure 5.15 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (1/0,9) ($T = 350^\circ\text{C}$, $P = 100\text{ bar}$).

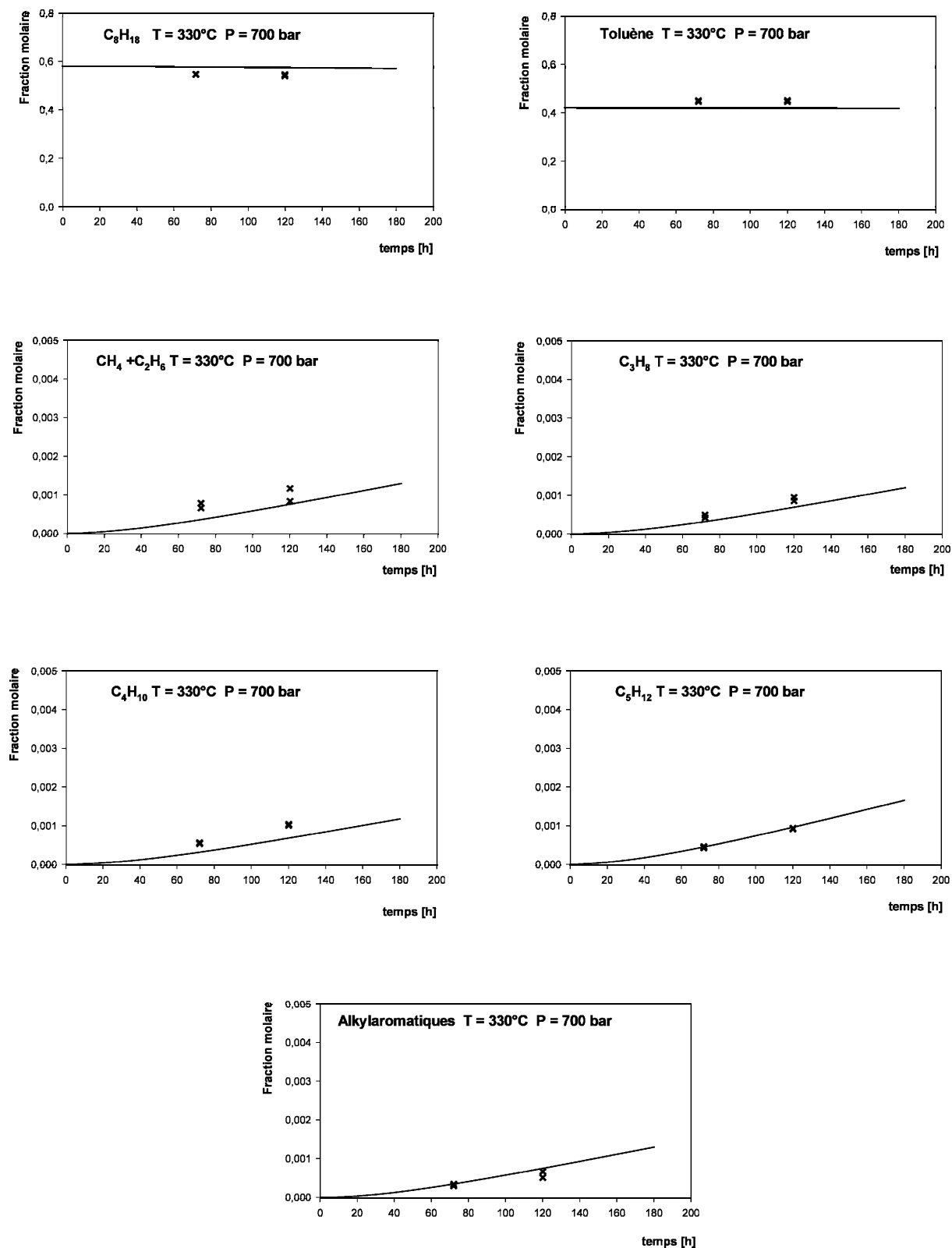


figure 5.16 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (1/0,9) (T = 330°C, P = 700 bar).

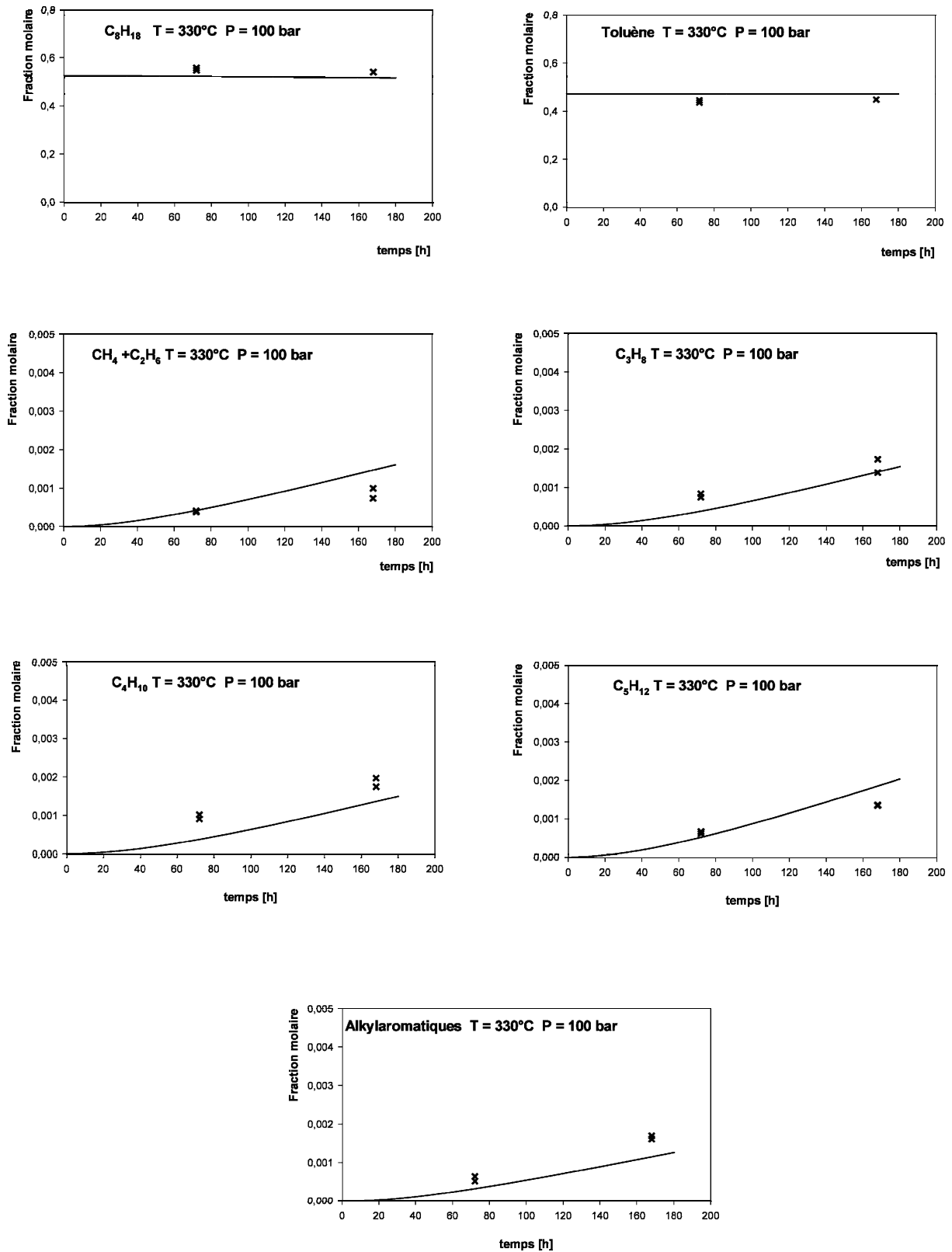


figure 5.17 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (1/0,9) ($T = 330^\circ\text{C}$, $P = 100$ bar).

Influence du taux de toluène sur la pyrolyse du n -C₈

Nous avons également simulé l'influence de la proportion de toluène sur la pyrolyse du n -C₈ de manière à vérifier la validité du mécanisme sur ce point. Au §5.2.1, nous avons observé qu'à 350°C, 700 bar, le toluène n'avait qu'un effet inhibiteur très modéré et que le taux de toluène n'avait aucune influence sur cet effet inhibiteur.

Les simulations effectuées dans les mêmes conditions (350°C, 700 bar) avec des proportions différentes de n -C₈ et de toluène confirment ces observations. La figure 5.18 montre ainsi qu'à 350°C, il faut des proportions identiques de n -octane et de toluène pour pouvoir observer un début d'inhibition. Par contre, à 300°C, l'influence du taux de toluène devient plus prononcée : à partir d'un mélange n -C₈/toluène de composition molaire 1/0,2, l'inhibition est très nette.

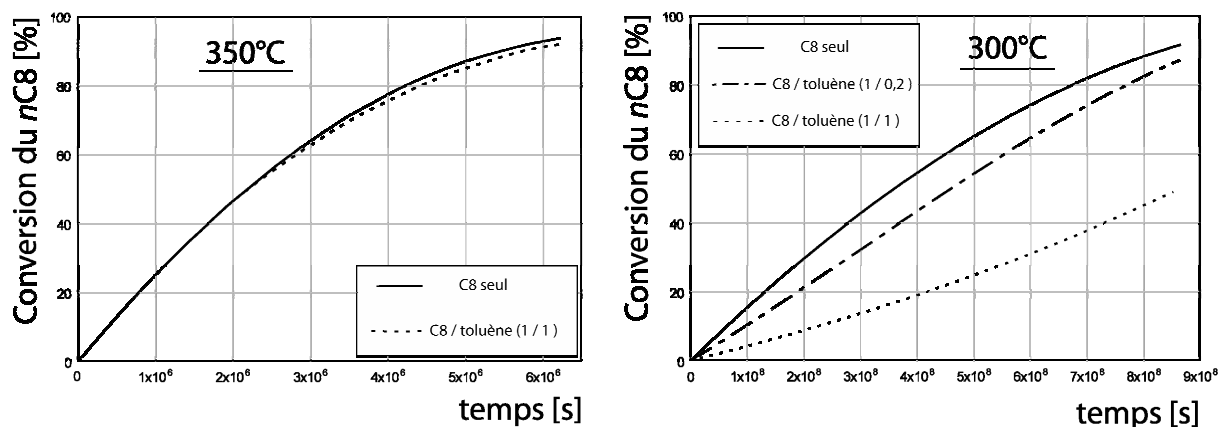


figure 5.18 : Simulations de l'influence du taux de toluène sur la conversion du n -octane à 700 bar pour 2 températures différentes, 300°C et 350°C.

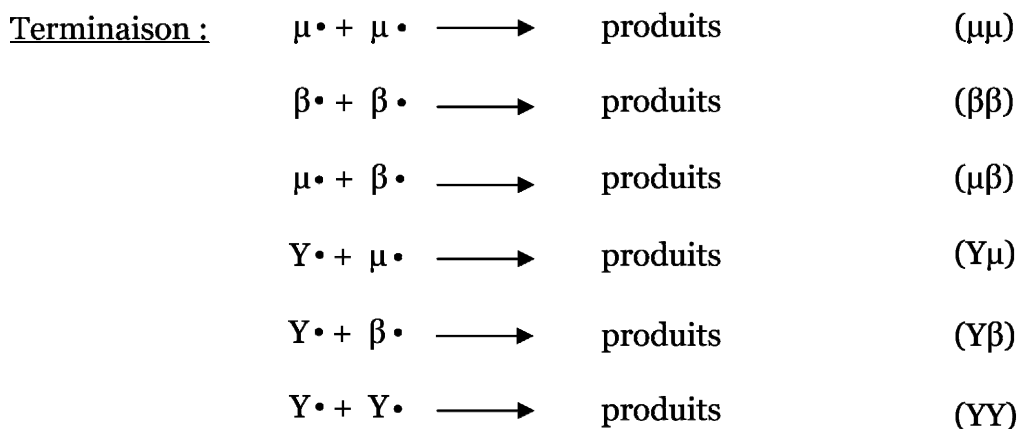
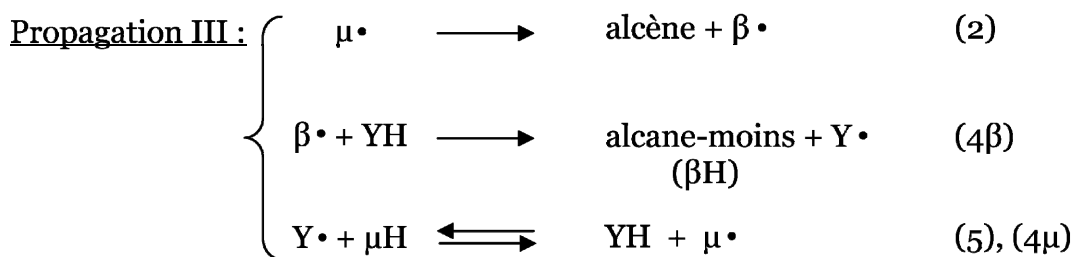
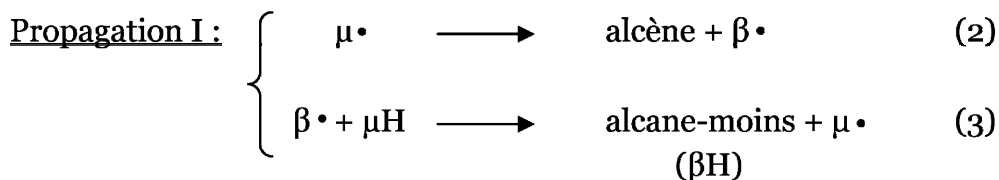
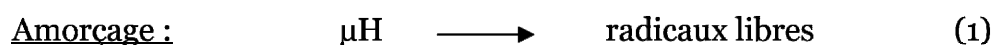
5.5. Analyse cinétique

5.5.1. Cas général du mécanisme d'action d'un inhibiteur, donneur d'hydrogène

Dans le cas d'une réaction en chaîne, un inhibiteur est une substance qui, introduite dans le milieu réactionnel, peut réagir facilement avec un porteur de chaîne et le transformer en un radical moins réactif ou une molécule stable, ce qui a pour effet de couper les chaînes et donc de ralentir la réaction.

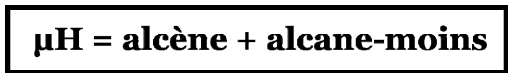
Niclause et al. (1978) ont proposé un mécanisme générique symbolique intitulé " μH , YH " pour décrire la pyrolyse d'un alcane μH en présence de composés possédant un H mobile, notés YH et donnant un radical $\text{Y}\cdot$ stable thermiquement.

Ce mécanisme s'appuie sur celui de la dégradation des alcanes et pose comme hypothèse que l'ajout de YH n'induit pas de nouvelles réactions d'amorçage susceptibles d'accélérer la pyrolyse de l'alcane ou que celles-ci restent négligeables par rapport à celles de l'alcane. Pour permettre une meilleure compréhension, n'est considéré que le mécanisme radicalaire primaire, ce qui ne change en rien le principe général. Il s'écrit de la manière suivante :



En présence de YH, les radicaux $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$ porteurs de chaîne, sont susceptibles de réagir par métathèse avec ce nouveau composé pour donner $Y\cdot$ stable thermiquement, étapes (5) et (4 β). Ce radical peut alors soit réagir avec μH par (5), soit donner lieu à de nouveaux processus de terminaison, étapes (YY), (Y β) et (Y μ). A noter que les étapes (5) et (4 μ) étant inverses l'une de l'autre, elles ont été regroupées.

En absence de YH, la dégradation en chaîne de μH n'est portée que par les radicaux $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$ suivant la propagation (I). La présence de YH génère une nouvelle propagation, notée (III), impliquant le nouveau radical $Y\cdot$ mais donnant la même stoechiométrie que (I) :



Ce mécanisme type " μH , YH" peut être représenté schématiquement (voir figure 5.19).

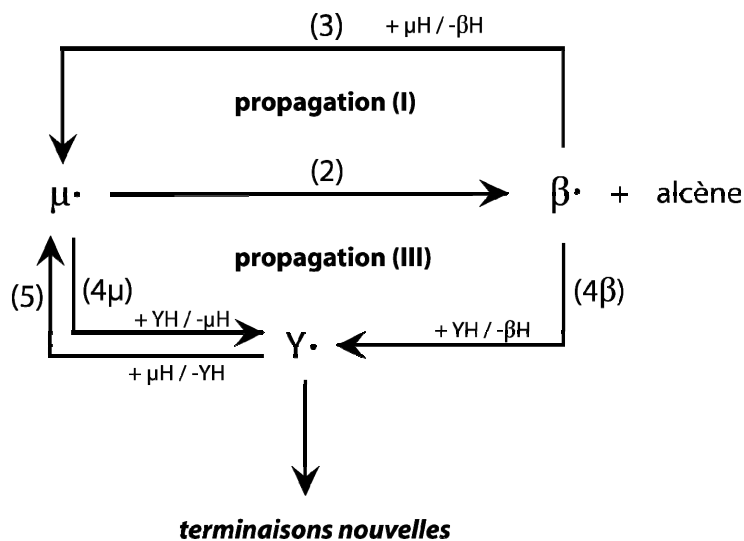


figure 5.19 : Schéma représentant l'action d'un inhibiteur YH sur la pyrolyse d'un alcane μH .

Quels sont alors les effets cinétiques de l'ajout de YH sur la pyrolyse de l'alcane ?

Il est possible de distinguer 2 cas limites suivant l'importance relative des radicaux $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$:

ANNEXE 5.4

Simulation de l'évolution des vitesses des différents processus à 700 et
1 bar, 200°C

18

ANNEXE 6

Autorisation de soutenance

19

CHAPITRE 5

PYROLYSE DU MELANGE

n-OCTANE/TOLUENE

Malgré le nombre conséquent d'études tant expérimentales que théoriques, la transformation thermique des pétroles reste encore mal connue. La décomposition thermique des alcanes dans les conditions géologiques est aujourd'hui comprise, mais l'influence chimique et cinétique des autres composés dans les pétroles n'a pas encore été clairement élucidée. Certains d'entre eux peuvent en effet avoir une influence inhibitrice ou accélératrice sur la pyrolyse des alcanes. C'est le cas du toluène, étudié individuellement dans la partie précédente, qui est un inhibiteur classique en cinétique radicalaire. Ce chapitre vise à vérifier, si, comme on l'envisage, ce composé garde cet effet inhibiteur dans les conditions de gisement.

5.1. Données bibliographiques sur l'inhibition par le toluène

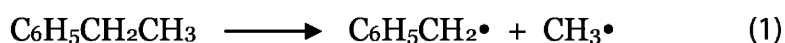
5.1.1. Travaux à basse pression (de l'ordre de quelques torr)

Travaux de Taylor et al.

Les premiers auteurs à avoir mis en évidence le rôle inhibiteur du toluène sont *Taylor et al. (1940)* lors de l'étude des réactions des radicaux méthyles avec le toluène.

Travaux de Swarc

M. Swarc (1949), qui cherchait à étudier la vitesse de décomposition de l'éthylbenzène, a utilisé ces résultats. Pour bloquer le mécanisme de réaction en chaîne induit par le radical $\text{CH}_3\cdot$ issu de l'éthylbenzène, il a utilisé, dans son expérience, le toluène comme gaz vecteur. La concentration de ce composé étant très importante dans le milieu (rapport toluène/éthylbenzène égal à 50:1), les radicaux $\text{CH}_3\cdot$ se convertissent en CH_4 suivant la réaction (2). La vitesse de formation de CH_4 est alors directement reliée à la vitesse de décomposition de l'éthylbenzène suivant (1), les vitesses des réactions (1) et (2) étant égales. Ces pyrolyses ont été réalisées à des températures allant de 615°C à 745°C et pour des pressions de l'ordre de quelques Torr.



Ce procédé nommé dans les articles anglo-saxons "toluene carrier technique" a été par la suite très largement repris. On peut citer entre autre les travaux de *Klemm et al. (1960)*, *Konimar et al. (1978)*, *Lalonde et al. (1979)*, *Paputa et al. (1979)*...

Travaux de Baronnet

F. Baronnet (1969) a observé expérimentalement que l'addition de toluène diminuait très fortement la vitesse de décomposition du néopentane. La figure 5.1

représente ces résultats où l'on peut suivre les variations du rapport de la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane en présence de toluène $((r_o)_{\mu H, YH})$ sur la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane seul $((r_o)_{\mu H})$, mesurées en formation de méthane, en fonction de $\frac{(C_6H_5CH_3)_0}{(néoC_5H_{12})_0}$. Ces expériences ont été réalisées à une température de 512°C et sous une pression de 25 torr en néopentane.

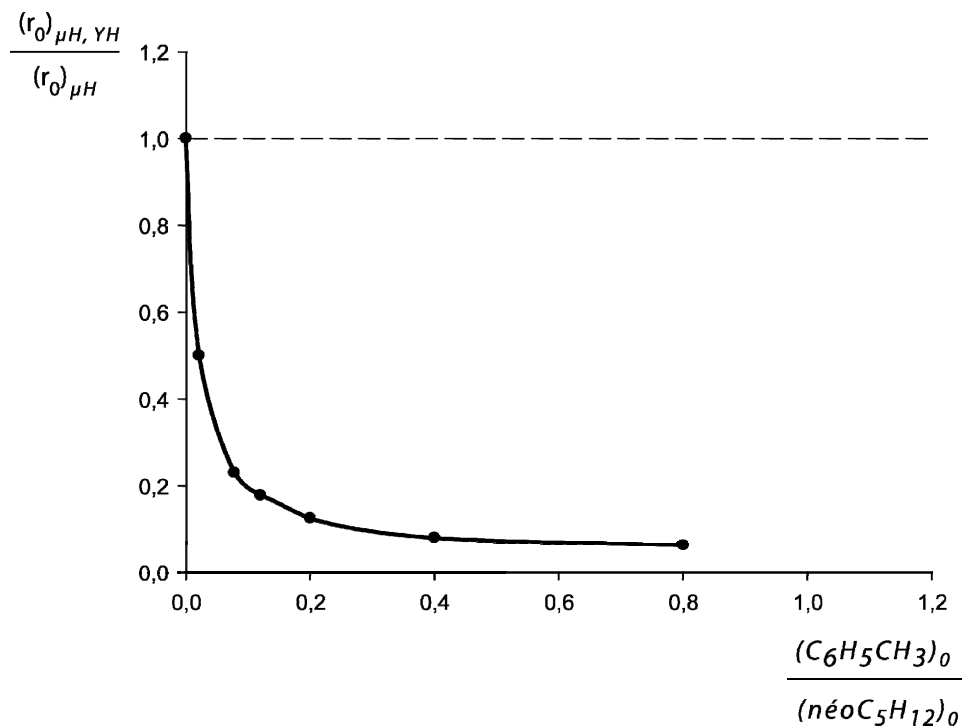


figure 5.1 : Evolution du rapport de la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane en présence de toluène sur la vitesse initiale de pyrolyse du néopentane seul, en fonction du rapport toluène / néopentane (d'après *Baronnet, 1969*).

Travaux de N. Razafinarivo

N. Razafinarivo (2006) a également étudié l'influence du toluène sur la pyrolyse de l'octane à basse pression. Ses conditions expérimentales sont les suivantes :

- température = 450°C,
- pression totale de 1000 torr,
- 1 torr d'octane, un rapport molaire toluène/octane = 0,9, et une pression de gaz inerte de l'ordre de 998 torr.

Les résultats pour deux des principaux produits de réaction sont présentés sur la figure suivante (figure 5.2). On constate bien une forte inhibition de la formation des produits par un facteur supérieur à 3.

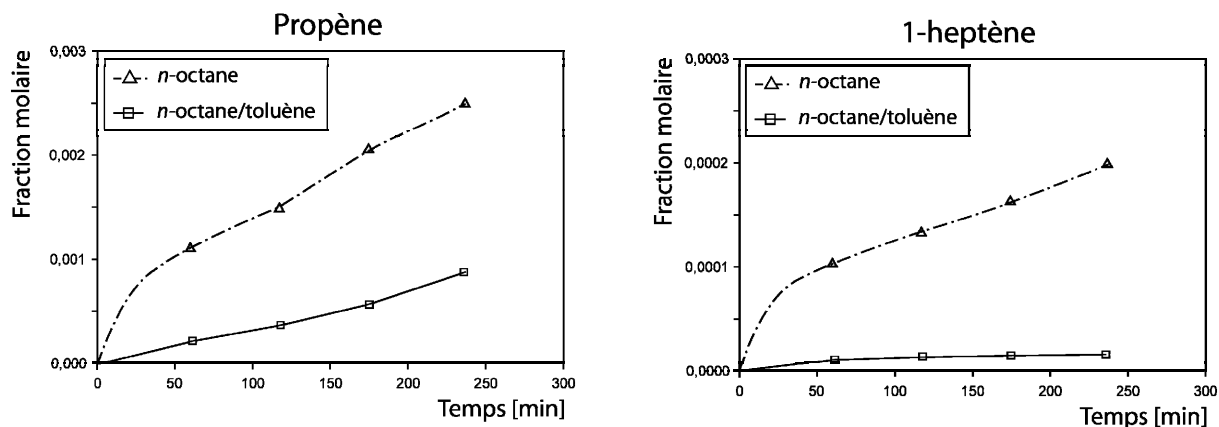


figure 5.2 : Comparaison des évolutions de la fraction molaire de 2 des produits de la pyrolyse du mélange binaire octane/toluène et de celle de l'octane pur (*Razafinarivo, 2006*).

5.1.2. Travaux à haute pression

A haute pression, à l'instar de l'octane et des *n*-alcane en général, les données sur la pyrolyse d'un mélange alcane/toluène sont limitées.

Khorasheh et al. (1993) ont pyrolysé un mélange toluène/hexadécane (5% molaire en alcane) à 420°C, 139 bar, au sein d'un réacteur piston. Ils ont mis en évidence une inhibition modérée de la pyrolyse de l'hexadécane par le toluène. Il faut toutefois garder un certain recul face à cette publication, les résultats présentés n'étant pas d'une très grande clarté.

A partir des données expérimentales de *Khorasheh et al, R. Bounaceur (2001)* a écrit un mécanisme réactionnel de pyrolyse d'un alcane en présence de toluène. Cela lui a permis d'étudier l'influence de différents facteurs sur le comportement inhibiteur du toluène et d'identifier les conditions favorisant ou non ce comportement à haute pression.

En simulant des pyrolyses de mélanges hexadécane/toluène dans différentes conditions opératoires, il a mis en évidence les faits suivants :

- Le toluène réduit considérablement la vitesse de pyrolyse de l'hexadécane (un facteur d'inhibition FI^1 de l'ordre de 70 est par exemple prévu à 380°C, 500 bar et pour un taux de toluène² de 50%) et plus la teneur en toluène augmente, plus l'inhibition est importante. Ces résultats sont issus de simulations effectuées sur des mélanges hexadécane plus 5%, 20% et 70% (molaire) en toluène, à 380°C et 500 bar. La figure 5.3 suivante représente l'évolution de la conversion en hexadécane en fonction du temps et de la teneur en toluène.

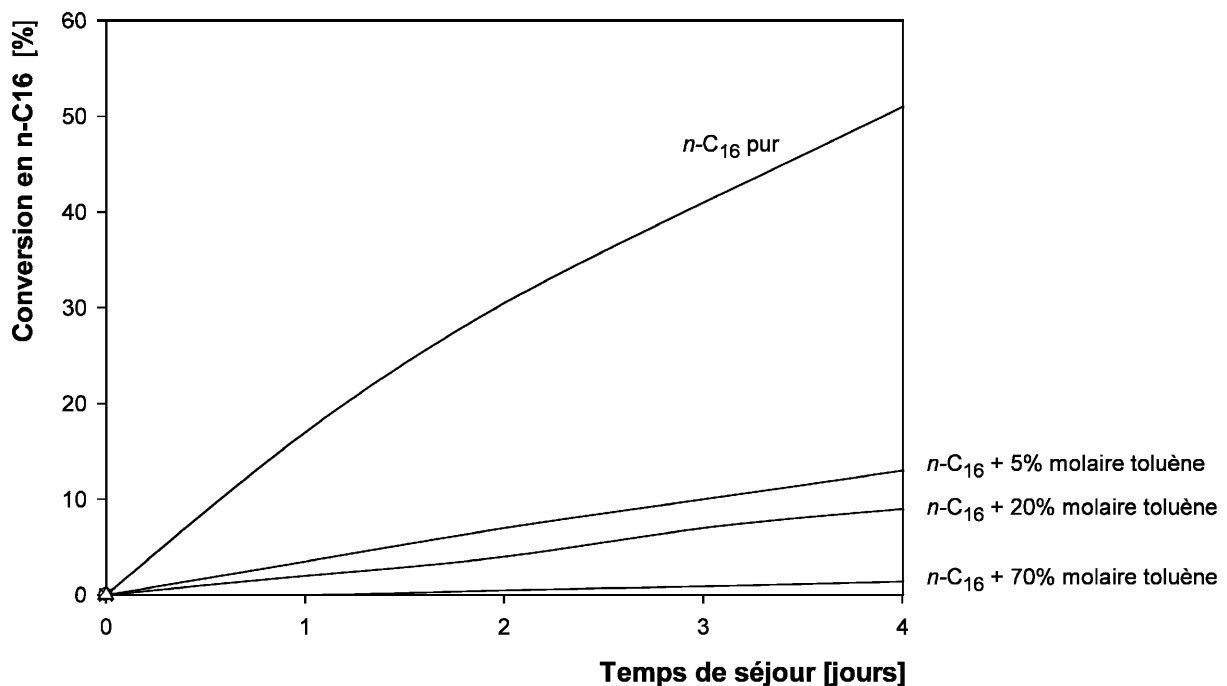


figure 5.3 : Evolution simulée de la conversion en $n\text{-C}_{16}$ en fonction du temps de séjour à 380°C, 700 bar (d'après *Bounaceur*, 2001).

- L'effet inhibiteur du toluène augmente à mesure que la température diminue. Les variations du facteur d'inhibition FI en fonction de la température sont données sur la figure 5.4.

¹ Le facteur d'inhibition est défini comme le rapport : $FI = \frac{\text{Conversion du } n\text{-octane pur}}{\text{Conversion du } n\text{-octane avec additif}}$

² Le taux de toluène est défini comme le rapport : $\phi = \frac{\text{Quantité de toluène (molaire)}}{\text{Quantité d'octane (molaire)}}$

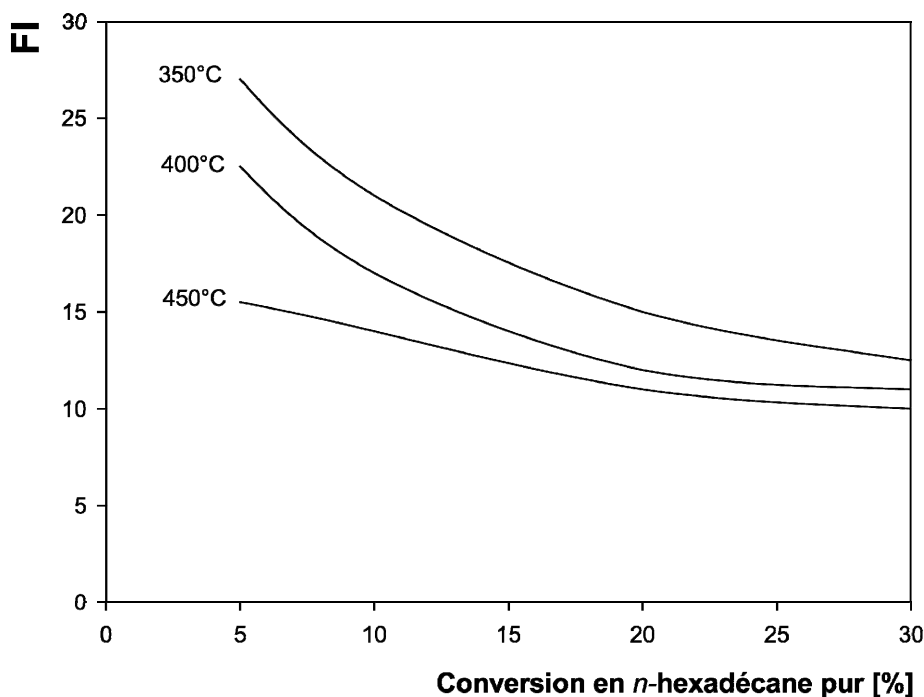


figure 5.4 : Evolution simulée du facteur d'inhibition en fonction de la conversion en *n*-C₁₆ à 500 bar, pour un taux de toluène de 20% molaire (d'après *Bounaceur*, 2001).

Il en résulte que, d'après ces simulations, le toluène possède un pouvoir inhibiteur très important et ceci même pour des teneurs dans le milieu faibles.

5.2. Etude expérimentale de la pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène

Cette étude a été réalisée en deux temps. Dans un premier temps nous avons mené une première étude exploratoire afin de mettre en évidence l'effet inhibiteur du toluène, observée à basse pression, que nous pensions se produire également à haute pression. Et, dans un deuxième temps, nous avons réalisé une étude plus détaillée de la pyrolyse du mélange de façon à proposer un modèle cinétique. Mais, avant toute chose, nous avons vérifié l'état de phase de nos mélanges expérimentaux.

5.2.1. Etat de phase du mélange *n*-C₈/toluène/argon

Avant d'étudier expérimentalement la pyrolyse d'un mélange, il s'agit tout d'abord de vérifier si les différents réactifs sont dans un même état de phase. Si ce

n'était pas le cas, les deux co-réactifs (dans notre cas l'octane et le toluène) pourraient se trouver dans deux phases distinctes avec une mise en contact limitée à l'interface.

tableau 5.1 : Pression et température critiques des différents composés

	Pression critique	Température critique
toluène	41 bar	318°C
octane	24,8 bar	295°C
argon	48,7 bar	-122°C

Dans nos conditions, l'octane, le toluène et l'argon, étant donné leur pression et leur température critiques (tableau 5.1), sont dans un même état, dit état supercritique. Il s'agit de vérifier qu'ils sont bien dans la même phase et que l'on n'ait pas affaire à un problème de démixtion. Pour pouvoir écarter cette hypothèse, nous avons utilisé le modèle *PPR78*, développé par *Jaubert et Mutelet (2004)*, permettant de prédire l'état de phase de mélanges binaires de molécules hydrocarbonées, voire de mélanges ternaires simples (2 espèces hydrocarbonées + gaz rare).

La figure 5.5 présente les prédictions de ce modèle en fonction de la température et de la pression pour un mélange constitué en quantité égale de toluène et d'octane et pour différentes proportions molaires d'argon. L'intérieur des différentes enveloppes de phase correspond à un mélange binaire et toute la zone à l'extérieur de ces enveloppes indique un mélange monophasique. Le modèle montre que pour les températures expérimentales auxquelles nous travaillons, $T > 623$ K, **le mélange octane/toluène/argon est monophasique** quelle que soit la proportion d'argon et quelle que soit la pression.

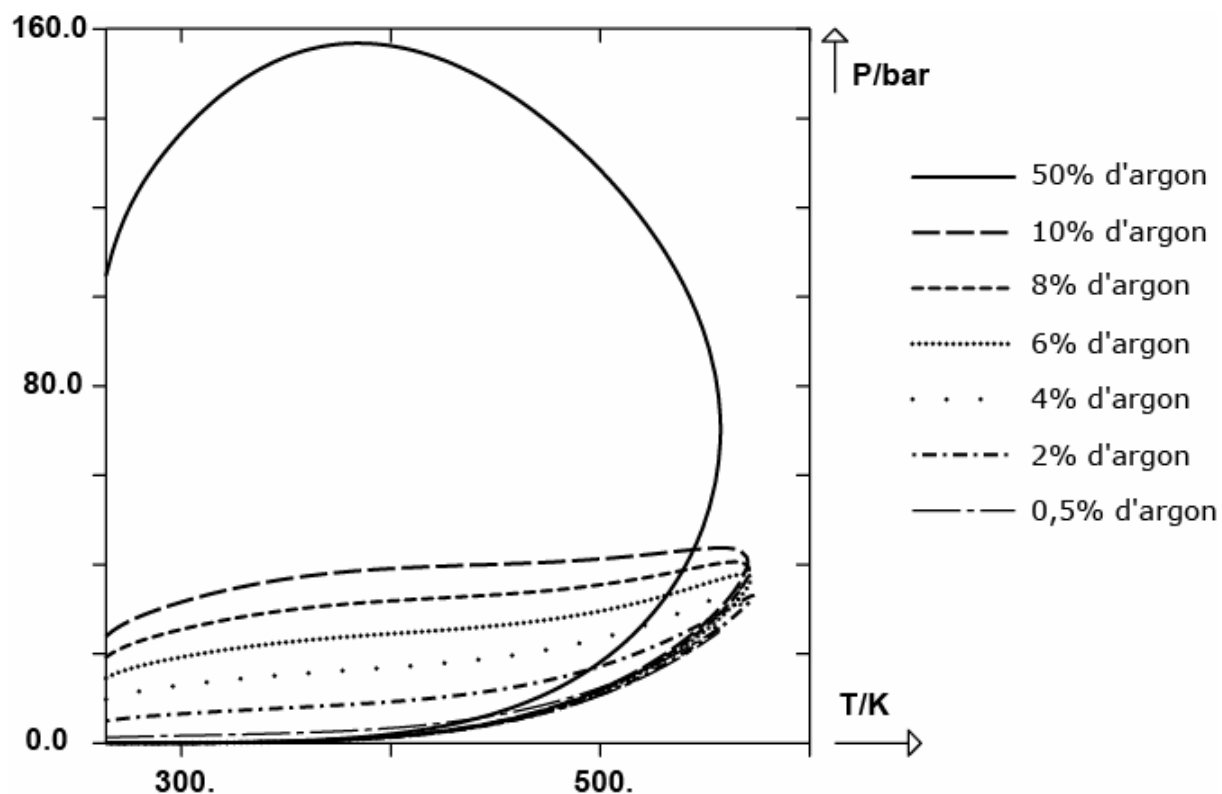


figure 5.5 : Prédiction des états de phase d'un mélange ternaire *n*-C₈/toluène/argon en fonction de la température et de la pression.

5.2.2. Etude exploratoire de la pyrolyse du mélange octane/toluène

Nous avons réalisé une première série d'expériences à 350°C et pour une teneur de 10% molaire en toluène. On suit l'inhibition par la formation du *n*-C₄ ou du *n*-C₅. Dans ces conditions expérimentales, le toluène ne montre pas un effet important sur la pyrolyse de l'octane : les facteurs d'inhibition obtenus sont de l'ordre de 1,2 (voir figure 5.6) au maximum.

L'octane a été également pyrolysé en mélange avec le benzène, composé dont on peut penser qu'il n'a pas d'influence sur la pyrolyse des alcanes. Les effets du toluène et du benzène sur la pyrolyse de l'octane sont très peu différents (voir figure 5.6).

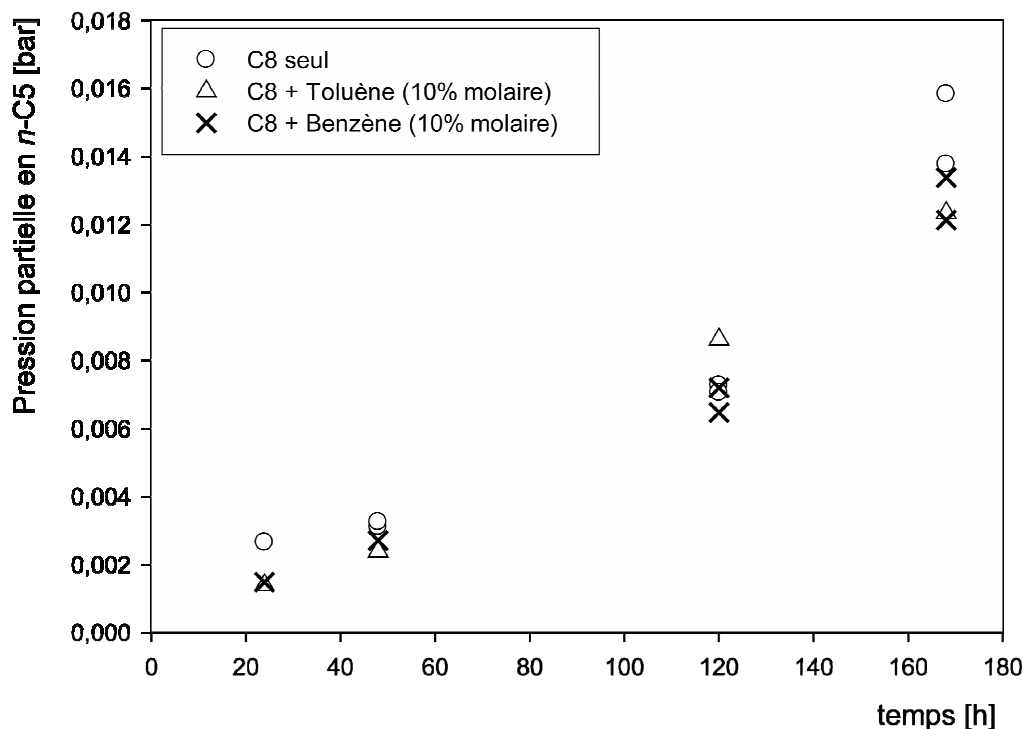


figure 5.6 : Evolution de la pression partielle en pentane en fonction du temps de séjour, pour des pyrolyses de mélanges octane/toluène et octane/benzène à 350°C, 700 bar.

Dans une autre série d'expériences, nous avons étudié l'influence du taux de toluène sur le craquage de l'octane à haute pression, *R. Bounaceur* ayant montré par simulation une influence très nette de ce facteur sur l'inhibition dans ces conditions.

Les expériences antérieures avec un taux de toluène de 10% avaient été réalisées à 350°C, 700 bar. Nous avons donc convenu de reprendre les mêmes conditions en faisant évoluer le taux de toluène. La figure 5.7 représente l'évolution de la pression partielle en butane, un des produits majeurs directement issu de la décomposition de l'octane, en fonction du temps de séjour, pour différents taux de toluène : 10%, 20%, 30%, 50% et 90%.

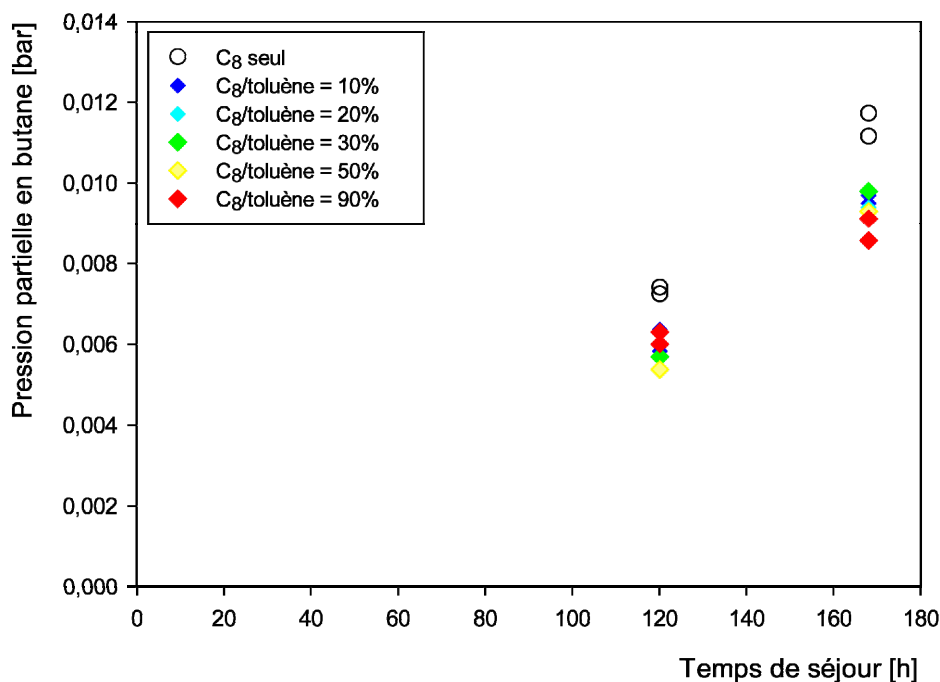


figure 5.7 : Influence du taux de toluène sur la pyrolyse de l'octane (350°C, 700 bar).

On constate bien une inhibition de la pyrolyse de l'octane par le toluène, mais modérée, le FI étant de l'ordre de 1,2. En revanche le taux de toluène a une très faible influence sur l'effet inhibiteur. Que ce soit pour un taux de toluène de 10% ou 90%, la quantité de butane produite est quasiment similaire.

Ces premiers résultats paraissant assez nettement différents de ce que prévoient les simulations de *R. Bounaceur*, nous avons décidé de mener une étude expérimentale détaillée de ces phénomènes d'inhibition.

5.2.3. Etude détaillée de la pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène

5.2.3.1. Conditions opératoires

Le tableau suivant résume l'ensemble des conditions expérimentales de pyrolyse du mélange *n*-C₈/toluène :

tableau 5.2 : Ensemble des conditions opératoires de pyrolyse du mélange *n*-C8/toluène.

Température	Pression	Durée	Proportion <i>n</i> -C8/Toluène
450°C	700 bar	de 1 h à 3 h	1 / 0,9
350°C	700 bar	de 72 h à 168 h	1 / 0,9
330°C	700 bar	de 72 h à 120 h	1 / 0,9
350°C	100 bar	de 72 h à 120 h	1 / 0,9
330°C	100 bar	de 72 h à 168 h	1 / 0,9

5.2.3.2. Produits de la réaction

Un exemple de chromatogramme des produits de réaction est présenté ci-après :

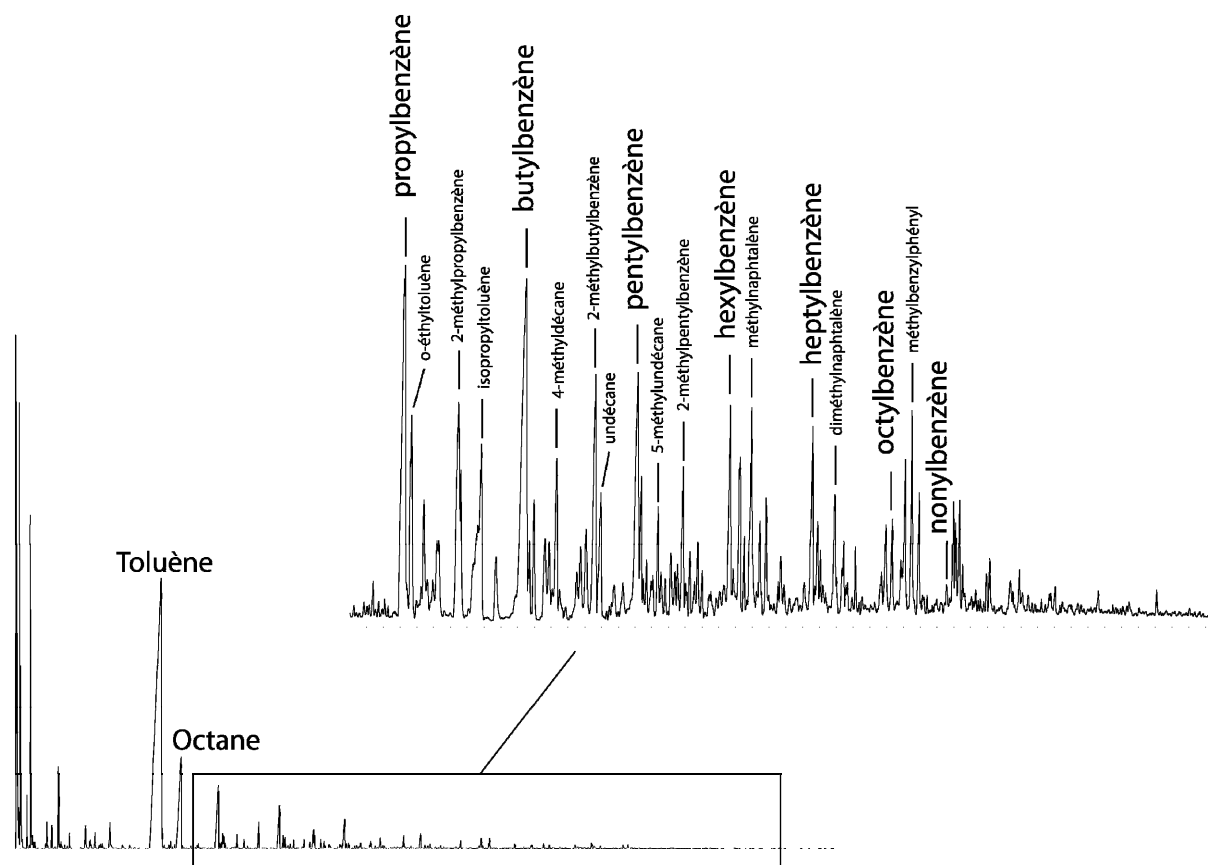


figure 5.8 : Chromatogramme des produits de pyrolyse du mélange *n*-C₈/toluène (1/0,9) à 450°C, 700 bar, pendant 3 h. (HP 5890 - colonne capillaire : DB5 J&W Scientific).

Les composés légers (à gauche du toluène sur la figure 5.8) sont identiques en proportion à ceux générés lors de la pyrolyse de l'octane, à savoir : CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂ et C₆H₁₄. Par contre, contrairement à la pyrolyse du toluène seul, on ne retrouve pas de benzène.

La majorité des composés lourds générés, détaillés sur la figure 5.8, correspondent à des réactions croisées entre l'octane et le toluène. On distingue toute la série des alkylbenzènes (du propylbenzène au nonylbenzène) ainsi que des méthylalkylbenzènes. On retrouve également, mais en proportion moindre, des composés provenant de chacun des 2 réactifs : le undécane, le dodécane pour l'octane et pour le toluène, les composés de type méthylbiphényle, méthylbenzylphényle...

5.2.3.3. Mise en évidence de l'inhibition

La comparaison des pyrolyses de l'octane pur et de l'octane en mélange avec le toluène permet de mettre en évidence l'influence de ce composé. La figure 5.9 montre l'évolution de la pression partielle en *n*-butane (un des principaux produits de la pyrolyse du *n*-C₈) dans les pyrolyses du mélange binaire *n*-C₈/toluène et du *n*-C₈ pur en fonction du temps, pour les différentes conditions opératoires décrites précédemment.

On retrouve bien un effet inhibiteur du toluène mais qui reste modéré et qui n'est pas aussi flagrant qu'à basse pression. A 450°C, 700 bar, cet effet disparaît.

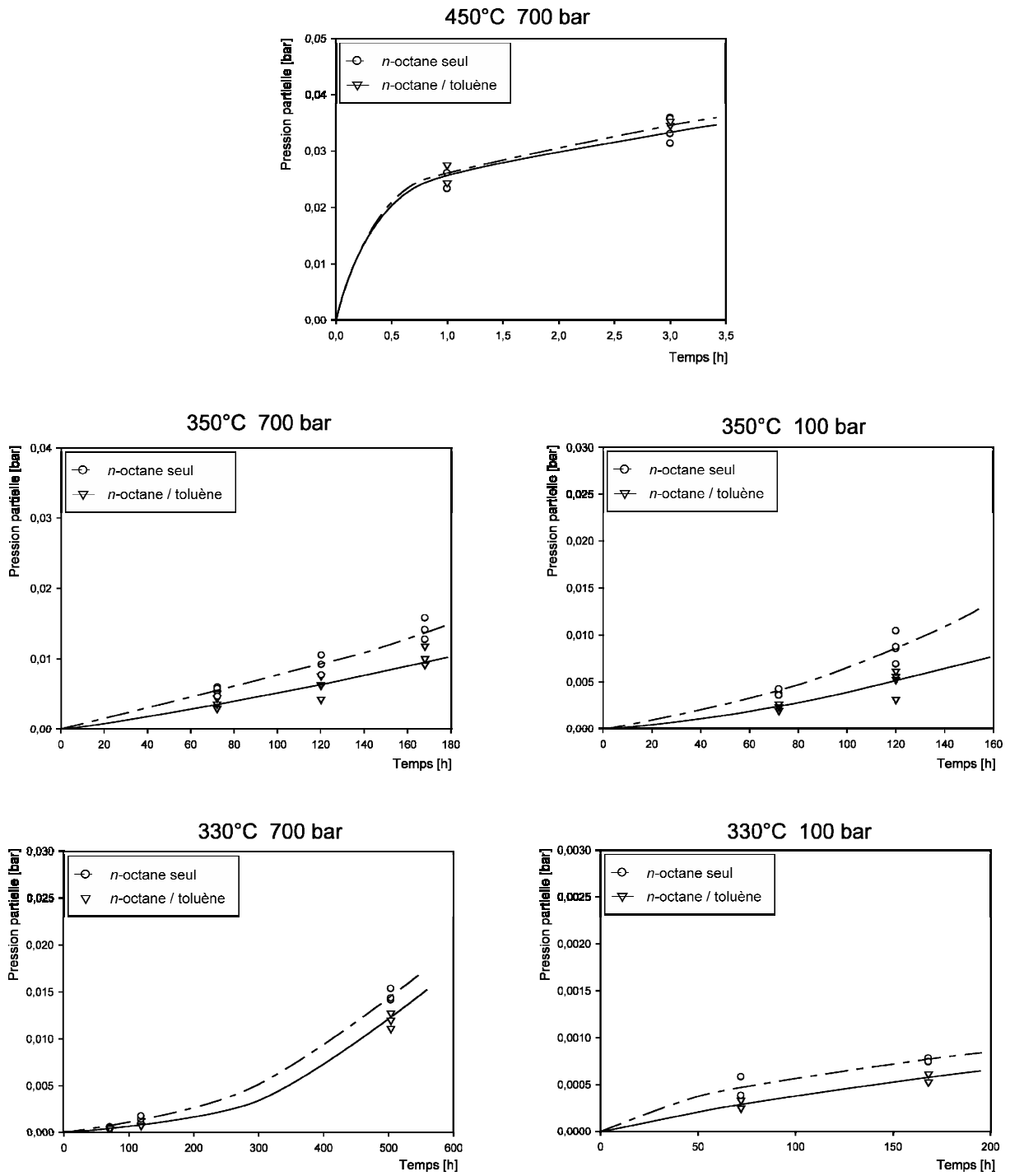


figure 5.9 : Comparaison des évolutions expérimentales de la pression partielle du *n*-butane dans la pyrolyse du mélange binaire *n*-octane/toluène (1/0,9) et de l'octane pur en fonction de la durée de pyrolyse, dans différentes conditions de température et de pression.

5.2.4. Etude expérimentale de la pyrolyse des mélanges :

n-C₈/para-xylène, *n*-C₈/mésithylène et *n*-C₈/méthylnaphtalène

Nous avons également mené une étude exploratoire sur les composés qui pourraient avoir, du fait d'une structure similaire à celle du toluène, un effet cinétique comparable à celui-ci sur la pyrolyse du *n*-octane. Notre choix s'est porté sur les composés suivants (voir figure 5.10) : le para-xylène, le mésithylène et le 1-méthylnaphtalène.

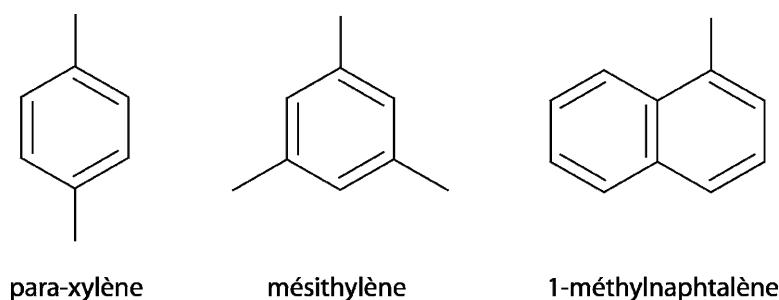


figure 5.10 : Aromatiques étudiés.

Il est intéressant de comparer le comportement de ces composés sur la pyrolyse du *n*-C₈ avec le toluène :

- ont-ils un comportement identique,
- quelle est l'influence de nombre de substituants méthyles,
- quelle est l'influence du nombre de noyaux aromatiques de la molécule ?

Ces 3 composés ont été pyrolysés en mélange avec le *n*-octane à 350°C, 700 bar, dans les proportions molaires suivantes : *n*-C₈/aromatique = 1/0,1. L'inhibition est mesurée en suivant l'évolution du *n*-C₅ (un des principaux produits de la pyrolyse du *n*-octane pur) généré au cours des différentes pyrolyses (voir figure 5.11). La figure 5.11 montre cette évolution. Pour élément de comparaison, nous avons également représenté l'évolution du *n*-C₅ au cours de la pyrolyse du mélange *n*-C₈/toluène. Les expériences de pyrolyse de ce mélange ayant été réalisées au cours d'une série de manipulations différentes, il n'a pas été possible d'inclure directement les résultats sur la

figure 5.11. Nous avons évalué ce que pourrait être leur valeur dans les mêmes conditions. Pour cette raison, le mélange C₈/toluène est représenté par un trait.

Ces 3 composés aromatiques inhibent la pyrolyse du *n*-octane dans des proportions comparables à celles du toluène. Il est difficile de les classer selon leur pouvoir inhibiteur du fait d'une certaine dispersion des points expérimentaux.

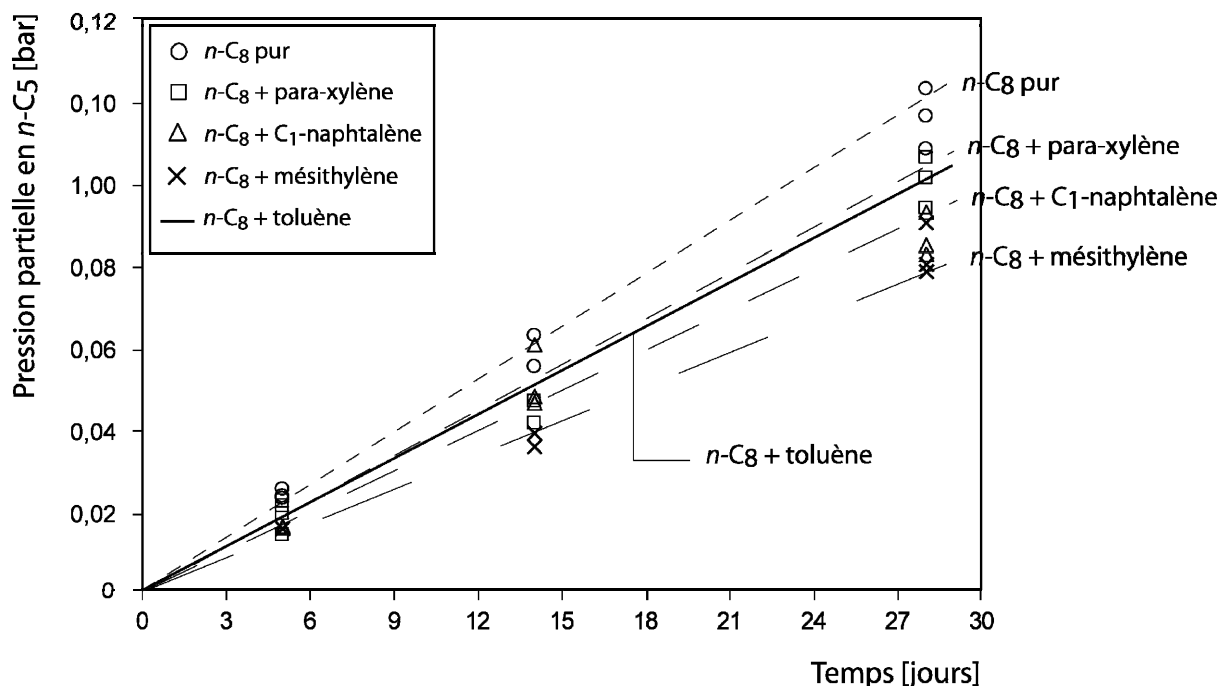


figure 5.11 : Evolution de la pression partielle en pentane en fonction du temps de séjour, pour des pyrolyses d'octane pur, de mélanges *n*-C₈/1-méthylnaphtalène, *n*-C₈/paraxylène et de *n*-C₈/mésithylène et *n*-C₈/toluène à 350°C, 700 bar.

Le mode d'action de ces 3 composés sur la pyrolyse du *n*-octane est probablement très semblable à celle du toluène. Preuve en est la figure 5.12, qui présente un chromatogramme des produits de la pyrolyse d'un mélange *n*-C₈/para-xylène. On y retrouve des composés de nature identique à celle du mélange *n*-C₈/toluène (voir figure 5.8), c'est-à-dire des composés issus de l'addition des radicaux du p-xylène sur les alcènes.

Et si le comportement de ces composés, observé à haute pression, est proche du toluène, on peut imaginer qu'il en soit de même à basse pression.

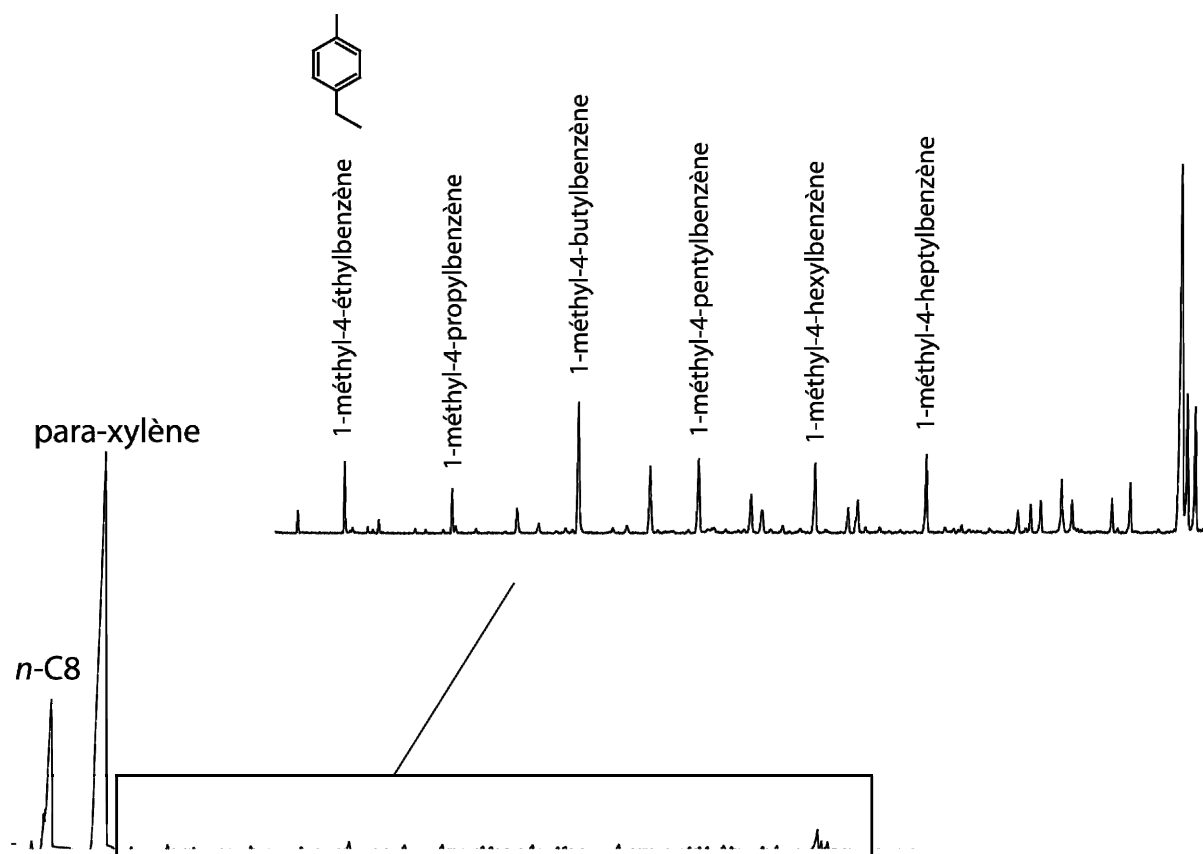


figure 5.12 : Chromatogramme des produits de pyrolyse du mélange *n*-C₈/para-xylène à 350°C, 700 bar pendant 5 jours. (HP 5890 - colonne capillaire : DB5 *J&W Scientific*).

5.3. Mécanisme de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène

5.3.1. Description des processus élémentaires impliqués

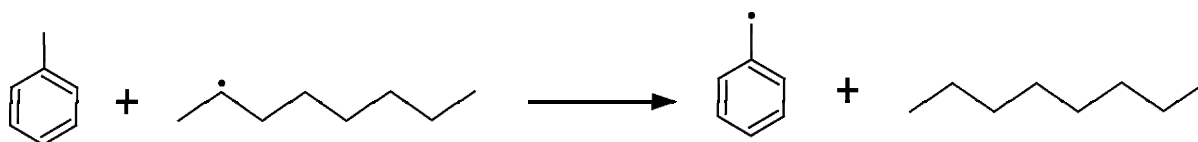
De façon générale, le mécanisme de pyrolyse de 2 composés consiste à reprendre intégralement les mécanismes de pyrolyse des 2 composés purs et à y ajouter différents processus de croisement entre les espèces prépondérantes – molécules ou radicaux – issues des deux réactifs. Ces processus de couplage doivent être écrits de façon systématique, comme dans le cas de composés purs, en considérant successivement les différents types de processus élémentaires.

Dans le cas du mécanisme de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène, nous avons considéré les processus de réactions croisées suivantes.

- **Réactions de métathèse**

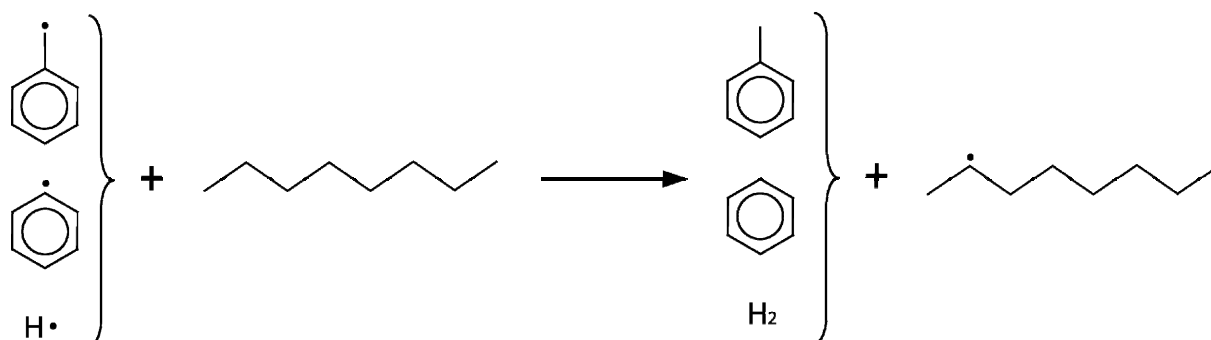
*Métathèses des radicaux issus de la pyrolyse du *n*-octane sur le toluène*

Nous avons pris en compte toutes les métathèses possibles entre l'ensemble des radicaux générés par la pyrolyse du *n*-octane (à la fois dans le mécanisme primaire et secondaire) et le toluène.



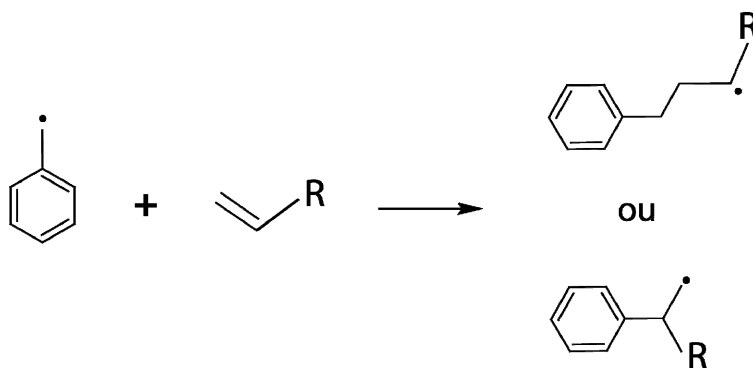
*Métathèses des radicaux issus de la pyrolyse du toluène sur le *n*-octane*

Nous avons également considéré toutes les métathèses possibles entre les principaux radicaux générés par la pyrolyse du toluène (benzyle, phényle et atome libre d'hydrogène H•) et le *n*-octane.

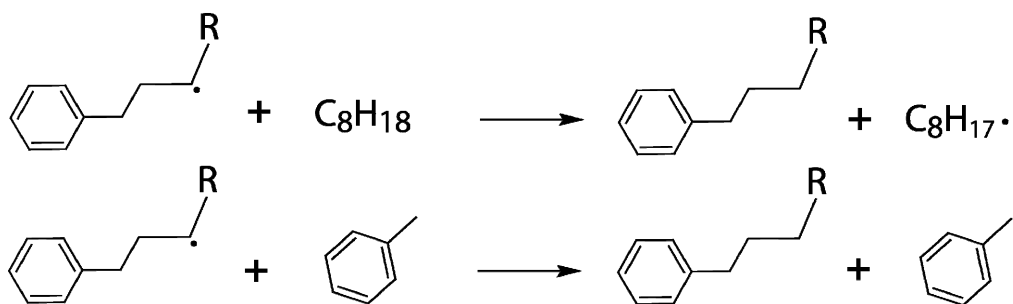


- **Réactions d'addition du radical benzyle sur les alcènes**

Ce processus n'avait pas été pris en compte dans l'écriture du mécanisme destiné à simuler la pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène à basse pression. Mais étant donné les conditions de haute pression qui favorisent les réactions bimoléculaires et les quantités importantes d'alkylbenzène générées dans nos pyrolyses, nous avons décidé de prendre en considération ce type de réaction.

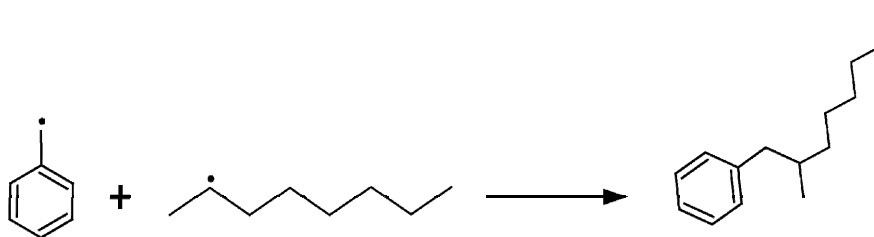


Nous avons également tenu compte des métathèses sur les réactifs dues aux radicaux alkylbenzènes produits dans cette réaction.



- Réactions de terminaison

Enfin, nous avons introduit les réactions de terminaison correspondant au croisement entre les radicaux issus du *n*-C8 et ceux issus du toluène.



5.3.2. Modélisation

L'ensemble des processus de croisement de la pyrolyse d'un mélange octane/toluène comprend 51 processus élémentaires, faisant intervenir 36 molécules et 15 radicaux. Il est présenté en Annexe 4.

A chacune des réactions sont associés les paramètres cinétiques A et E_a (en mol, cm^3 , s, cal) ainsi que, le cas échéant, un facteur d'ajustement (noté $F = k_a/k_e$).

5.4. Validation du mécanisme

Nous présentons ici les résultats de la confrontation du mécanisme de la pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (proportions molaires du mélange : *n*-C₈/toluène = 1/0,9) avec nos résultats expérimentaux. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel " *SENKIN*" de *Chemkin II* (*Kee et al.*, 1989).

Après confrontation avec nos résultats expérimentaux, quelques constantes de vitesse ont été ajustées en se limitant à un facteur 10, pour mieux rendre compte des produits importants de la pyrolyse.

Les figures 5.9 à 5.13 montrent l'évolution des fractions molaires du toluène et de l'octane et de 5 produits de réaction (CH₄+C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂ et les alkylbenzènes) en fonction du temps, de 330°C à 450°C et de 100 bar à 700 bar.

Les fractions molaires simulées (courbes) sont compatibles avec les valeurs expérimentales (points) et ce dans toute la gamme des conditions expérimentales.

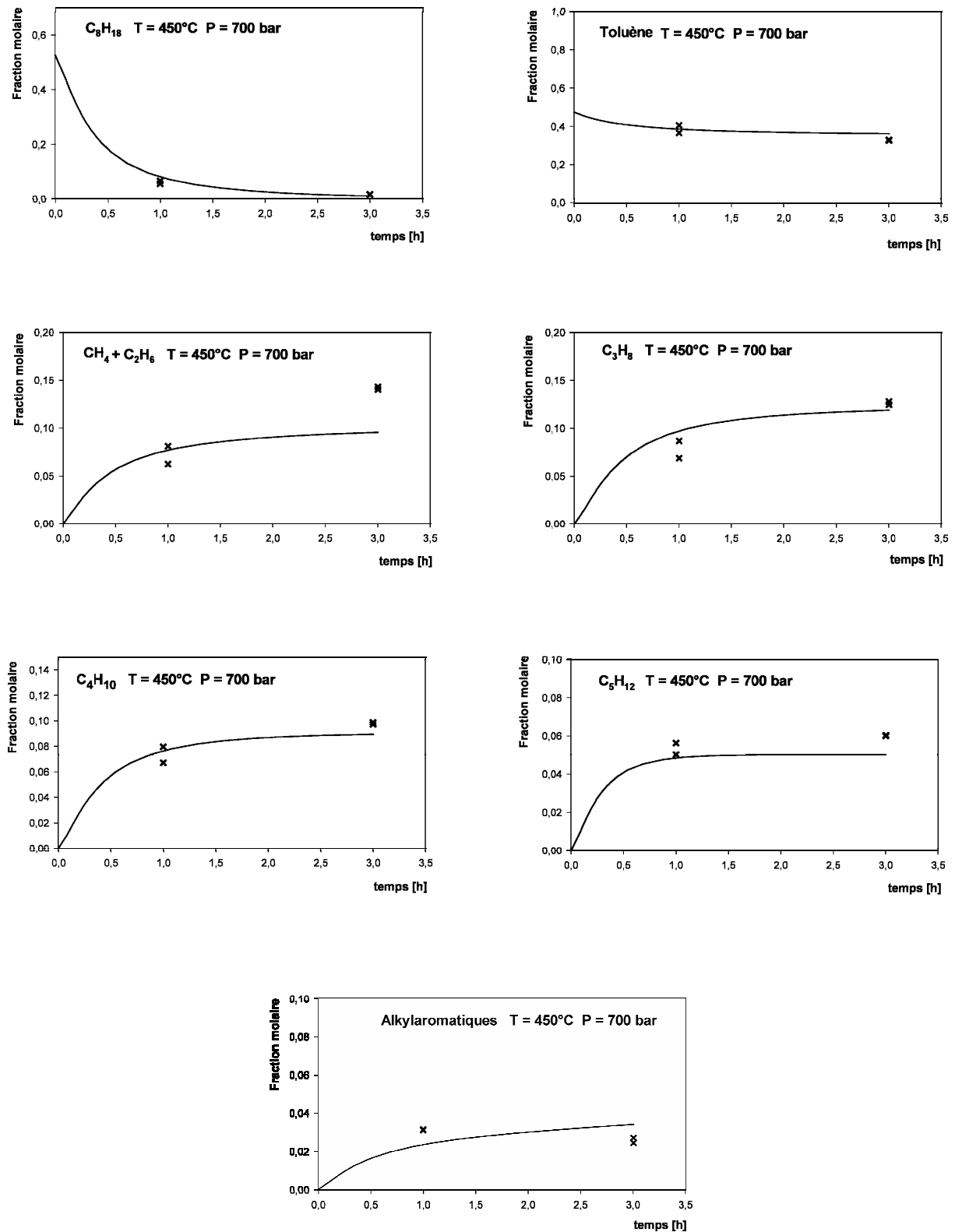


figure 5.13 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (1/0,9) ($T = 450^{\circ}\text{C}$, $P = 700$ bar).

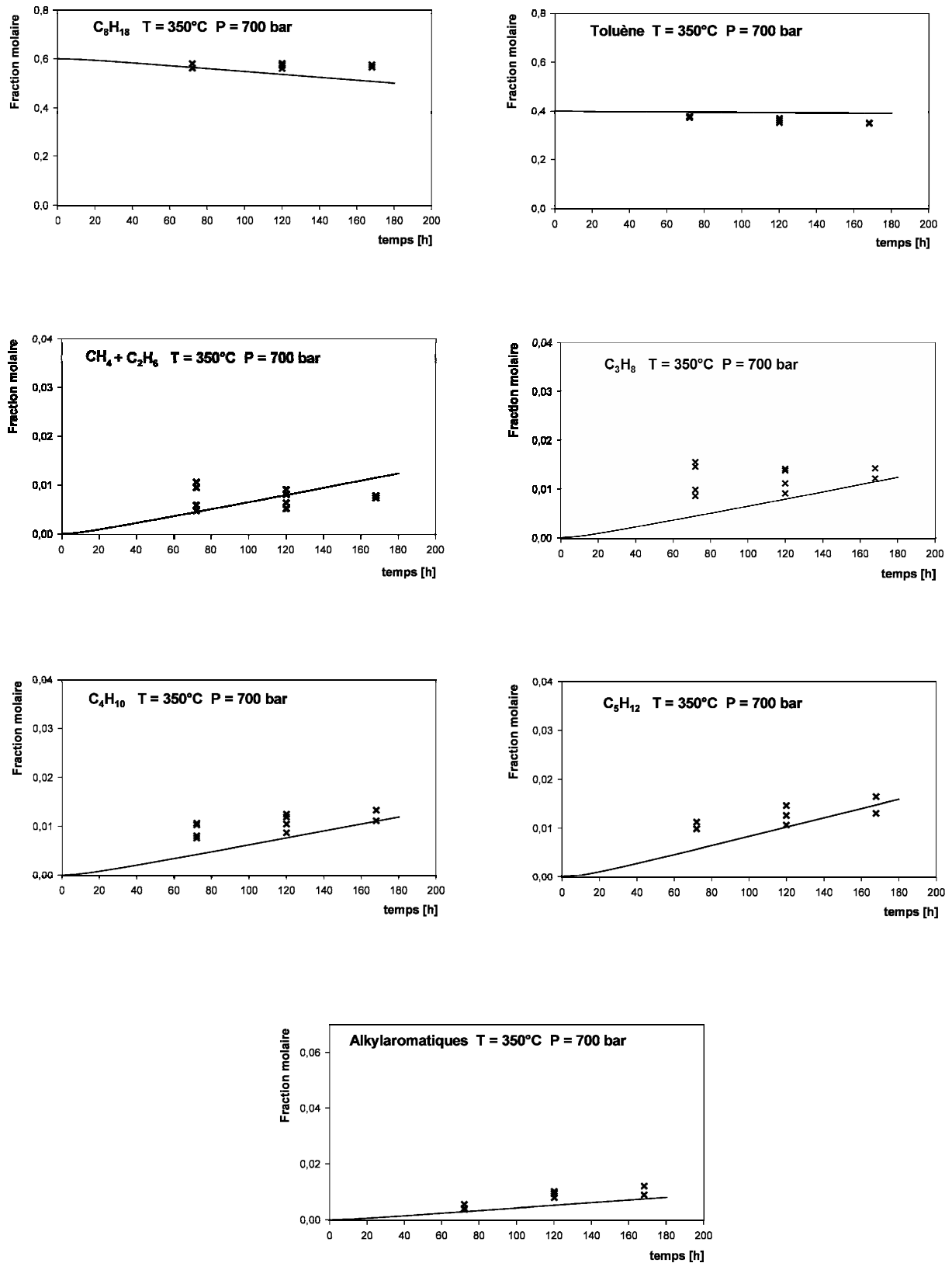


figure 5.14 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (1/0,9) (T = 350°C, P = 700 bar).

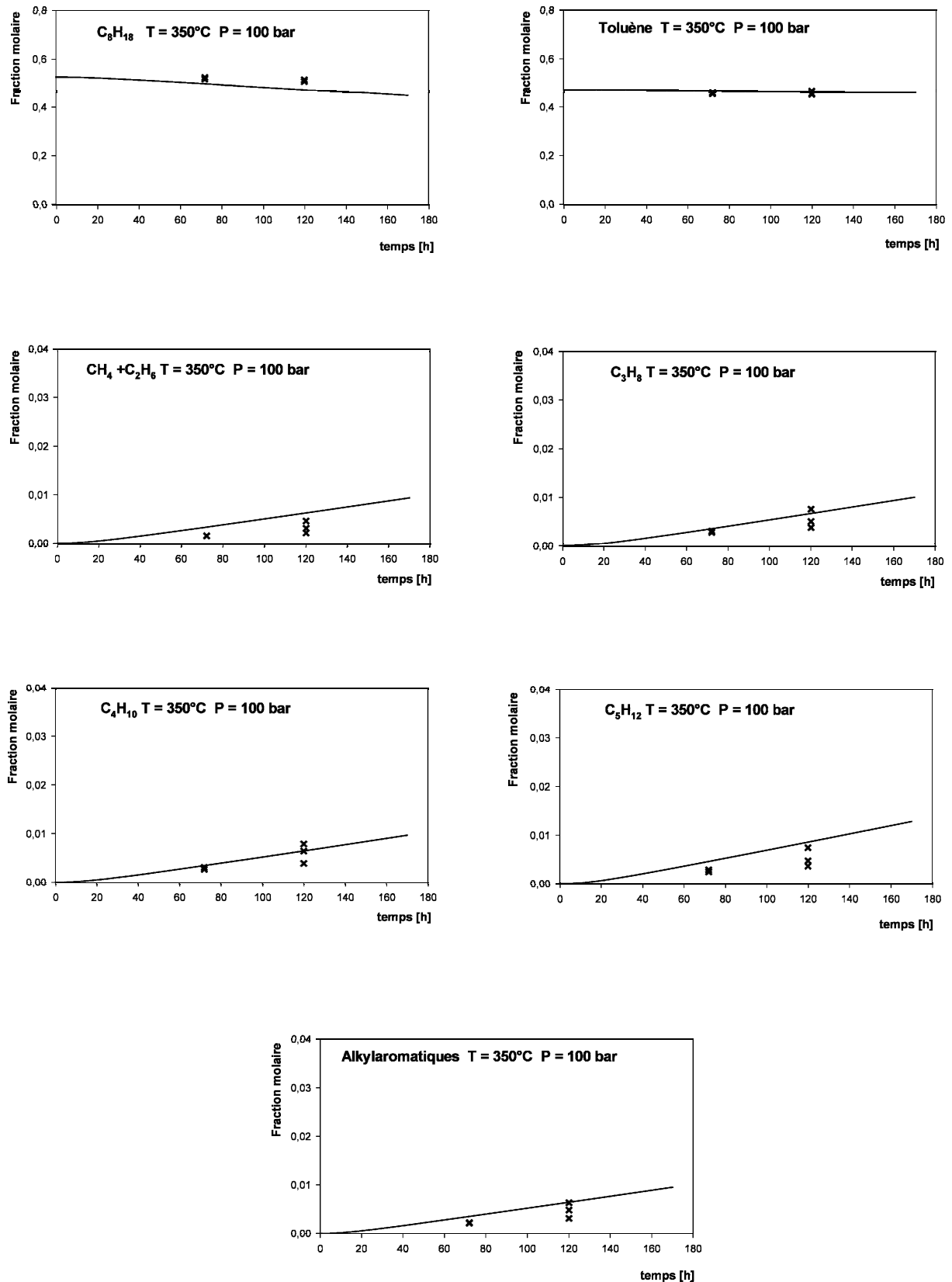


figure 5.15 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (1/0,9) (T = 350°C, P = 100 bar).

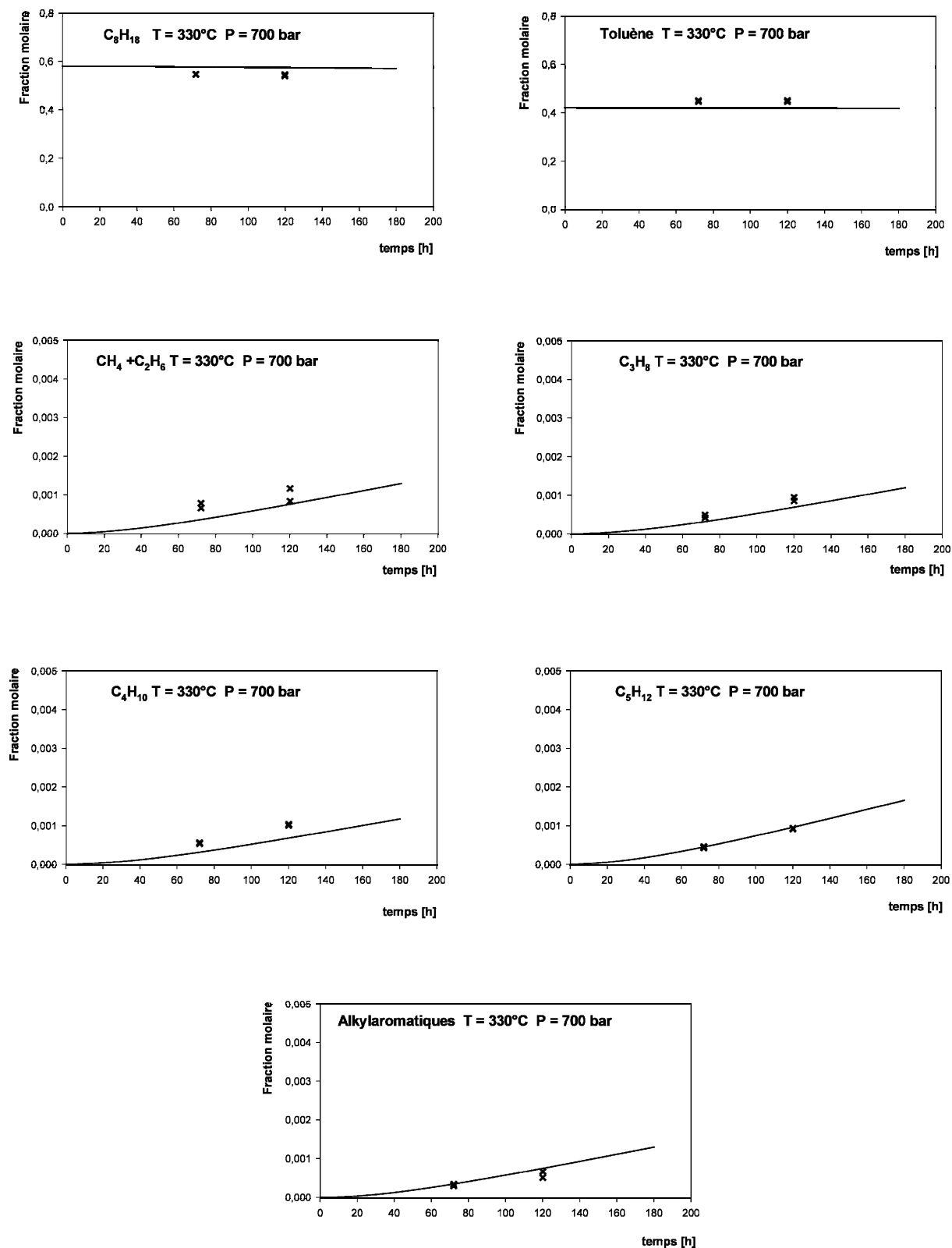


figure 5.16 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (1/0,9) (T = 330°C, P = 700 bar).

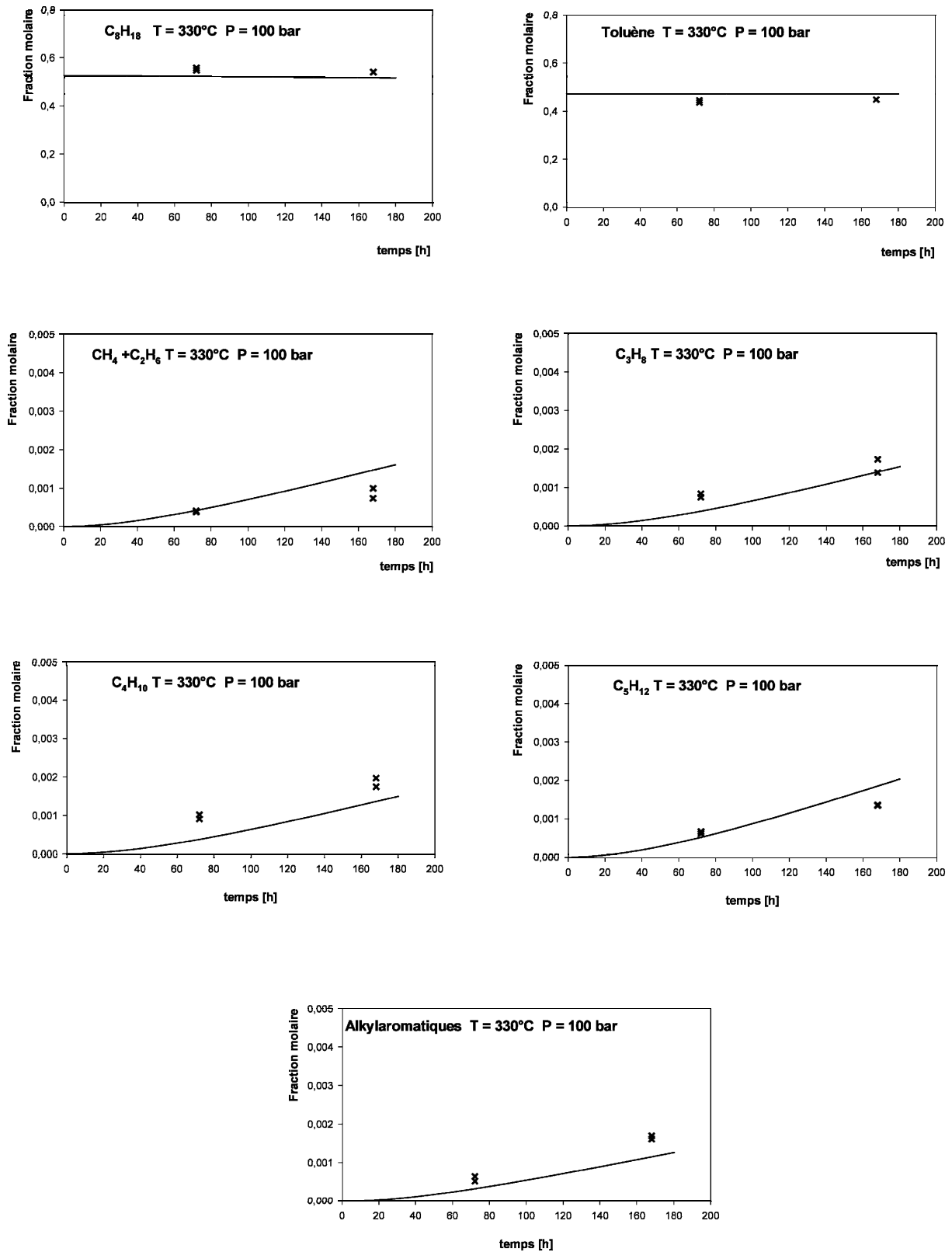


figure 5.17 : Comparaison des fractions molaires expérimentales (points) et simulées (courbes) de consommation du *n*-octane et du toluène et de formation des principaux produits de pyrolyse du mélange *n*-octane/toluène (1/0,9) ($T = 330^\circ\text{C}$, $P = 100$ bar).

Influence du taux de toluène sur la pyrolyse du n -C₈

Nous avons également simulé l'influence de la proportion de toluène sur la pyrolyse du n -C₈ de manière à vérifier la validité du mécanisme sur ce point. Au §5.2.1, nous avons observé qu'à 350°C, 700 bar, le toluène n'avait qu'un effet inhibiteur très modéré et que le taux de toluène n'avait aucune influence sur cet effet inhibiteur.

Les simulations effectuées dans les mêmes conditions (350°C, 700 bar) avec des proportions différentes de n -C₈ et de toluène confirment ces observations. La figure 5.18 montre ainsi qu'à 350°C, il faut des proportions identiques de n -octane et de toluène pour pouvoir observer un début d'inhibition. Par contre, à 300°C, l'influence du taux de toluène devient plus prononcée : à partir d'un mélange n -C₈/toluène de composition molaire 1/0,2, l'inhibition est très nette.

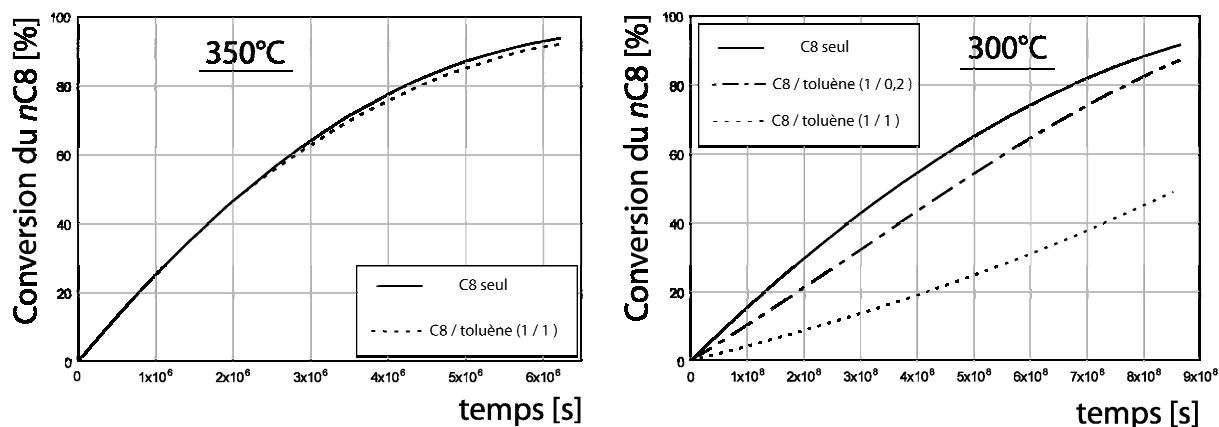


figure 5.18 : Simulations de l'influence du taux de toluène sur la conversion du n -octane à 700 bar pour 2 températures différentes, 300°C et 350°C.

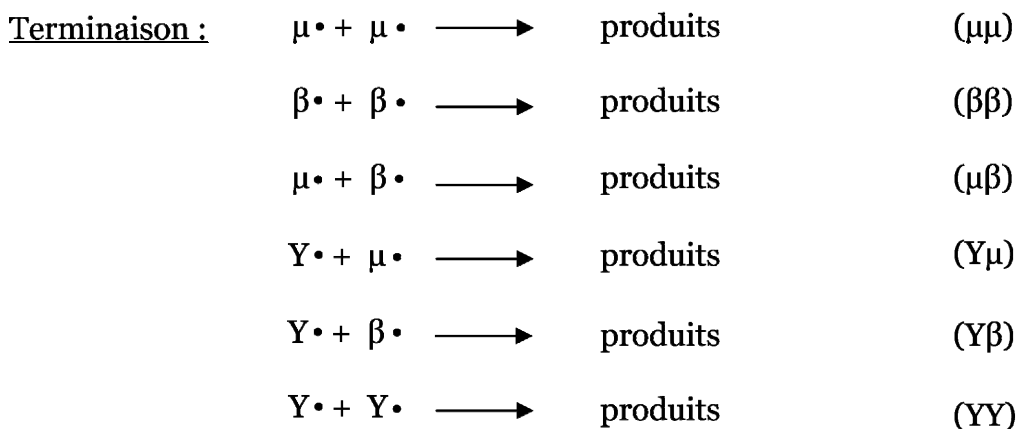
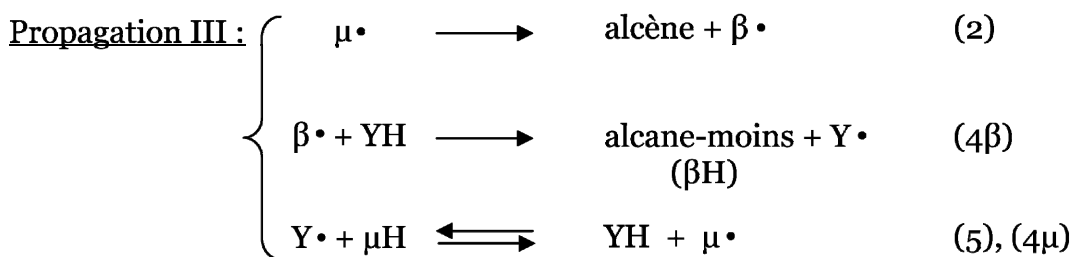
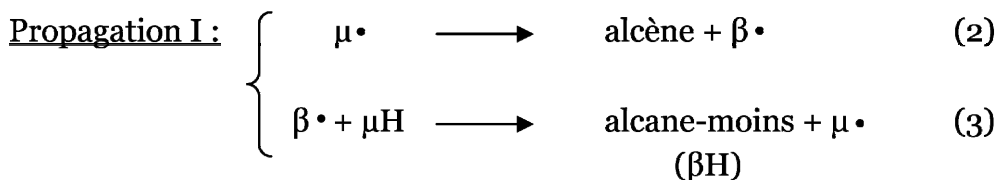
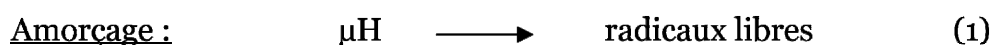
5.5. Analyse cinétique

5.5.1. Cas général du mécanisme d'action d'un inhibiteur, donneur d'hydrogène

Dans le cas d'une réaction en chaîne, un inhibiteur est une substance qui, introduite dans le milieu réactionnel, peut réagir facilement avec un porteur de chaîne et le transformer en un radical moins réactif ou une molécule stable, ce qui a pour effet de couper les chaînes et donc de ralentir la réaction.

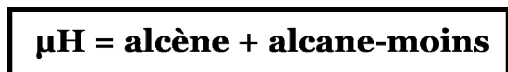
Niclause et al. (1978) ont proposé un mécanisme générique symbolique intitulé " μH , YH " pour décrire la pyrolyse d'un alcane μH en présence de composés possédant un H mobile, notés YH et donnant un radical $\text{Y}\cdot$ stable thermiquement.

Ce mécanisme s'appuie sur celui de la dégradation des alcanes et pose comme hypothèse que l'ajout de YH n'induit pas de nouvelles réactions d'amorçage susceptibles d'accélérer la pyrolyse de l'alcane ou que celles-ci restent négligeables par rapport à celles de l'alcane. Pour permettre une meilleure compréhension, n'est considéré que le mécanisme radicalaire primaire, ce qui ne change en rien le principe général. Il s'écrit de la manière suivante :



En présence de YH, les radicaux $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$ porteurs de chaîne, sont susceptibles de réagir par métathèse avec ce nouveau composé pour donner $Y\cdot$ stable thermiquement, étapes (5) et (4 β). Ce radical peut alors soit réagir avec μH par (5), soit donner lieu à de nouveaux processus de terminaison, étapes (YY), (Y β) et (Y μ). A noter que les étapes (5) et (4 μ) étant inverses l'une de l'autre, elles ont été regroupées.

En absence de YH, la dégradation en chaîne de μH n'est portée que par les radicaux $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$ suivant la propagation (I). La présence de YH génère une nouvelle propagation, notée (III), impliquant le nouveau radical $Y\cdot$ mais donnant la même stoechiométrie que (I) :



Ce mécanisme type " μH , YH" peut être représenté schématiquement (voir figure 5.19).

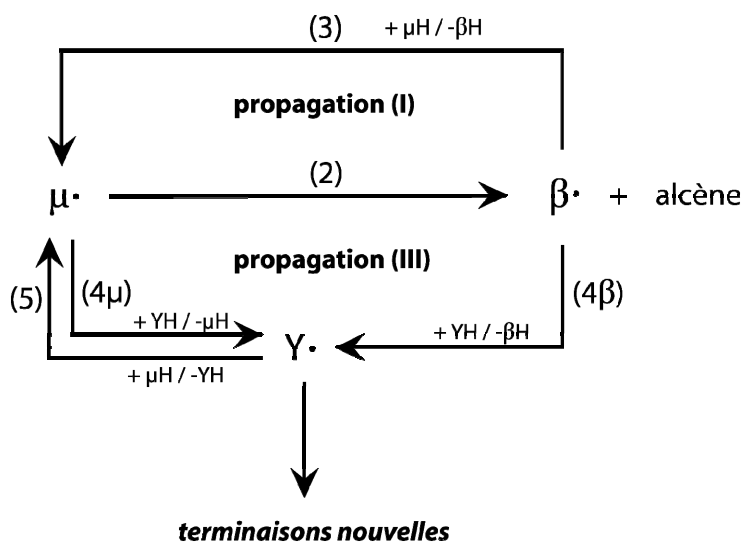


figure 5.19 : Schéma représentant l'action d'un inhibiteur YH sur la pyrolyse d'un alcane μH .

Quels sont alors les effets cinétiques de l'ajout de YH sur la pyrolyse de l'alcane ?

Il est possible de distinguer 2 cas limites suivant l'importance relative des radicaux $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$:

1. Dans le premier cas limite où $[\beta\cdot] \gg [\mu\cdot]$ correspondant à des conditions de haute température, basse pression (voir figure 3.15), l'étape (3) est l'étape limitante. L'ajout de YH induit :
 - un effet accélérateur lié à la nouvelle propagation (III), conduisant aux mêmes produits de réaction que (I),
 - un effet inhibiteur en consommant les porteurs de chaîne $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$, pour donner un radical $Y\cdot$ moins réactif (étapes (4 μ) et (4 β)) qui va donner lieu à des terminaisons nouvelles (étapes (Y β) et (YY)).

Le résultat de ces effets cinétiques de YH sur la pyrolyse de μ H dépend des conditions et de la réactivité de $Y\cdot$. Lorsque la réactivité de $Y\cdot$ est faible, la propagation (III) est négligeable devant (I) et YH a un comportement global inhibiteur. Par contre, lorsque $Y\cdot$ est très réactif, YH est susceptible d'accélérer globalement la pyrolyse de μ H.

2. Dans le deuxième cas limite où $[\mu\cdot] \gg [\beta\cdot]$, correspondant aux conditions géologiques de basse température, haute pression (voir figure 3.15), l'étape (2), commune aux boucles de propagation (I) et (III), est l'étape limitante. De ce fait la nouvelle chaîne (III) n'apporte pas d'effet accélérateur sur la pyrolyse de μ H. Dans ces conditions, YH possède un comportement purement inhibiteur sur la pyrolyse de μ H du fait des nouvelles terminaisons ((YY) et (Y μ)).

A basse température, haute pression, dans les conditions géologiques, l'effet inhibiteur d'un composé type YH sur la pyrolyse d'un alcane μ H est directement lié à la réactivité du nouveau radical $Y\cdot$ apparu et à son implication plus ou moins grande dans des terminaisons nouvelles. On s'attend donc à ce que les composés YH qui donnent naissance à des radicaux stabilisés par résonance, peu réactifs, soient des inhibiteurs efficaces de la pyrolyse des alcanes.

5.5.2. Application du mécanisme générique d'action d'un inhibiteur au toluène

Le toluène, de par sa structure, est un composé type YH (donneur d'hydrogène). Du fait de la présence du noyau aromatique, des réactions de métathèse sont susceptibles de s'effectuer entre les radicaux alkyles et le toluène, conduisant à un radical stabilisé par résonance (voir figure 5.20).

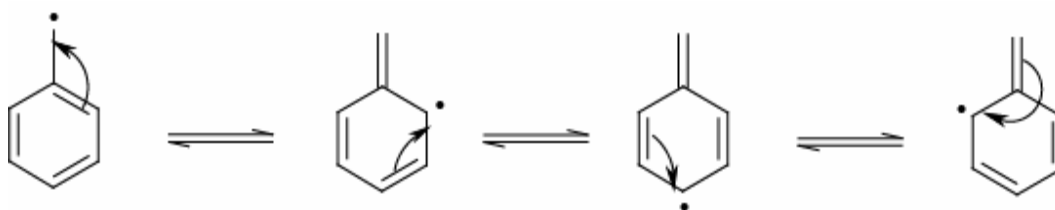


figure 5.20 : Formes résonnantes du radical benzyle.

Son influence sur le craquage des alcanes doit donc se faire suivant le mécanisme « μH , YH » décrit plus haut. La figure 5.21 représente schématiquement ce mécanisme dans le cas de la pyrolyse d'un alcane μH en présence de toluène.

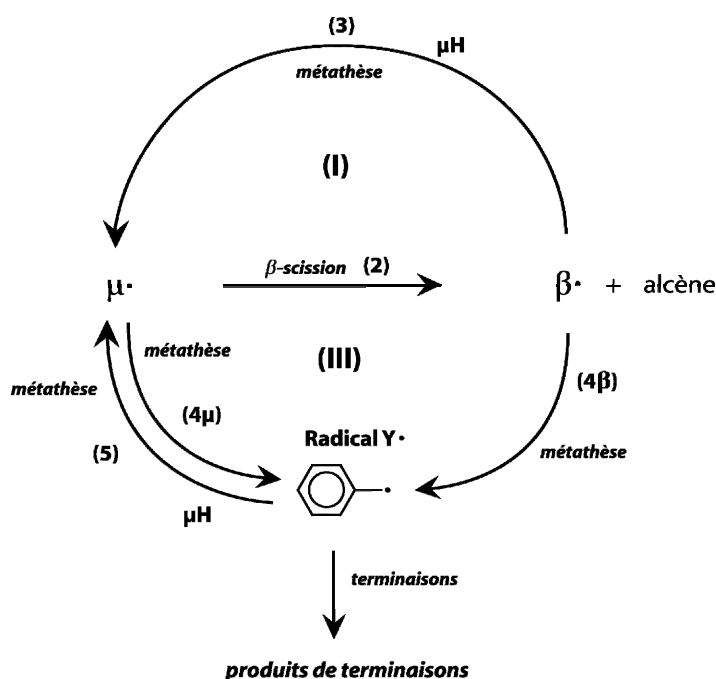
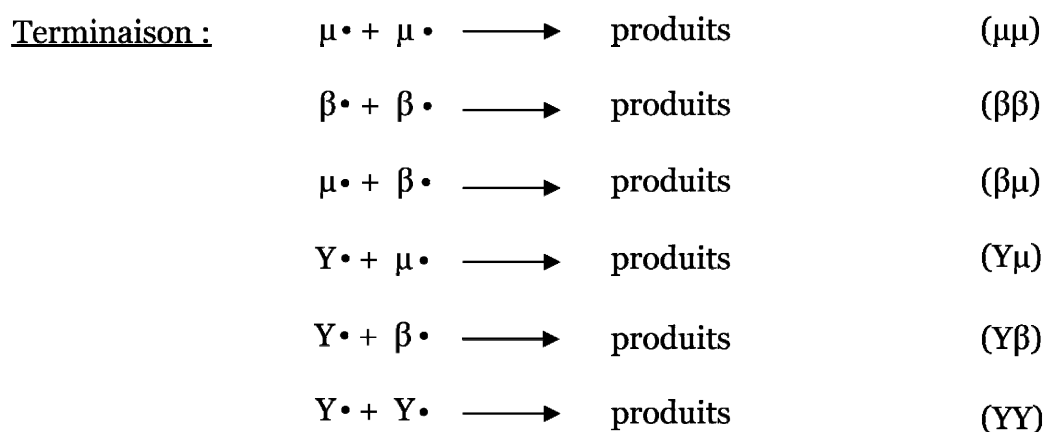
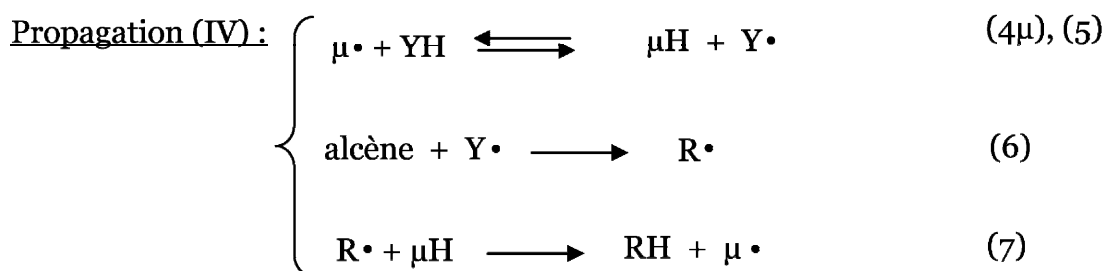
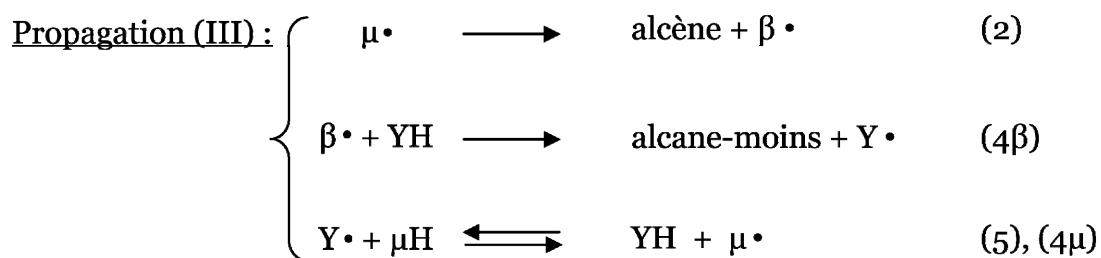
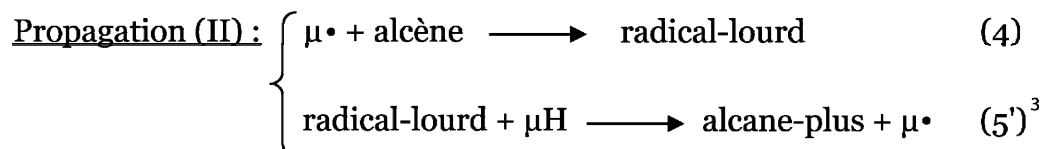
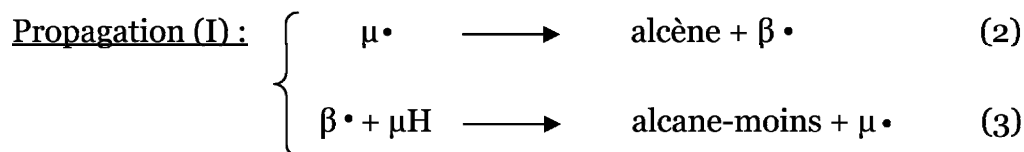
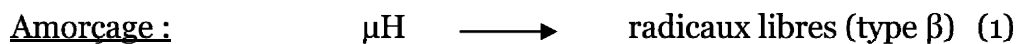


figure 5.21 : Schéma cinétique de l'influence du toluène sur la pyrolyse d'un alcane μH .

D'après ces différents mécanismes, dans nos conditions de pression et de température, on devrait observer une forte inhibition par le toluène. Or expérimentalement ce n'est pas le cas (voir 5.2.2). Tentons d'en comprendre la raison.

Lorsqu'on observe nos chromatogrammes attentivement, les composés qui y apparaissent et qui ne sont pas décrits dans le mécanisme type " μH , YH " sont tous les composés de la famille des alkylaromatiques (du propylbenzène à l'octylbenzène), provenant de l'addition du benzyle sur les alcènes (de l'éthylène à l'heptène). Or leur présence peut expliquer la non inhibition ou l'inhibition très modérée par le toluène.

Dans le mécanisme " μH , YH " envisagé au départ, l'effet inhibiteur provenait de la consommation, par le toluène, des porteurs de chaîne $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$, pour donner un radical thermiquement stable et moins réactif $\text{Y}\cdot$, donnant lieu à des terminaisons nouvelles. Si, maintenant, on prend en compte l'addition de $\text{Y}\cdot$ sur les alcènes, cela implique qu'une partie des radicaux $\text{Y}\cdot$, qui réagissaient préalablement en terminaison en consommant des radicaux porteurs de chaîne, sont retransformés en radicaux $\text{R}\cdot$, de type $\beta\cdot$, diminuant d'autant l'inhibition. Le mécanisme générique " μH , YH ", prenant en compte ces réactions d'addition, s'écrit alors de la manière suivante (en rappelant la chaîne secondaire (II) vue dans la pyrolyse de l'octane pur – l'autre chaîne (II'), bien que présente, n'est pas écrite) :



³ Pour une commodité d'écriture, le processus noté ici (5') correspond au processus (5) dans le mécanisme de pyrolyse du n-octane pur

Apparaît alors une nouvelle propagation, notée (IV), impliquant le nouveau radical R· et donnant la stœchiométrie suivante :



Ce mécanisme type "μH, YH amélioré" peut être représenté schématiquement (voir figure 5.22).

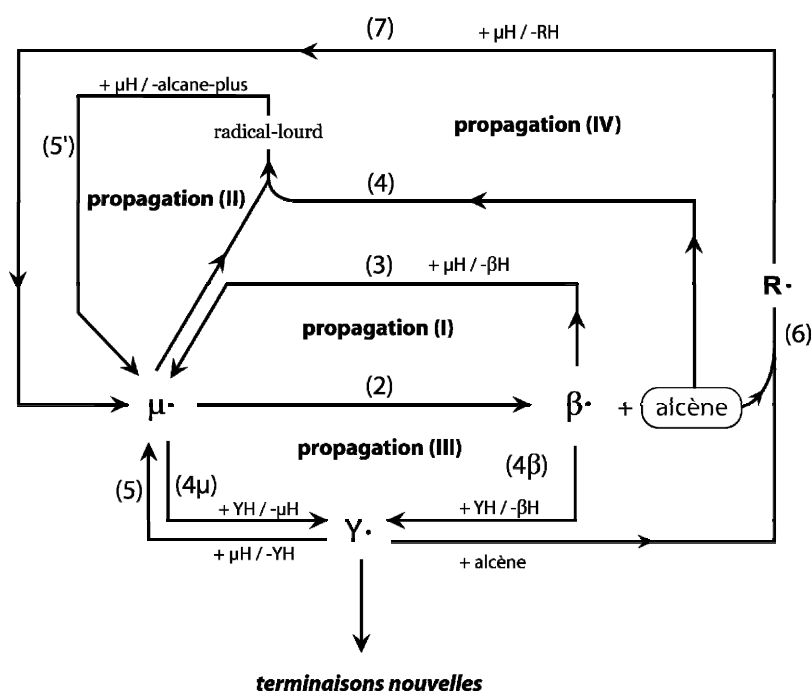


figure 5.22 : Schéma représentant l'action d'un inhibiteur YH sur la pyrolyse d'un alcane μH et prenant en compte l'addition de $\text{Y}\cdot$ sur les alcènes.

5.5.3. Etude de l'influence de la température et de la pression sur l'inhibition

Pour comprendre l'influence de la température et de la pression, il est intéressant d'observer l'évolution de la concentration des différentes espèces réactionnelles et/ou des flux de chacun des processus dans différentes configurations.

C'est ce que nous avons cherché à faire en étudiant et en comparant à différentes températures et différentes pressions, les mécanismes de pyrolyse suivants :

- n -C₈ seul noté **A**,
- mélange n -C₈/toluène, noté **B**, ne prenant pas en compte les additions des radicaux benzyles sur les alcènes,
- mélange n -C₈/toluène, noté **C**, prenant en compte l'addition des radicaux benzyles sur les alcènes.

La figure 5.23 représente les schémas de chacun de ces mécanismes.

De manière à simplifier la compréhension des phénomènes, nous avons développé, pour chacune de ces pyrolyses, un mécanisme générique.

Les différentes simulations ont été réalisées à faible conversion (de l'ordre de 5% par rapport à la pyrolyse du n -C₈ pur) pour que nos mécanismes restent valides, à un taux de toluène très bas (rapport molaire n -C₈/toluène = 9/1) de manière à ne pas être influencés par un effet de dilution lors de l'ajout de ce composé et à un même temps de séjour pour une température donnée. Nous avons été également attentifs au fait de travailler dans des conditions pour lesquelles $[\mu\cdot] \gg [\beta\cdot]$ et à rester en chaîne longue.

Rappelons tout d'abord les 4 stoechiométries permettant de représenter les différents mécanismes :

$\mu\text{H} = \text{alcane-moins} + \text{alcène}$	correspondant à la propagation (I)
$\mu\text{H} + \text{alcène} = \text{alcane-plus}$	correspondant à la propagation (II)
$\mu\text{H} = \text{alcane-moins} + \text{alcène}$	correspondant à la propagation (III)
$\text{YH} + \text{alcène} = \text{RH}$	correspondant à la propagation (IV)

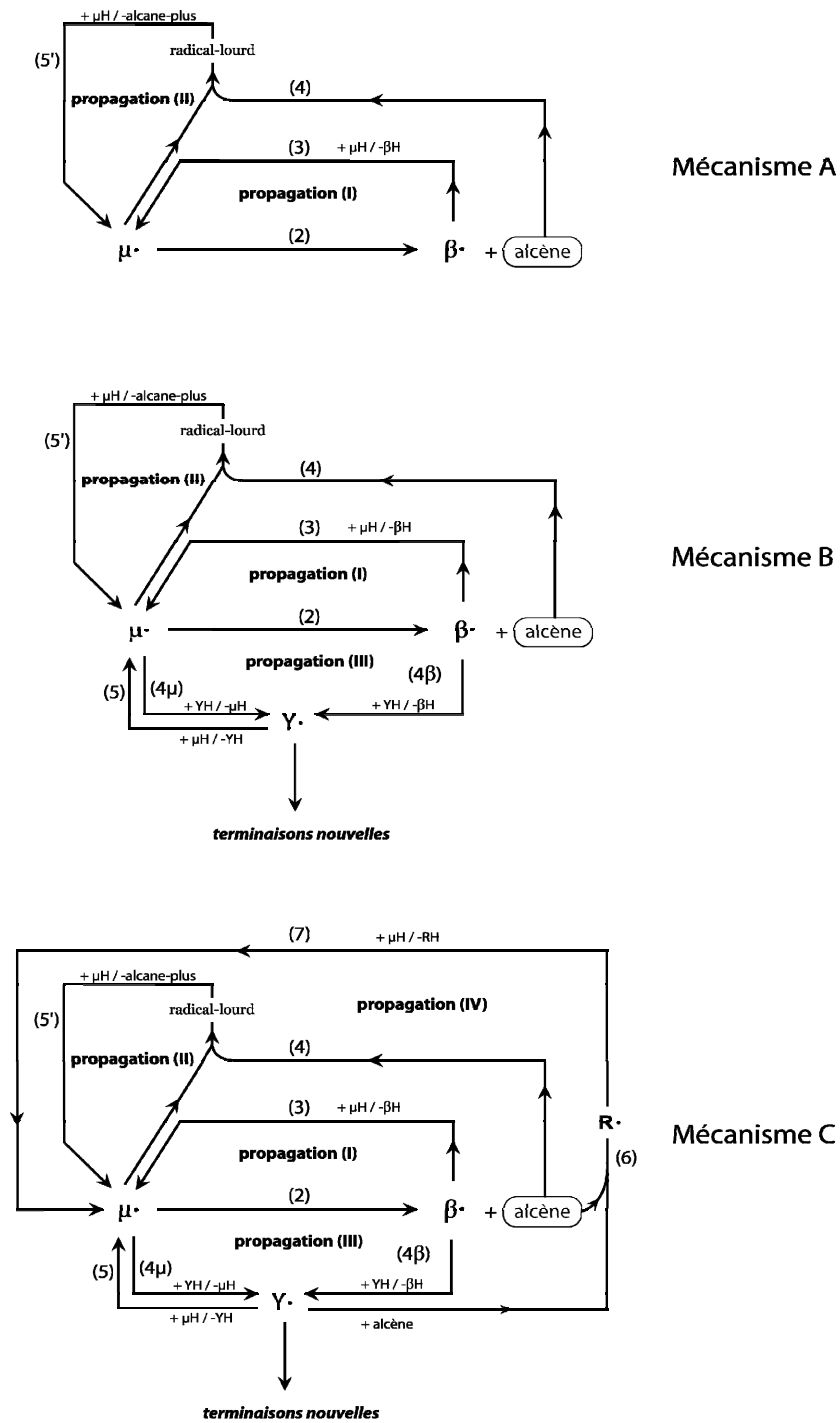
Compte tenu des ces différentes stoechiométries, la conversion du n -C₈ peut être suivie par l'évolution de la concentration en alcane-moins et en alcane-plus car :

$$[\mu\text{H}]_{\text{consommé}} = [\text{alcane-moins}] + [\text{alcane-plus}].$$

La propagation (IV) ne consomme pas μH .

Le facteur d'inhibition s'exprime alors de la manière suivante :

$$F_I = \frac{([\text{alcane-moins}] + [\text{alcane-plus}])_{\mu\text{H}, \text{pur}}}{([\text{alcane-moins}] + [\text{alcane-plus}])_{\mu\text{H} + \text{toluène}}}$$



μH représente l'**octane**

$\mu\cdot$ représente le radical **octyle**

$\beta\cdot$ représente les radicaux issus de la décomposition de μ

YH représente le **toluène**

$\text{Y}\cdot$ représente le radical **benzyle**

$\text{R}\cdot$ représente le radical issu de l'addition du benzyle sur les alcènes

figure 5.23 : Schémas des différents mécanismes utilisés pour la simulation.

Influence de la température sur l'inhibition

Pour étudier l'influence de la température sur l'inhibition, nous avons simulé les 3 mécanismes **A**, **B** et **C** à 2 températures différentes 200°C et 350°C pour une même pression 700 bar. L'évolution des différentes concentrations est rapportée sur le tableau 5.3.

Que constate-t-on ?

- ***Influence du toluène (mécanisme B)***

Il s'agit de comparer les mécanismes **A** et **B**.

Que ce soit à 200°C ou à 350°C, l'ajout de toluène inhibe la pyrolyse du *n*-octane, mais cette inhibition est moins importante à 350°C (FI_{200°C} = 9,6 et FI_{350°C} = 1,8). Elle est due à la consommation des porteurs de chaîne [μ•] par le toluène. Lors de l'ajout du toluène, les radicaux [μ•] sont remplacés en partie par [Y•], la somme [Y•] + [μ•] du mécanisme **B** étant très voisine de [μ•] pour le mécanisme **A**.

L'augmentation de l'inhibition avec la diminution de la température est liée à l'évolution du rapport [Y•]/[μ•] qui passe de 1,1 à 350°C à 9,2 à 200°C. L'évolution de ce rapport avec la température est gouvernée par les réactions de métathèse (4μ) et (5). L'influence de la température sur [Y•]/[μ•] et sur l'inhibition dépendra donc de l'importance relative des processus (4μ) et (5). L'enthalpie de la réaction (4μ) est reliée aux énergies d'activation de ces deux processus par :

$$\Delta_r H_{4\mu}^{\circ} = E_{4\mu} - E_5 \quad \text{équation 5.1}$$

$\Delta_r H_{4\mu}^{\circ}$: enthalpie standard de la réaction 4μ

$E_{4\mu}$: énergie d'activation de la réaction 4μ

E_5 : énergie d'activation de la réaction 5

Les valeurs moyennes de $E_{4\mu}$ et E_5 sont respectivement égales à 12 et 22 kcal.mol⁻¹. L'équation 5.1 fournit une valeur de -10 kcal.mol⁻¹ pour $\Delta_r H_{4\mu}^{\circ}$. Cette valeur étant négative, lorsque la température diminue, l'équilibre (réactions 4μ et 5) est déplacé dans le sens de la réaction (4μ) ; ceci a comme conséquence une augmentation du rapport [Y•]/[μ•]. L'effet inhibiteur par les nouvelles terminaisons impliquant les radicaux Y• est ainsi augmenté, ce qui se traduit par un fort FI.

▪ *Influence de la chaîne (IV), mécanisme C*

Il s'agit de comparer les mécanismes **B** et **C**.

L'équilibre entre les processus (4 μ) et (5) est perturbé par le processus (6) qui tend à faire disparaître $Y\bullet$ par : $Y\bullet + \text{alcène} \Rightarrow R\bullet$. L'effet de la chaîne (IV) va donc dépendre des vitesses relatives des processus (6), (4 μ) et (5).

A 200°C, la vitesse du processus (6), notée r_6 ($1.31.10^{-19}$ mol.cm⁻³.s⁻¹), est légèrement inférieure à $r_{4\mu}$ ($7.32.10^{-19}$ mol.cm⁻³.s⁻¹) ou r_5 ($6.03.10^{-19}$ mol.cm⁻³.s⁻¹). Le processus (6) induit peu de perturbation sur le rapport $[Y\bullet]/[\mu\bullet]$, qui passe de 9,2 à 7,3. L'inhibition est conservée, le FI passant de 9,6 à 15,3. La quantité de benzyle $Y\bullet$ étant très importante, le nouveau processus (6) n'est pas suffisant pour le faire chuter.

A 350°C, r_6 ($6.19.10^{-12}$ mol.cm⁻³.s⁻¹) est supérieure à $r_{4\mu}$ ($4.53.10^{-12}$.mol.cm⁻³.s⁻¹) ou r_5 ($1.91.10^{-13}$.mol.cm⁻³.s⁻¹). Comme $[Y\bullet]$ est du même ordre de grandeur que $[\mu\bullet]$ dans la colonne **B**, le processus (6) fait chuter $[Y\bullet]$ et $[Y\bullet]/[\mu\bullet]$ passe de 1,1 à 0,03. Les terminaisons nouvelles impliquant $[Y\bullet]$ deviennent alors négligeables, $r_{\mu\mu}$ ($9.90.10^{-16}$.mol.cm⁻³.s⁻¹) \gg r_{YY} ($1.06.10^{-18}$.mol.cm⁻³.s⁻¹) ou $r_{\mu Y}$ ($3.24.10^{-17}$.mol.cm⁻³.s⁻¹). Pour ces raisons, on observe une disparition du facteur d'inhibition.

Conclusion

Les raisons de l'augmentation de l'inhibition avec la diminution de température sont clairement identifiées. Cette variation est liée à l'importance plus ou moins importante du rapport $[Y\bullet]/[\mu\bullet]$ et à l'effet perturbateur plus ou moins fort du processus (6) qui tend à faire disparaître $Y\bullet$.

La figure 5.24 réalisée avec le mécanisme complet, montre l'évolution de la consommation d'octane, pur et en mélange avec le toluène, pour différentes températures. Elle montre bien l'augmentation de l'inhibition avec la température.

200°C			
	5% de conversion		
	A	B	C
	C8 seul	C8/toluene	C8/toluene avec R
pH initial	2.29E-03	2.29E-03	2.29E-03
YH initial	0	2.54E-04	2.54E-04
pH	2.17E-03	2.28E-03	2.28E-03
YH	0	2.54E-04	2.47E-04
alcene	1.36E-08	1.36E-08	4.31E-10
alcane	5.67E-05	5.92E-06	7.21E-06
alcane-plus	5.67E-05	5.91E-06	2.25E-07
β	3.47E-22	3.47E-23	4.29E-23
μ	9.18E-19	9.68E-20	1.20E-19
alkyl-plus	5.02E-22	5.01E-23	1.96E-24
Y	0	8.87E-19	8.74E-19
R	0	0	5.12E-23
RH	0	0	6.99E-06
FI		9.6	15.2

350°C			
	5% de conversion		
	A	B	C
	C8 seul	C8/toluene	C8/toluene avec R
pH initial	1.73E-03	1.73E-03	1.73E-03
YH initial	0	1.92E-04	1.92E-04
pH	1.65E-03	1.69E-03	1.65E-03
YH	0	1.93E-04	1.89E-04
alcene	2.94E-06	2.93E-06	2.70E-06
alcane	4.65E-05	2.63E-05	4.54E-05
alcane-plus	4.07E-05	2.18E-05	3.67E-05
β	2.10E-15	1.14E-15	2.03E-15
μ	4.45E-14	2.50E-14	4.38E-14
alkyl-plus	2.20E-15	1.19E-15	1.96E-15
Y	0	2.75E-14	1.42E-15
R	0	0	9.29E-17
RH	0	0	3.39E-06
FI		1.8	1.1

tableau 5.3 : Evolution des concentrations des différentes espèces à 200°C et 350°C pour une pression de 700 bar (concentrations en mol.cm⁻³).

Pression = 700 bar

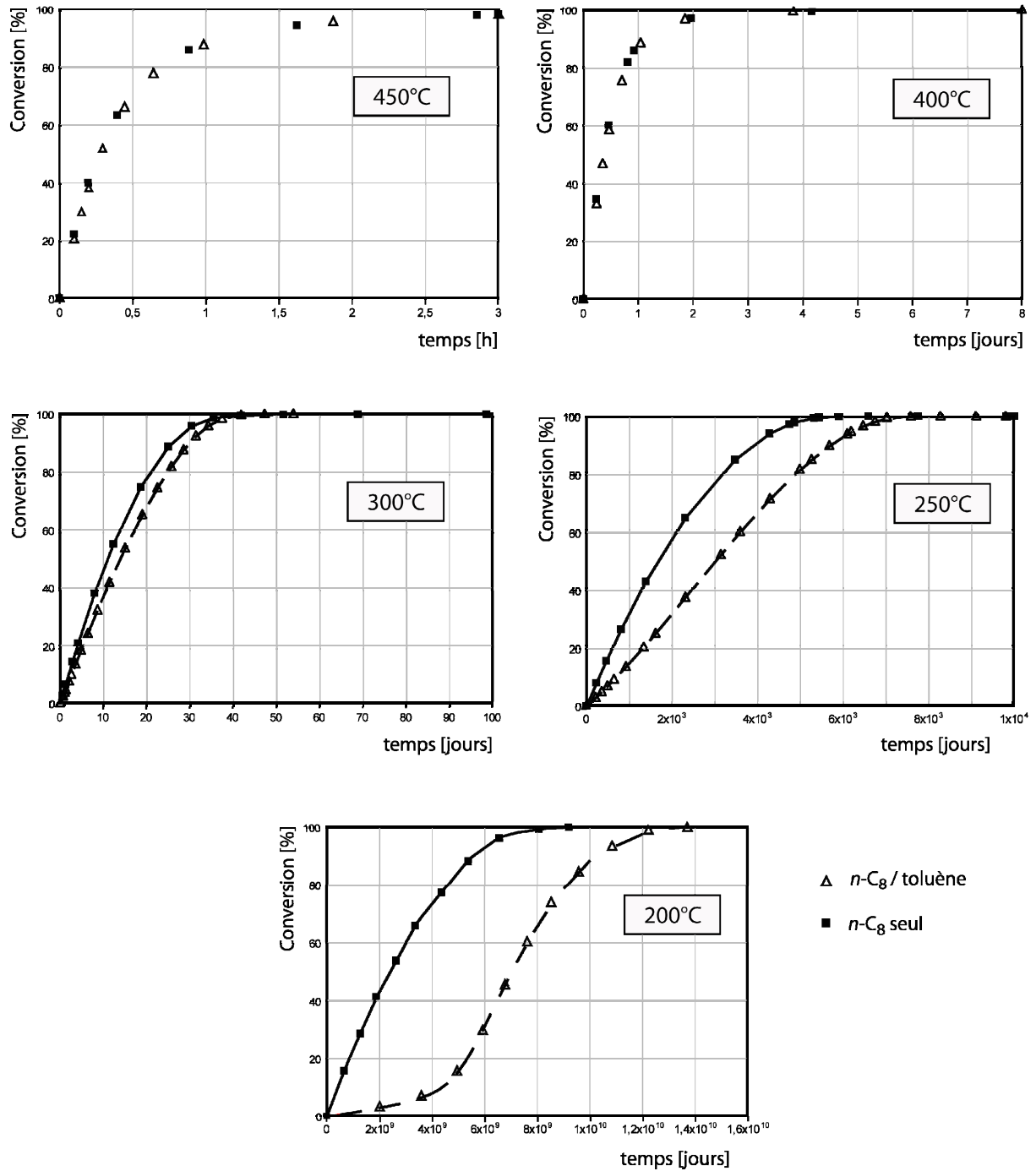


figure 5.24 : Simulations de la conversion du *n*-C₈ en fonction du temps pour un mélange *n*-C₈/toluène (rapport molaire 1/0,1) et pour du *n*-C₈ seul à 700 bar et pour 5 températures différentes (450°C, 400°C, 300°C, 250°C et 200°C).

Influence de la pression sur l'inhibition

Pour étudier l'influence de la pression sur l'inhibition, nous avons simulé, comme précédemment, les 3 mécanismes **A**, **B** et **C** à 2 pressions différentes 700 bar et 1 bar pour une même température 200°C. Les valeurs des différentes concentrations sont rapportées sur le tableau 5.4, celles des vitesses se trouvent en Annexe 5. Les figures 5.25 et 5.26 montrent l'importance des différentes voies réactionnelles. Que constate-t-on ?

▪ ***Influence du toluène (mécanisme B), (voir figure 5.25)***

Que ce soit à 700 bar ou à 1 bar, l'ajout de toluène inhibe la pyrolyse du *n*-octane. ($FI_{700 \text{ bar}} = 9,6$ et $FI_{1 \text{ bar}} = 13,5$). Cette inhibition est due à la consommation des porteurs de chaîne $[\mu\bullet]$ par le toluène. Lors de l'ajout du toluène, les radicaux $[\mu\bullet]$ sont transformés en grande partie en $[Y\bullet]$, la somme $[Y\bullet] + [\mu\bullet]$ du mécanisme **B** étant très voisine de $[\mu\bullet]$ pour le mécanisme **A**.

A 700 bar, les vitesses des processus $r_{4\mu}$ et r_5 sont très supérieures à celles des processus r_2 , r_3 , r_4 et r_5' , "l'équilibre" entre $Y\bullet$ et $\mu\bullet$ est très rapide. Le rapport $[Y\bullet]/[\mu\bullet]$ est de 9,2. La quantité de benzyle étant importante, on observe une inhibition.

A 1 bar, les vitesses des processus $r_{4\mu}$ et r_5 sont inférieures à celles des processus r_2 , r_3 , r_4 et r_5' , "l'équilibre" entre $Y\bullet$ et $\mu\bullet$ est fragile. Le rapport $[Y\bullet]/[\mu\bullet]$ est de 11,6. La quantité de benzyle restant importante, on conserve une inhibition.

Ce qui précède montre que la pression favorise les réactions bimoléculaires (4μ) et (5) par rapport à la réaction monomoléculaire (2).

▪ ***Influence de la chaîne (IV) (mécanisme C), (voir figure 5.26)***

L'équilibre entre les processus (4μ) et (5) est perturbé par le processus (6) qui tend à faire disparaître $Y\bullet$ par : $Y\bullet + \text{alcène} \Rightarrow R\bullet$. L'effet de la chaîne (IV) va donc dépendre des vitesses relatives des processus (6), (4μ) et (5).

A 700 bar, les vitesses des processus $r_{4\mu}$ et r_5 sont très supérieures à celles des processus r_2 , r_3 , r_4 et r_5' , "l'équilibre" entre $Y\bullet$ et $\mu\bullet$ est très rapide. L'introduction du processus 6 perturbe peu cet équilibre. Le rapport $[Y\bullet]/[\mu\bullet]$ baisse peu entre les colonnes **B** et **C**, passant de 9,2 à 7,3. On conserve une inhibition.

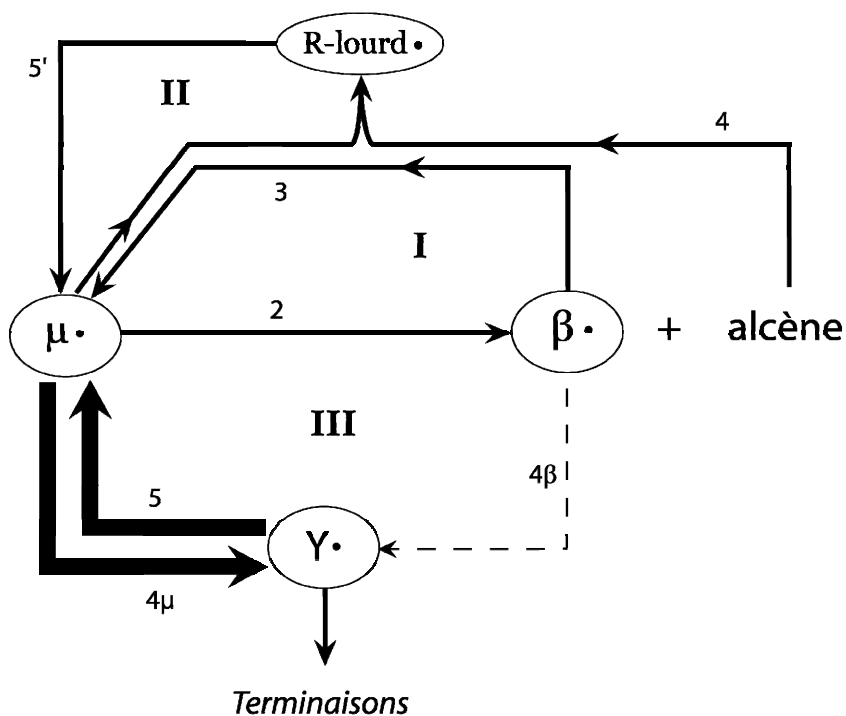
A 1 bar, les vitesses des processus $r_{4\mu}$ et r_5 sont inférieures à celles des processus r_2 , r_3 , r_4 et r_5' , "l'équilibre" entre $Y\bullet$ et $\mu\bullet$ est fragile. L'introduction du processus 6 perturbe cette fois cet équilibre. Le rapport $[Y\bullet]/[\mu\bullet]$ chute entre les colonnes **B** et **C**, passant de 11,6 à 0,016. L'inhibition disparaît.

1 bar			
	5% de conversion		
	A	B	C
	C8 seul	C8/toluene	C8/toluene avec R
µH initial	2.37E-05	2.37E-05	2.37E-05
YH initial	0	2.63E-06	2.63E-06
µH	2.25E-05	2.35E-05	2.25E-05
YH	0	2.61E-06	2.58E-06
alcene	1.47E-08	1.40E-08	1.36E-08
alcane	5.57E-07	4.77E-08	5.48E-07
alcane-plus	5.03E-07	3.14E-08	4.62E-07
β	3.61E-21	2.91E-22	3.52E-21
µ	9.15E-20	7.82E-21	9.07E-20
alkyl-plus	4.84E-21	3.75E-22	4.40E-21
Y	0	9.10E-20	1.56E-21
R	0	0	2.92E-22
RH	0	0	3.68E-08
FI		13.4	1.1

700 bar			
	5% de conversion		
	A	B	C
	C8 seul	C8/toluene	C8/toluene avec R
µH initial	2.29E-03	2.29E-03	2.29E-03
YH initial	0	2.54E-04	2.54E-04
µH	2.17E-03	2.28E-03	2.28E-03
YH	0	2.54E-04	2.47E-04
alcene	1.36E-08	1.36E-08	4.31E-10
alcane	5.67E-05	5.92E-06	7.21E-06
alcane-plus	5.67E-05	5.91E-06	2.25E-07
β	3.47E-22	3.47E-23	4.29E-23
µ	9.18E-19	9.68E-20	1.20E-19
alkyl-plus	5.02E-22	5.01E-23	1.96E-24
Y	0	8.87E-19	8.74E-19
R	0	0	5.12E-23
RH	0	0	6.99E-06
FI		9.6	15.2

tableau 5.4 : Evolution des concentrations des différentes espèces entre 700 bar et 1 bar à 200°C (concentrations en mol.cm⁻³).

700 bar



1 bar

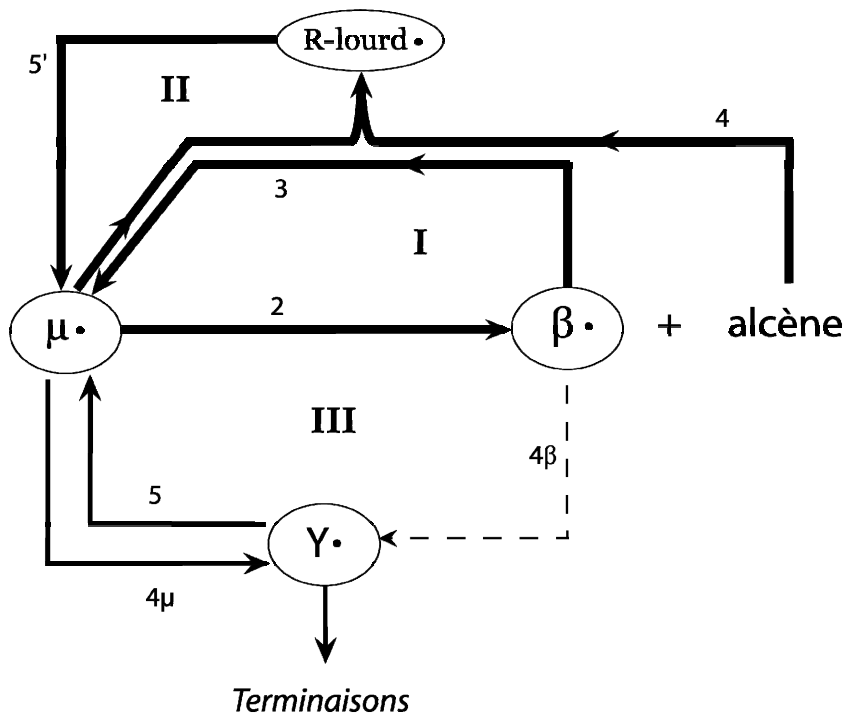


figure 5.25 : Evolution de l'importance des différents processus pour le mécanisme B, à 700 bar et 1 bar.

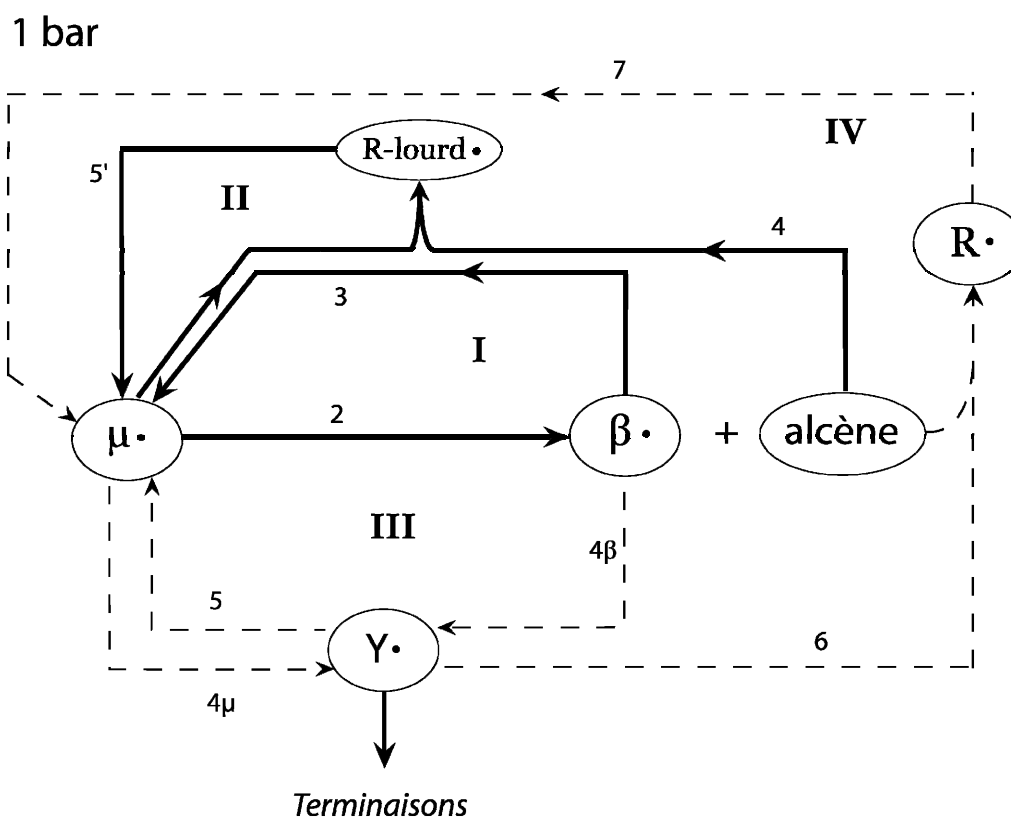
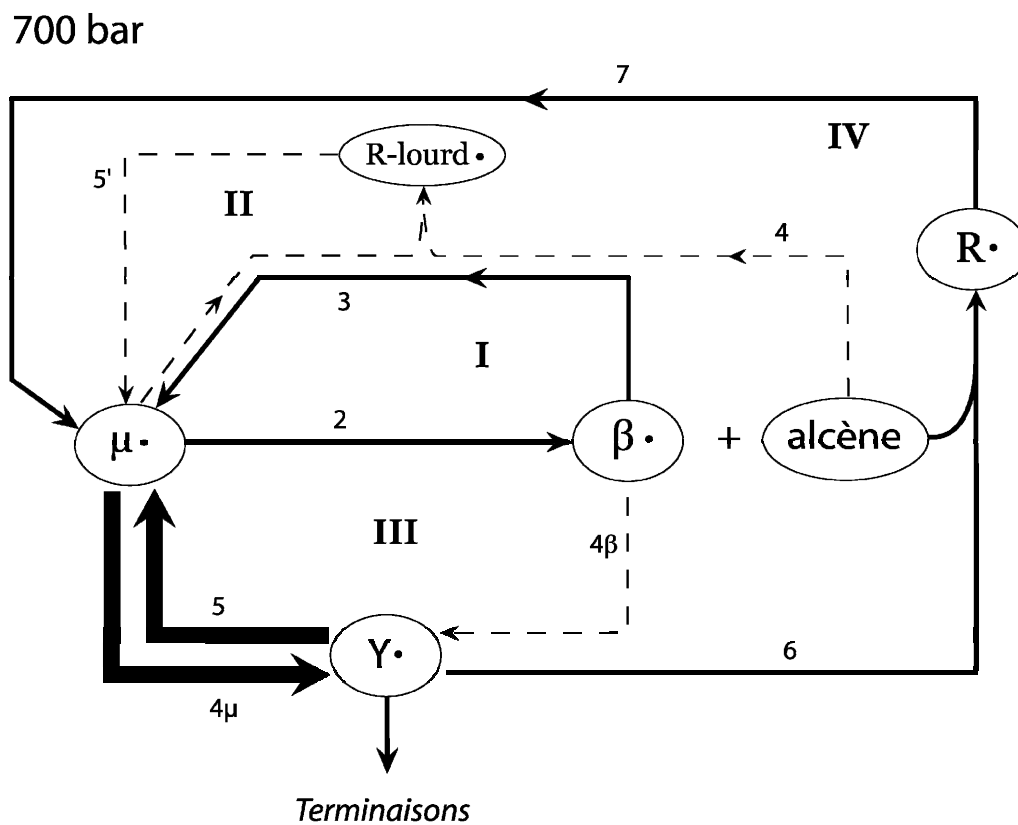


figure 5.26 : Evolution de l'importance des différents processus pour le mécanisme C, à 700 bar et 1 bar.

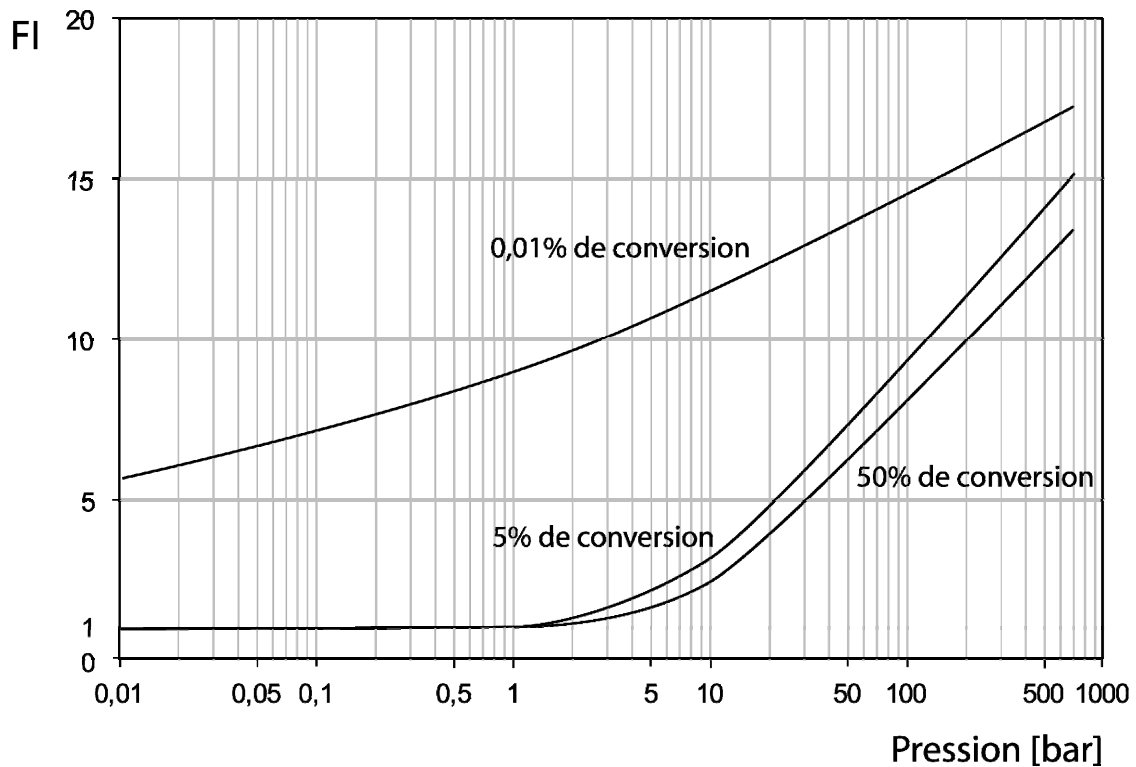


figure 5.27 : Evolution de l'inhibition avec la pression pour différentes conversions, à 200°C pour un mélange n -C₈/toluène 9/1.

La figure 5.27 montre la diminution du FI avec la diminution de pression. L'influence de la conversion sur l'inhibition est discutée page suivante.

A basse température (200°C), la diminution de pression a pour effet de diminuer l'inhibition. Comme pour la température, ces variations sont liées au rapport $[Y\cdot]/[\mu\cdot]$ et aux perturbations induites par le processus (6).

Par un raisonnement rapide, on se serait plutôt attendu à une augmentation de l'inhibition avec la diminution de pression, l'importance des réactions bimoléculaires d'addition de $Y\cdot$ sur les alcènes devenant moins importante à basse pression.

Evolution du FI avec la conversion

Lorsque l'on observe l'évolution de FI avec l'avancement, on constate que celui-ci diminue progressivement quand la conversion augmente (à partir de $x=0,01\%$ à 350°C 700 bar et $x=0,5\%$ à 500°C 0,03 bar). Cette valeur tend vers 1 lorsque la conversion est suffisante (voir figure 5.28).

A très faible conversion la quantité d'alcènes dans le milieu est très faible et l'addition des radicaux benzyles sur les alcènes s'en trouve limitée. On se retrouve dans un schéma de pyrolyse classique type « μH , YH ». Par contre, lorsque l'avancement augmente, l'inhibition disparaît du fait de l'importance progressivement plus importante de ces réactions d'addition.

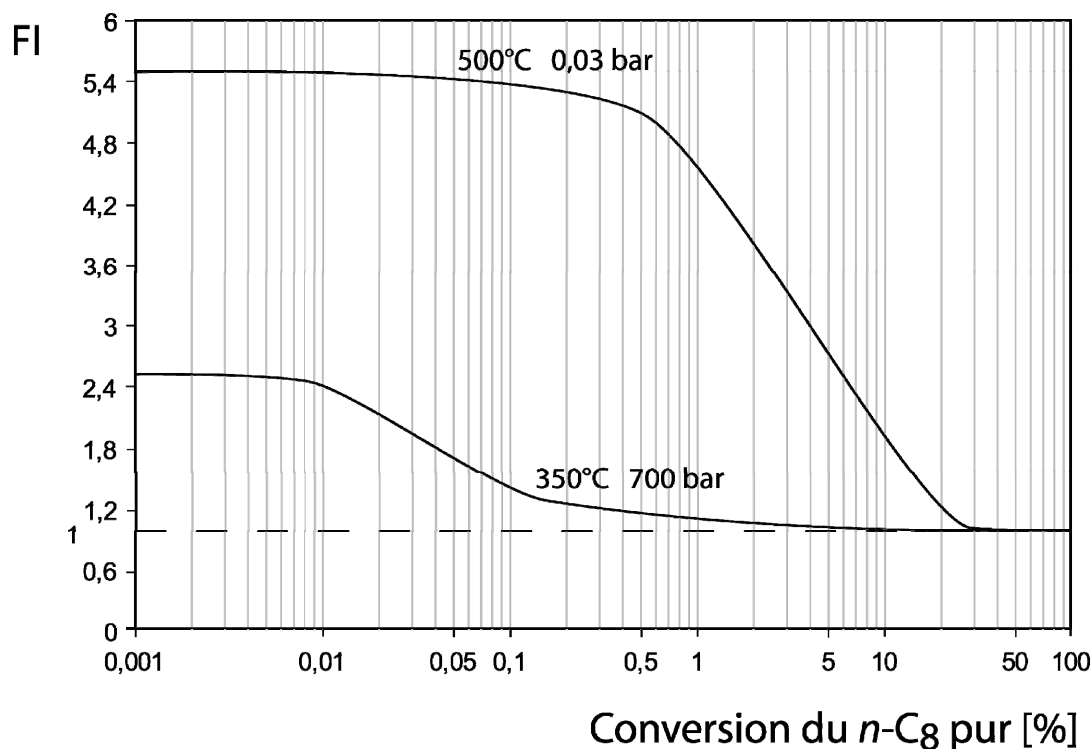


figure 5.28 : Evolution du facteur d'inhibition avec la conversion du *n*-C₈ pur à 350°C , 700 bar et 500°C , 0,03 bar pour un mélange *n*-C₈/toluène 9/1.

5.6. Etude cinétique de l'action du décybenzène

A la lumière des nouvelles données sur le mécanisme d'inhibition du toluène, il est possible de préciser le mode d'action du décybenzène.

Valérie Burklé (2001) a réalisé des expériences similaires aux nôtres mais en étudiant le rôle inhibiteur du décybenzène sur la pyrolyse du *n*-hexadécane. Elle avait montré expérimentalement que le décybenzène inhibe fortement la pyrolyse du *n*-hexadécane à 330°C, 700 bar (voir figure 5.29).

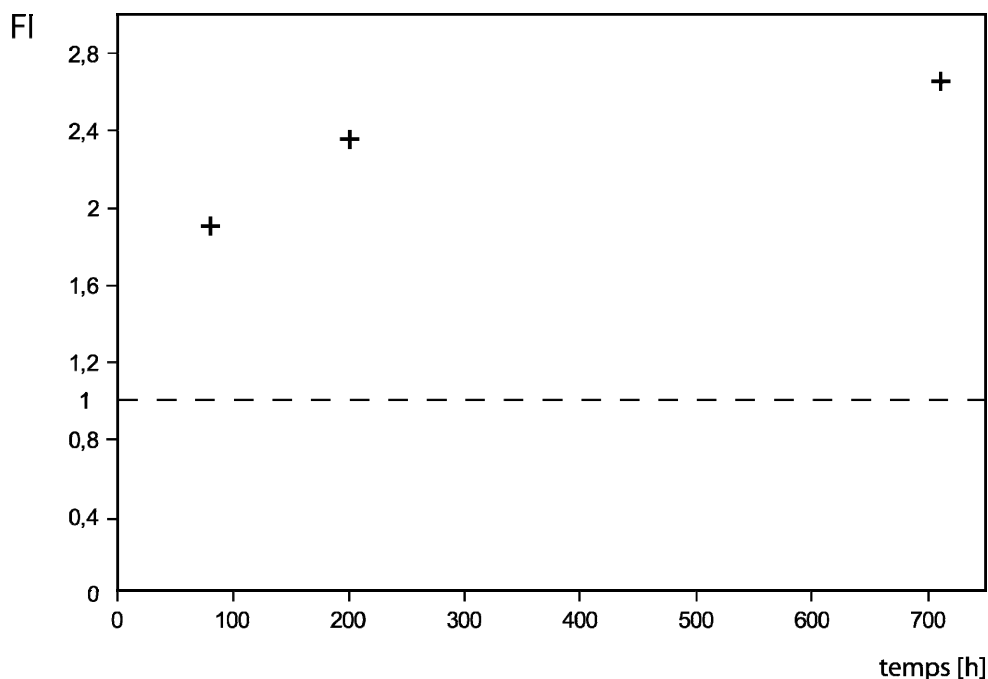


figure 5.29 : Evolution expérimentale du facteur d'inhibition par pyrolyse du mélange binaire 80% *n*-hexadécane/20% décybenzène en fonction du temps à 330°C, 700 bar (d'après *Burklé, 2001*).

Elle attribuait cette inhibition essentiellement à l'intervention du radical μ_1 , stabilisé par résonance, ci-dessous :

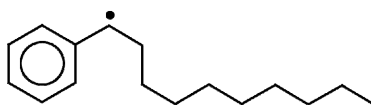


figure 5.30 : Radical μ_1 .

Toluène et décybenzène possédant des structures très proches et générant chacun, de manière majoritaire, un radical stabilisé par résonance (le radical benzyle $Y\cdot$ pour le toluène et le radical μ_1 pour le décybenzène), ces 2 composés sont impliqués, en mélange avec un alcane, dans des processus élémentaires identiques. De ce fait, le mécanisme d'action du décybenzène sur le *n*-octane est identique à celui du toluène décrit figure 5.22.

Là où pourrait apparaître une différence entre les 2 composés, c'est au niveau du processus d'addition de $Y\cdot$ et de μ_1 sur les alcènes. Du fait d'un encombrement stérique plus important de μ_1 , les additions de ce radical sur les alcènes pourraient être plus difficiles. Ceci a été confirmé par des calculs *ab-initio*⁴ qui ont montré que la constante d'addition du radical μ_1 sur les alcènes était environ 100 fois plus faible que celle correspondant à l'addition des radicaux $Y\cdot$.

Nous avons effectué des simulations identiques à celles effectuées au §5.5.3. à 350°C, 700 bar, en reprenant le mécanisme utilisé pour le toluène mais en modifiant la constante d'addition de μ_1 sur les alcènes et en ajoutant la réaction rétroène. Les résultats correspondants sont résumés dans la colonne D du tableau 5.5.

⁴Communication personnelle : R. Fournet et B. Sirjean ont calculé avec le logiciel GAUSSIAN que l'addition sur les alcènes du radical issu du butylbenzène était 75 fois plus difficile à 350°C que pour le radical benzyle.

350°C				
	5% de conversion			
	A	B	C	D
	C8 seul	C8/toluene	C8/toluene avec R	C8/décylbenzène
µH initial	1.73E-03	1.73E-03	1.73E-03	1.73E-03
YH initial	0	1.92E-04	1.92E-04	1.92E-04
µh	1.65E-03	1.69E-03	1.65E-03	1.68E-03
YH	0	1.93E-04	1.89E-04	1.92E-04
alcene	2.94E-06	2.93E-06	2.70E-06	2.87E-06
alcane	4.65E-05	2.63E-05	4.54E-05	2.97E-05
alcane-plus	4.07E-05	2.18E-05	3.67E-05	2.46E-05
β	2.10E-15	1.14E-15	2.03E-15	1.31E-15
µ	4.45E-14	2.50E-14	4.38E-14	2.87E-14
alkyl-plus	2.20E-15	1.19E-15	1.96E-15	1.34E-15
Y	0	2.75E-14	1.42E-15	2.35E-14
R	0	0	9.29E-17	1.60E-17
RH	0	0	3.39E-06	5.39E-07
FI		1.8	1.1	1.6

tableau 5.5 : Evolution des concentrations des différentes espèces à 350°C pour une pression de 700 bar (*n*-C₈/toluène en proportion 9/1).

On retrouve une inhibition avec l'ajout du décylbenzène, inhibition que l'on avait perdue avec le toluène.

5.7. Conclusion

A très basse pression (de l'ordre de quelques torr), le toluène inhibe la pyrolyse des alcanes quelle que soit la température (200-500°C). Son mécanisme d'action, de type " μH , YH" a été clairement identifié.

L'objectif de ce travail visait à vérifier si ce composé gardait le même comportement à haute pression (plusieurs centaines de bar). Nos expériences, réalisées entre 350°C et 450°C, pour des pressions variant entre 100 bar et 700 bar, n'ont pas mis en évidence un comportement inhibiteur significatif dans ces conditions. L'analyse des produits de pyrolyse des mélanges *n*-C₈/toluène a permis d'élaborer un mécanisme et d'élucider cette différence de réactivité du toluène entre les hautes et basses pressions. Ainsi l'absence d'inhibition à 350°C à haute pression s'explique par l'apparition d'un processus d'addition des radicaux benzyles sur les alcènes, négligeable à basse pression. En tenant compte de cette nouvelle réaction, une analyse cinétique a montré que cette inhibition par le toluène a tendance à augmenter lorsque la température baisse ou lorsque la pression croît ($T < 300^\circ\text{C}$). On le constate sur la figure 5.31 qui montre l'évolution du FI en fonction de la température et de la pression pour 1% de conversion. A 250°C, le FI passe de 8 à 1000 bar à 1 à 0,1 bar et à 100 bar le FI passe de 1 à 450°C à 13 à 200°C.

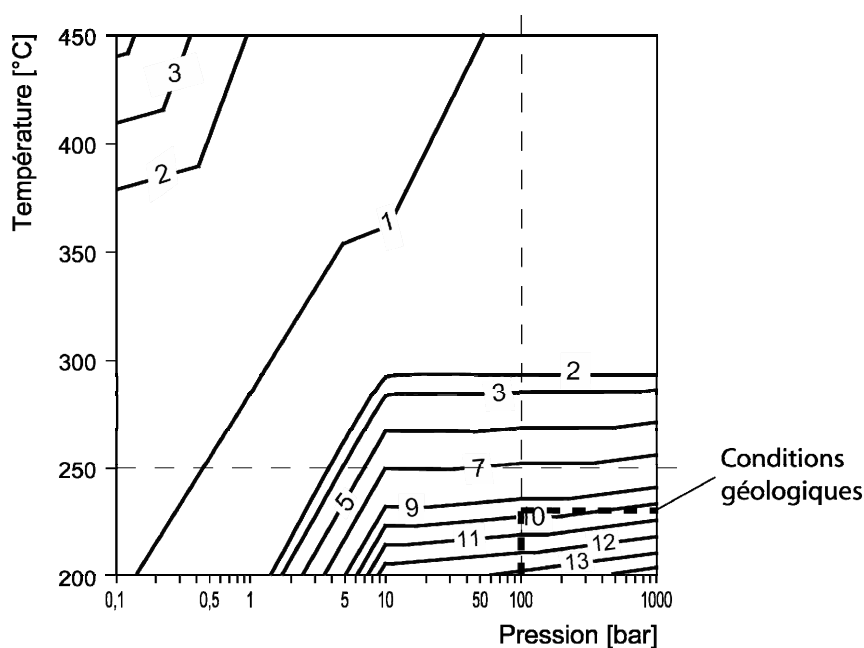


figure 5.31 : Simulation de l'évolution du FI en fonction de la pression et de la température, pour une conversion de 1% et un mélange *n*-C₈/toluène de proportion 9/1.

La figure 5.32 montre également l'évolution du FI en fonction de la température et de la pression mais cette fois pour 10% de conversion.

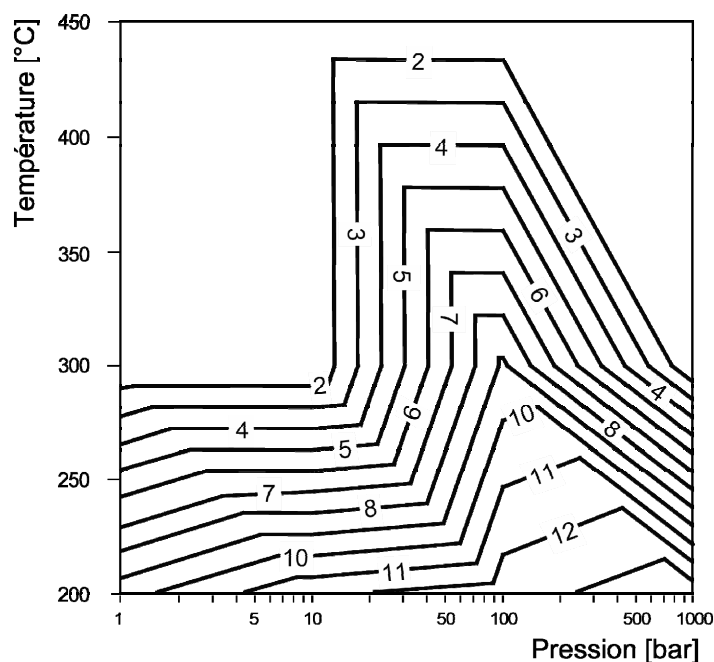


figure 5.32 : Simulation de l'évolution du FI en fonction de la pression et de la température, pour une conversion de 10% et un mélange $n\text{-C}_8$ /toluène de proportion 9/1.

Les évolutions des différents paramètres sont voisines de celles de la figure précédente mais elles sont moins linéaires. Tout cela fait dire que la conversion intervient de manière complexe sur le facteur d'inhibition et que, sans le mécanisme, il est impossible de prévoir les variations du FI. Par contre aux très basses pressions (<1 bar) et aux hautes températures (>450°C) FI augmente de 1 à 4 quand la pression diminue.

Pour conclure, si le toluène ne manifeste pas, dans nos conditions expérimentales, une influence cinétique importante sur la pyrolyse des alcanes, mais, à plus basse température, dans les conditions de gisement, il se révèle être un fort inhibiteur.

Ces variations de réactivité en fonction de la pression et de la température sont expliquées par l'importance relative des réactions bimoléculaires à haute pression, l'existence ou non, d'un quasi équilibre pour la formation du radical stabilisé par résonance et par la prise en compte du processus d'addition de ces radicaux sur les alcènes.

CHAPITRE 6

Applications aux conditions géologiques

Le but de ce chapitre est d'étudier les implications, au niveau géologique, des différents modèles qui ont été établis et validés dans le cadre de ce travail.

Après avoir examiné rapidement le comportement du *n*-octane pur et du toluène pur, l'influence cinétique du toluène sur le craquage du *n*-octane est analysée ainsi que ses conséquences sur la stabilité thermique des pétroles.

6.1. Simulation de la pyrolyse de l'octane pur et du toluène pur dans les conditions géologiques

Si on reprend les résultats du chapitre 3, dans les conditions géologiques, les caractéristiques de la pyrolyse de l'octane sont les suivantes :

- réaction en chaîne longue (voir figure 6.1),
- réactions de métathèse beaucoup plus faciles que les réactions de décomposition (voir figure 6.2), ce qui se traduit par : $[\mu\bullet] > [\beta\bullet]$.

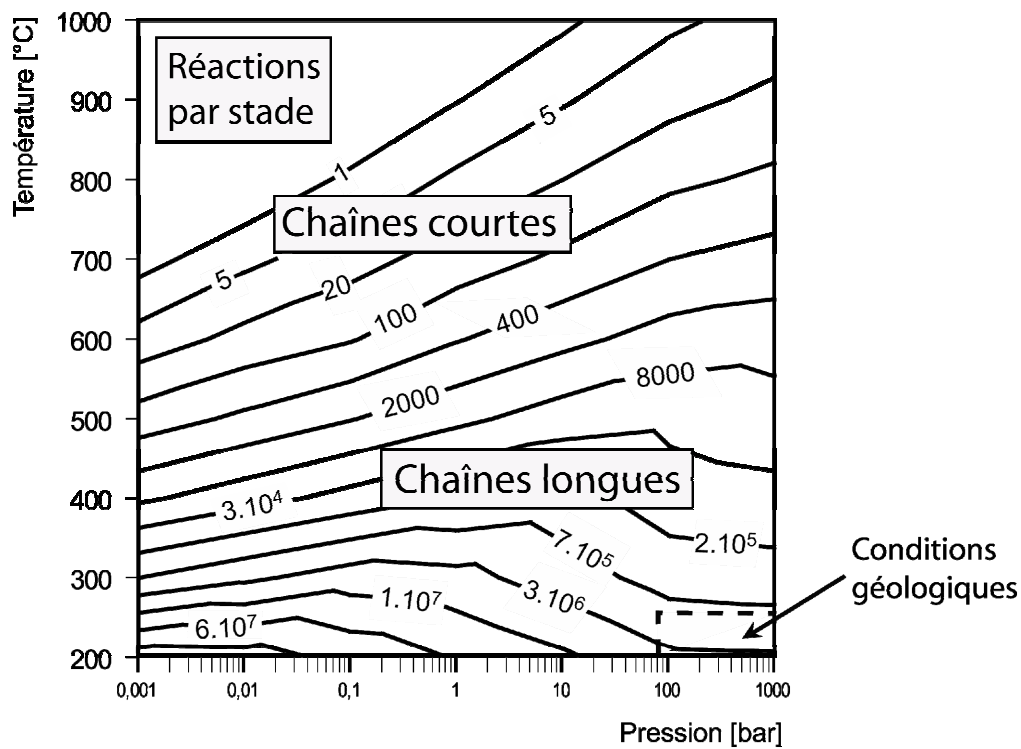


figure 6.1 : Evolution de la longueur de chaîne λ en fonction de la température et de la pression.

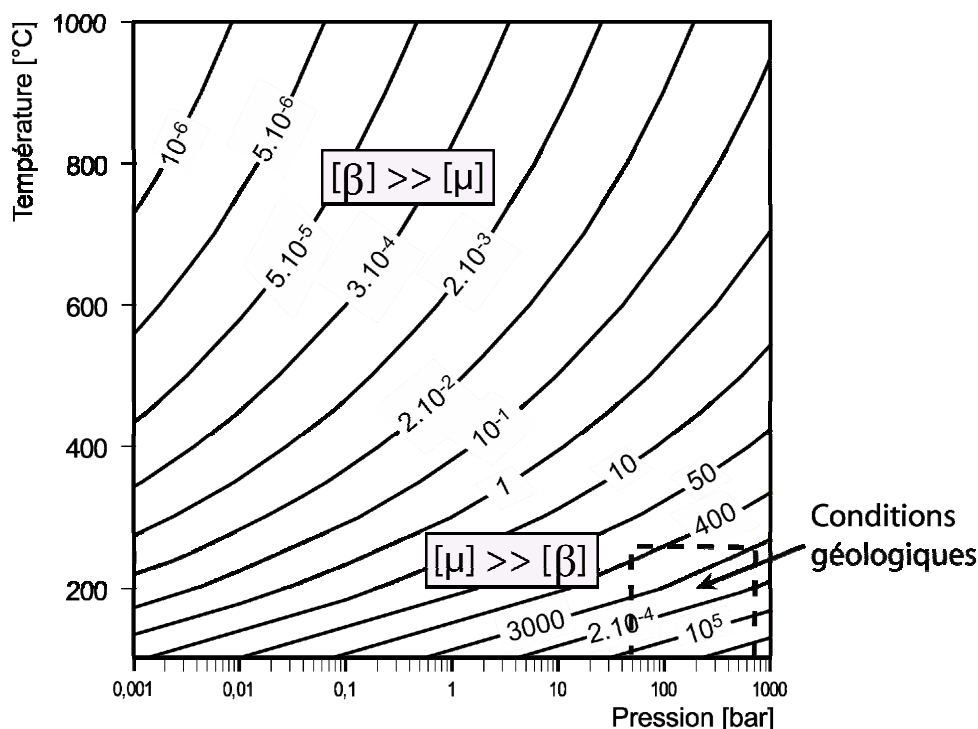


figure 6.2 : Evolution du rapport $\frac{[\mu]}{[\beta]}$ en fonction de la température et de la pression.

Les mécanismes de craquage du *n*-octane pur et du toluène pur, tels qu'ils ont été décrits et validés, respectivement au chapitre 3 et au chapitre 4, ont été simulés à 200°C, 700 bar. La conversion en fonction du temps est représentée figure 6.3. Les mécanismes étant établis pour des avancements modérés, au-delà de 50%, les valeurs sont à prendre avec précaution. Les modèles prédisent une demi-vie du *n*-octane de 7 millions d'années et de 34 millions d'années pour le toluène. A l'échelle géologique, ces durées sont très courtes et l'âge des gisements est bien souvent supérieur (plusieurs centaines de millions d'années). Mais il faut noter qu'ils sont généralement soumis à des températures plus faibles, de l'ordre de 120 à 150°C.

Le mécanisme de craquage du *n*-octane pur a été également simulé à 150°C, 700 bar. A cette température le modèle prédit un temps de demi-vie de 5000 millions d'années pour le *n*-C₈.

La figure 6.4 représente l'évolution des différentes classes des produits de la pyrolyse du *n*-octane en fonction de la pression et de la température. Dans les conditions de gisement, entre 100 et 1000 bar, la proportion d'alcènes est nulle. On trouve exclusivement des alcanes-plus et des alcanes-moins.

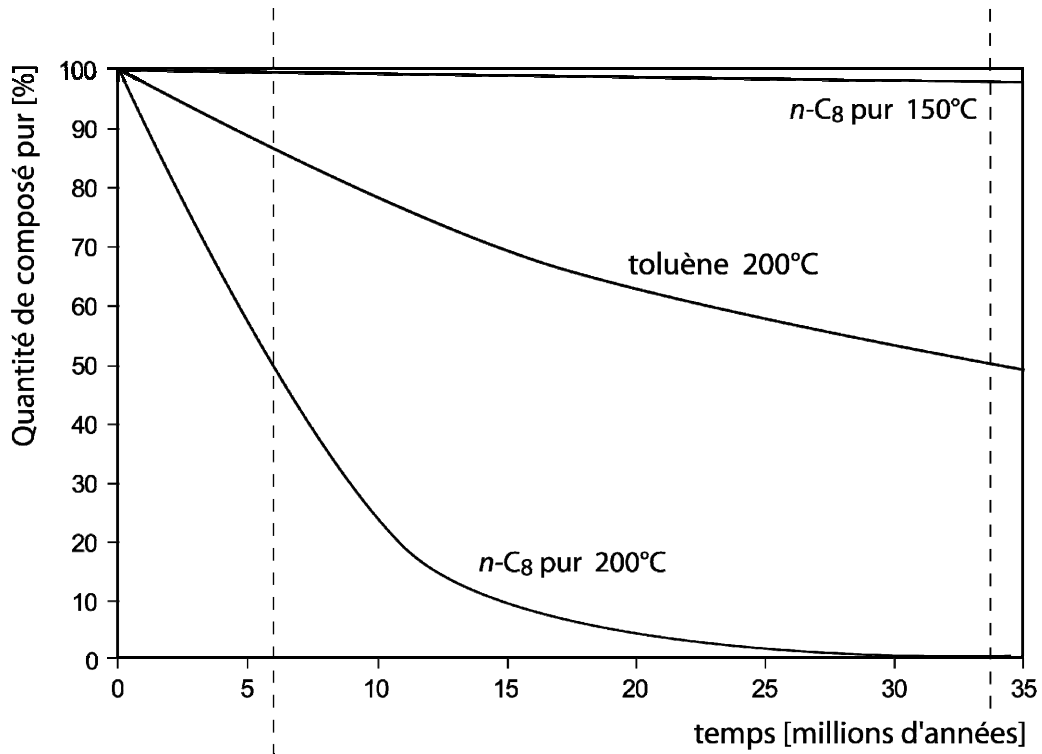


figure 6.3 : Simulation de la fraction restante de *n*-octane et de toluène en fonction du temps à 200°C, 700 bar et de *n*-octane à 150°C.

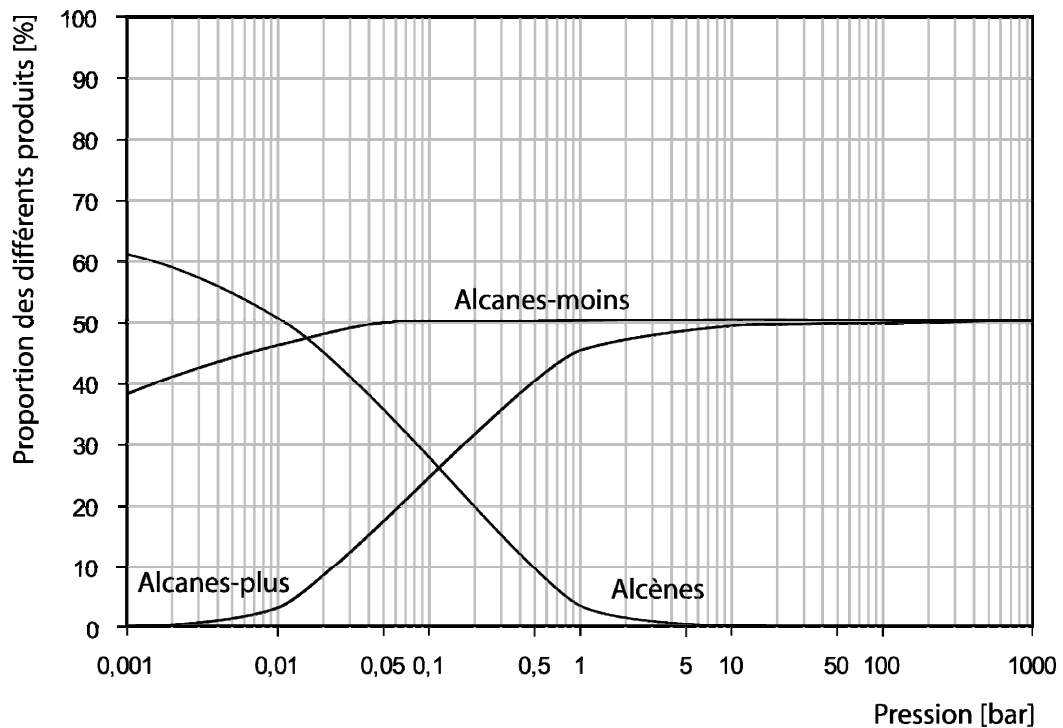


figure 6.4 : Simulation de l'évolution des différents produits de la pyrolyse du *n*-octane en fonction de la pression, à 200°C et pour 3% de conversion.

Pour étudier l'évolution de composés dans les conditions géologiques, une simulation intéressante consiste à partir d'une température initiale et à adopter une vitesse de chauffage croissante. Nous avons repris les conditions de simulation choisies par *R. Bounaceur* (2001), à savoir une température initiale de 160°C suivie d'une vitesse de chauffage de 1,5°C par million d'années (figure 6.5).

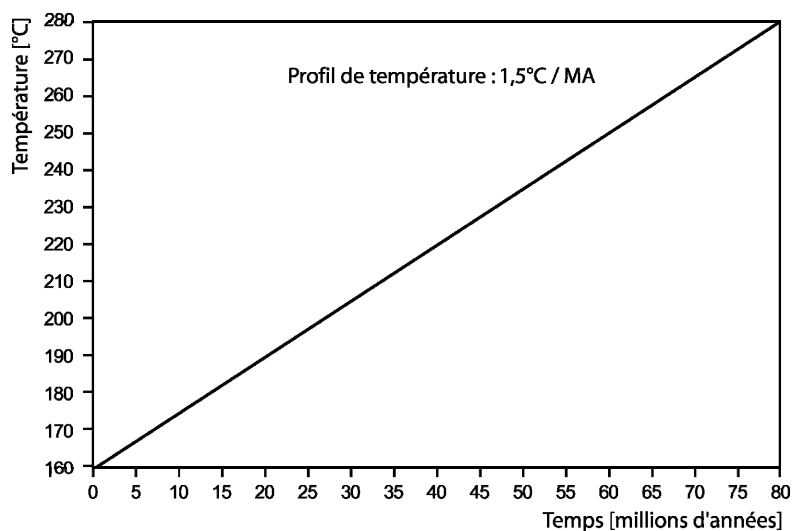


figure 6.5 : Profil de température utilisé pour les simulations.

D'après la figure 6.6, l'octane est stable jusqu'à une température d'environ 180°C, c'est-à-dire pendant un peu plus de 12 millions d'années. Au delà de cette température, il se dégrade et il faut attendre 205°C ou 27 millions d'années pour que la moitié de l'octane se soit transformée (temps de 1/2 vie). En ce qui concerne le toluène, son temps de 1/2 vie est de 36 millions d'années. Le toluène pur serait donc plus stable que le *n*-octane dans les conditions géologiques.

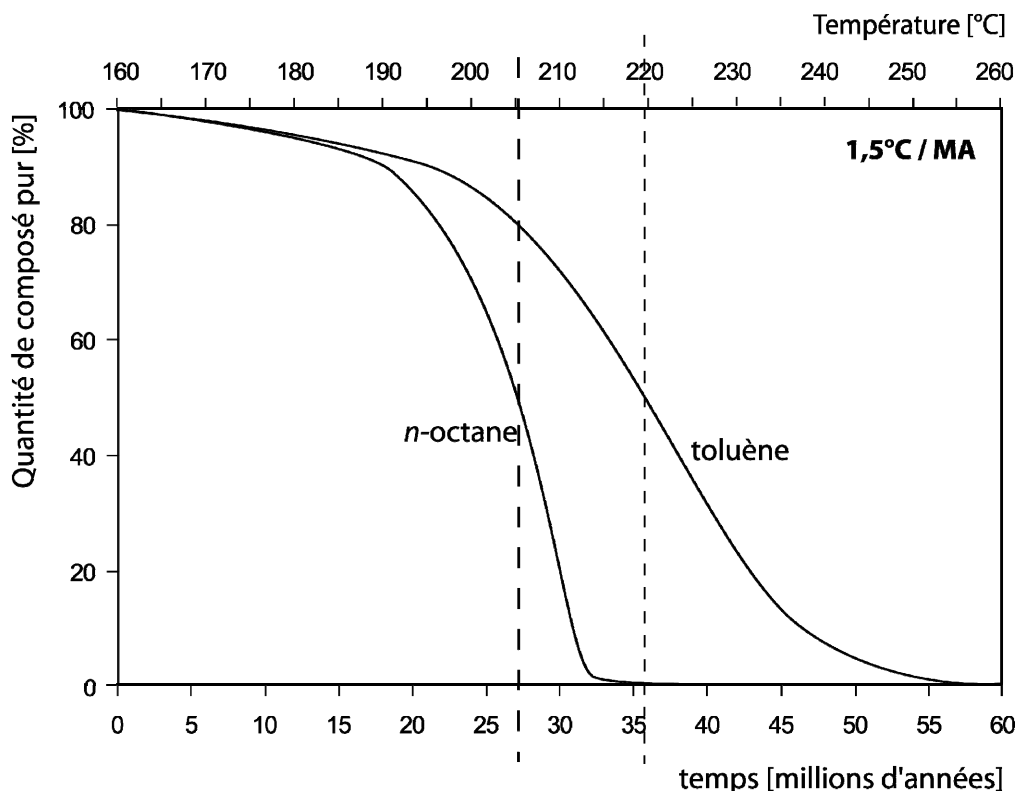


figure 6.6 : Simulation de l'évolution de la fraction molaire d'octane et de toluène purs soumis à une rampe de température (1,5°C/MA), en fonction de la température et du temps de séjour.

6.2. Simulation de la pyrolyse du mélange octane/toluène dans les conditions géologiques

Toute la partie qui suit est une analyse détaillée de l'influence des différents paramètres (température, pression...) sur l'inhibition par le toluène. Cette analyse est comparable à celle qui a été faite au §5.7. mais elle est limitée au domaine géologique (voir figures 5.31 et 5.32).

6.2.1. Influence du temps sur le facteur d'inhibition FI

Des simulations ont été menées à 200°C et l'évolution du FI en fonction du temps a été suivie pour un mélange *n*-C₈/toluène en proportion molaire 1/1 (voir figure 6.7).

On constate que le facteur d'inhibition diminue progressivement avec le temps et ceci est très probablement lié à la consommation du toluène.

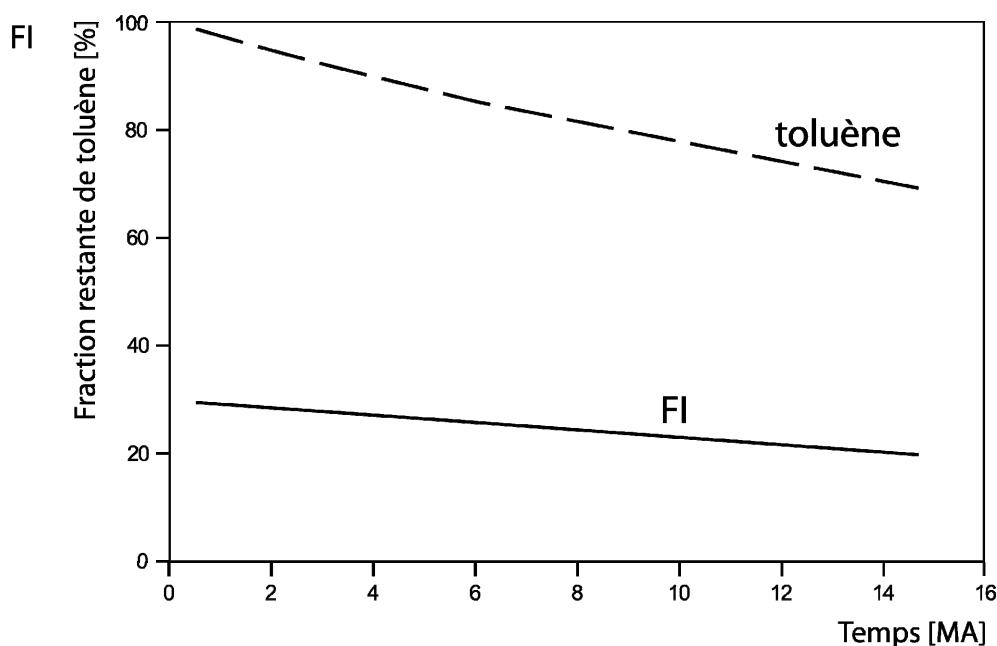


figure 6.7 : Simulation de l'évolution simultanée du facteur d'inhibition FI et de la quantité de toluène (200°C, 700 bar, *n*-C₈/toluène 1/1).

6.2.2. Influence de la température sur le facteur d'inhibition FI

Des simulations de la pyrolyse du mélange *n*-C₈/toluène (de proportion molaire 9/1) ont été effectuées pour différentes températures, comprises entre 200°C et 450°C. Le facteur d'inhibition FI a été estimé en fonction de la température à conversion constante de *n*-C₈ pur. Trois simulations ont été menées, à trois conversions différentes de *n*-C₈ pur : 1%, 10% et 50% (voir figure 6.8).

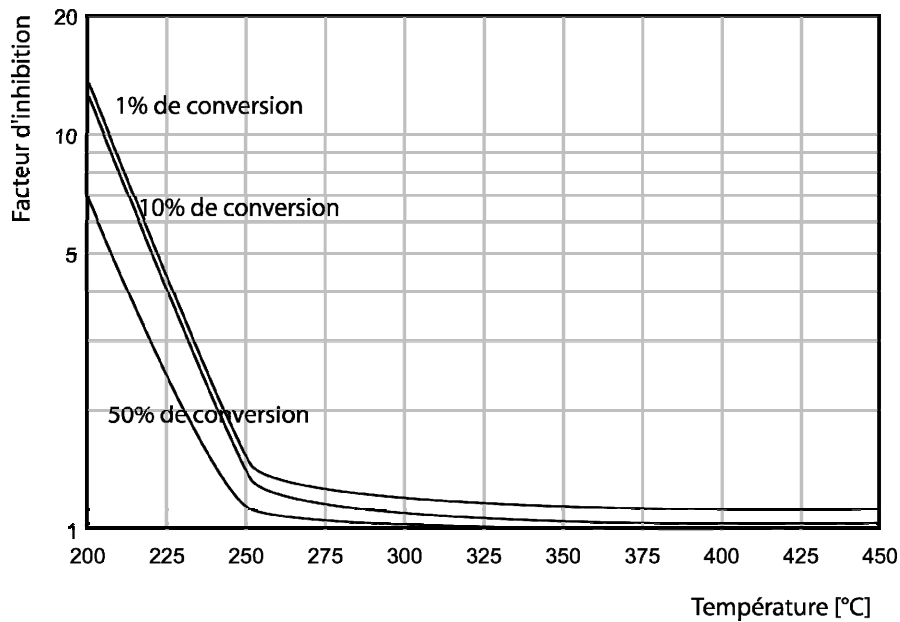


figure 6.8 : Simulation de l'évolution du facteur d'inhibition avec la température pour 3 conversions différentes de *n*-octane pur (1%, 10% et 50%).

Ces figures appellent quelques commentaires :

- Aux températures élevées, le facteur d'inhibition tend vers 1, ce qui signifie que le toluène se comporte comme un inhibiteur, mais peu puissant pour ces températures,
- Le facteur d'inhibition augmente très fortement lorsque la température diminue. L'inhibition par le toluène est plus efficace à basse température qu'à haute température.
- Le facteur d'inhibition diminue lorsque la conversion augmente, lié, pour partie, à la consommation du toluène.

6.2.3. Influence du taux de toluène sur la conversion du *n*-octane

Comme pour l'octane pur, le mécanisme de craquage du mélange *n*-octane/toluène, tel qu'il a été décrit et validé au chapitre 5 a été simulé à 200°C, 700 bar. La conversion en fonction du temps est représentée figure 6.9, pour deux proportions de toluène (C_8 /toluène respectivement 9/1 et 1/1). Le mécanisme est valable aux avancements modérés ; au-delà de 50%, les valeurs sont à considérer avec précaution.

L'ajout de toluène ralentit considérablement la pyrolyse de l'octane. Là où la demi vie de l'octane pur était de 7 millions d'années, cette demi vie atteint 13 millions d'années pour le mélange *n*-C₈/toluène 9/1. L'inhibition est d'autant plus forte que la proportion de toluène est importante.

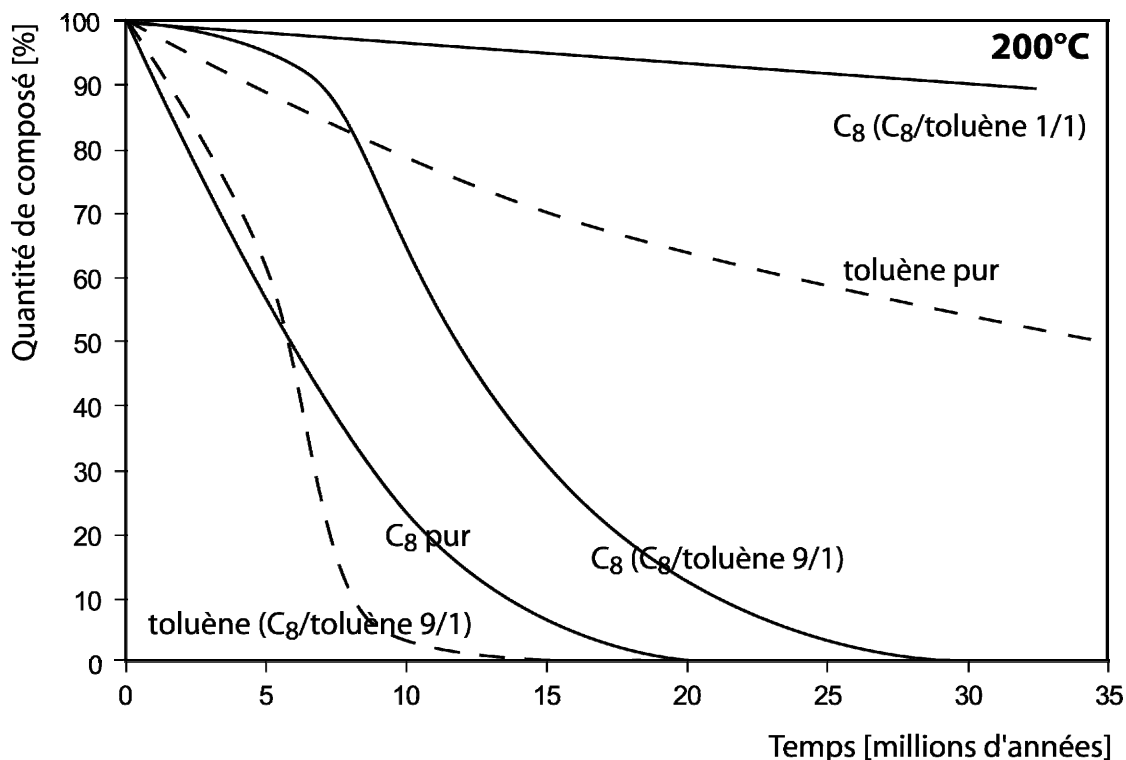


figure 6.9 : Simulation de l'évolution de la quantité d'octane et de toluène purs et en mélange (*n*-C₈/toluène = 1/1 et 9/1) en fonction du temps, à 200°C et 700 bar.

On remarque également que la conversion du toluène est beaucoup plus importante en mélange que lorsqu'il est pur. Ceci s'explique par les réactions croisées entre le *n*-octane, et, le toluène et en particulier aux réactions d'addition des radicaux benzyles sur les alcènes qui conduisent à des alkylbenzènes.

Comme pour le *n*-octane pur, nous avons soumis des mélanges *n*-C₈/toluène de différentes compositions à une rampe de température de 1,5°C par million d'années (voir figure 6.5). On constate (voir figure 6.10) une évolution comparable des différents réactifs. La demi-vie du *n*-C₈ pur de 28 millions (204°C) d'années est beaucoup plus courte que celle du *n*-C₈ en mélange, respectivement 32 millions d'années (210°C) et 40 millions d'années (225°C) pour les mélanges de composition

9/1 et 1/1. La conversion du toluène pur reste très lente en comparaison de ce même toluène en mélange.

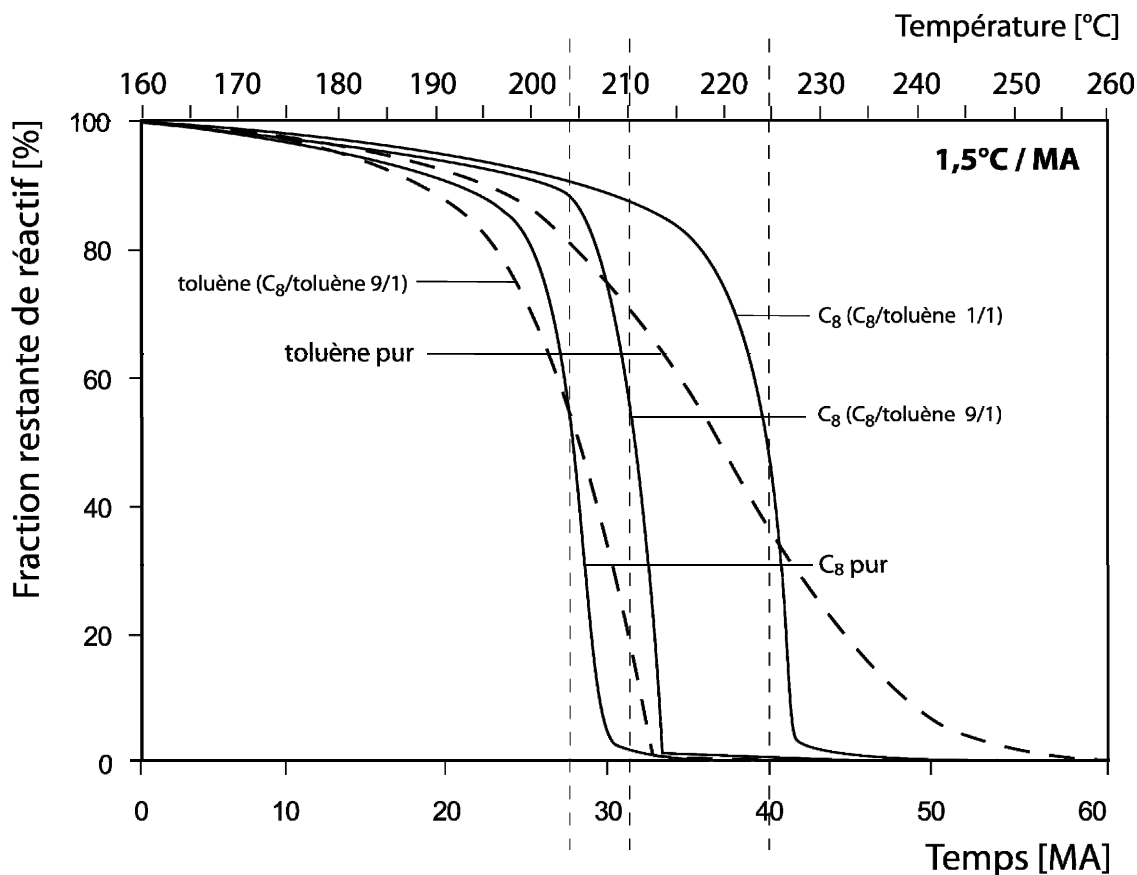


figure 6.10 : Simulation de l'évolution de la fraction molaire d'octane pur, de toluène pur et de mélanges soumis à une rampe de température (1,5°C/MA), en fonction de la température et du temps de séjour, pour différentes compositions (n -C₈/toluène = 1/1 et 9/1).

6.2.4. Effets de la pression sur la stabilité thermique des hydrocarbures en conditions géologiques.

La figure 6.11 présente les résultats de simulation de la décomposition thermique de l'octane pur et du mélange octane-toluène (en proportion 9/1) à 200°C pour 100 et 1500 bar. Ces valeurs représentent les limites dans lesquelles se trouve la majorité des réservoirs pétroliers en régime de pression hydrostatique ou en surpression.

En condition isotherme à 200°C, l'augmentation de la pression diminue la conversion de l'octane, qu'il soit pur ou en mélange avec le toluène. L'effet sur le taux de conversion de l'octane est au maximum d'environ 10% pour le produit pur et de 20% pour le mélange binaire. L'augmentation de la pression a donc un effet

retardateur sur la décomposition des alcanes en mélange dans les réservoirs pétroliers.

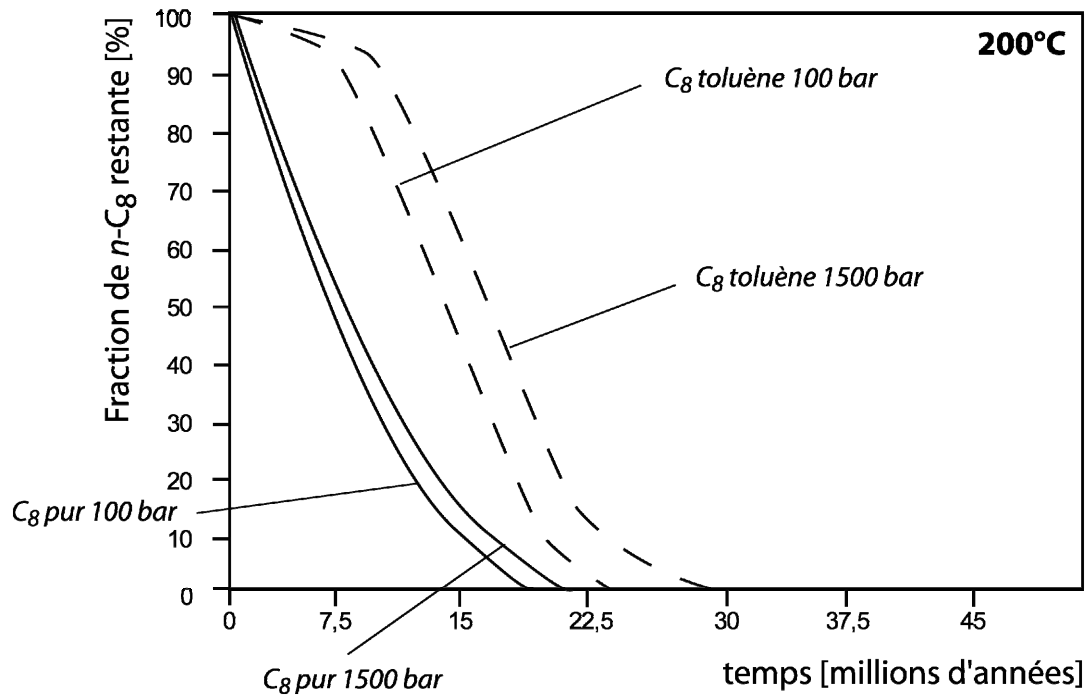


figure 6.11 : Simulation de l'influence de la pression, à 200°C, sur la décomposition du *n*-C₈ pur et en mélange (*n*-C₈/toluène en proportion 9/1).

Cet effet est moins marqué lorsque l'on considère une rampe de température (voir figure 6.12). Ainsi, l'augmentation de la pression n'a aucun effet visible sur la conversion du *n*-octane pur et induit une baisse de 10% pour le mélange binaire. Ceci est expliqué par le fait que ce diagramme implique deux variables dans la décomposition de l'octane : la température et la pression. Bien que la pression ralentit la décomposition de l'octane, l'augmentation de la température l'accélère et compense (ou annule dans le cas de l'octane pur) une partie de l'effet de la pression.

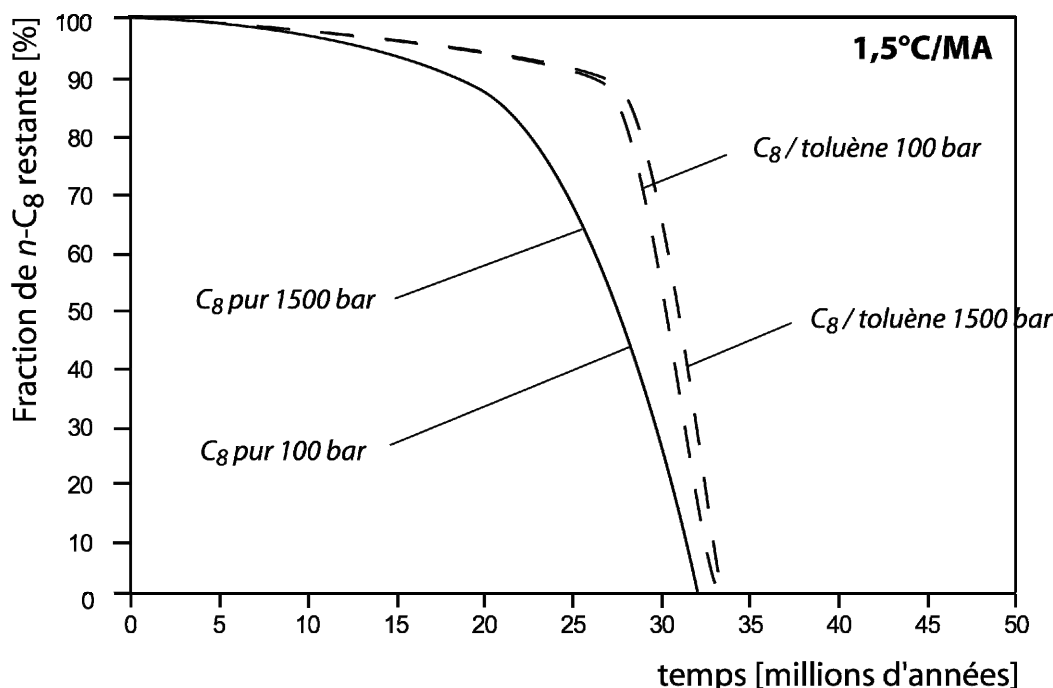


figure 6.12 : Simulation de l'influence de la pression sur la décomposition du $n\text{-C}_8$ pur et en mélange ($n\text{-C}_8$ /toluène en proportion 9/1), soumis à une rampe de température de $1,5^\circ\text{C/MA}$.

Pour ce qui concerne les effets de la pression sur le facteur d'inhibition (voir figures 5.31 et 5.32), plusieurs autres variables sont à considérer : la composition du mélange, la température, le degré d'avancement de la réaction. Il n'y a pas de règle simple qui puisse prédire les effets d'un de ces paramètres sur l'évolution du système, car ils sont liés par les mécanismes de pyrolyse. En conséquence, il n'est pas étonnant que les publications traitant de l'étude expérimentale ($T > 300^\circ\text{C}$) des effets de la pression sur la pyrolyse des hydrocarbures présentent des conclusions parfois contradictoires. Les figures 5.31 et 5.32 donnent un aperçu du caractère non linéaire de l'évolution du facteur d'inhibition en fonction de T et P , pour deux degrés d'avancement et une composition initiale. Seule la construction du mécanisme réactionnel permet de tracer ces diagrammes pour des conditions données et de prédire le comportement du système. Cependant, aux conditions géologiques ($T < 200^\circ\text{C}$), le FI augmente avec l'augmentation de pression.

La pression a un retardateur sur la décomposition des hydrocarbures aux conditions de réservoir. Cependant, les simulations en rampe de température démontrent que la température est un paramètre plus important à considérer dans la

stabilité des pétroles. Plus important encore est la composition du fluide pétrolier, notamment sa teneur en hydrocarbures aromatiques.

6.2.5. Le rôle des aromatiques dans la stabilité thermique des mélanges d'hydrocarbures.

La détermination de la température des réservoirs à travers les temps géologiques relève de l'analyse thermique des bassins. Nous venons de voir qu'il s'agit d'une valeur d'entrée primordiale, et que la reconstitution de l'évolution de la pression n'est, au vu de notre étude, que d'un intérêt limité. L'autre paramètre primordial est la composition du mélange d'hydrocarbures. Ceci signifie que la simulation de la décomposition thermique d'un mélange d'hydrocarbures implique une définition précise de la composition initiale du système. Or ce paramètre d'entrée nécessite, pour un cas particulier, la reconstitution de la composition du fluide lors de la charge du réservoir et dépend donc des modèles de craquage des kérogènes (cinétique compositionnelle). Il n'existe pas de consensus aujourd'hui sur l'obtention de ces informations et la prédiction reste difficile dans le détail (nature et surtout abondance des composés). La maturation artificielle de roches mères peut être un moyen de contraindre ces données d'entrée.

Il a été expliqué en introduction que l'approche cinétique employée ici consistait à classer les réactifs selon leur rôle cinétique et non pas selon leur structure chimique. Les résultats présentés dans cette thèse et les études menées par *Burklé-Vitzthum* (2001), *Burklé-Vitzthum* et al. (2003, 2004) ainsi que par *Bounaceur* (2001) et *Bounaceur et al.* (2002), *Dominé et al.* (2002) permettent aujourd'hui de décrire l'effet cinétique d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques sur la stabilité thermique des alcanes. On distinguera ainsi :

- **les composés aromatiques n'ayant pas d'effet cinétique.** Il s'agit des aromatiques non substitués tel que le benzène, le naphthalène, le phénanthrène par exemple.
- **Les composés aromatiques ayant un effet inhibiteur :**
Cet effet apparaît dès la présence d'un substituant méthyle (toluène, méthylnaphtalène, méthylphénanthrène). La comparaison des effets inhibiteurs du toluène et du mésitylène (voir §5.2.4.) suggère que l'augmentation du nombre de substituants méthyles sur les cycles modifie peu l'action inhibitrice. Tant que la

longueur de chaîne du substituant est inférieure à 4 atomes de carbone, le comportement cinétique est proche de celui du toluène.

Lorsque la longueur de chaîne du substituant alkyle est supérieure à 4, *Burklé et al.* (2003) ont démontré que le mode d'action de l'inhibiteur change. En effet, aux conditions de réservoir, la réaction moléculaire rétroène (du substituant alkyl sur le cycle aromatique) est une réaction prédominante. Le rôle cinétique de ce type de composés peut être représenté par celui du décylbenzène.

Les composés aromatiques avec un cycle naphténiqe correspondent à un troisième mode d'action cinétique qui peut-être décrit par le mécanisme d'inhibition de la tétraline (*Burklé, 2001; Bounaceur et al., 2002; Burklé-Vitzthum et al., 2004*).

L'effet de l'action d'un mélange complexe d'aromatiques sur le craquage d'alcane peut donc être décrit par un mélange de ces différentes familles cinétiques. Selon le degré d'information exigé, il est possible d'écrire un mécanisme exhaustif pour tous les composés rencontrés dans un mélange naturel d'hydrocarbures. Ceci représente une quantité importante de travail. Il est plus pratique de regrouper les constituants dans ces quatre familles cinétiques et de simuler un mélange synthétique représentatif de l'action cinétique du mélange complexe.

Il est cependant important de considérer les interactions possibles entre les modes de fonctionnement de chacune de ces classes cinétiques. Par exemple, le benzène n'a pas de rôle cinétique sur la décomposition de l'octane si l'on considère les mécanismes primaires. Toutefois, toute addition d'un radical alkyle sur le cycle conduit à la formation d'un alkyl aromatique qui jouera le rôle d'inhibiteur. De même, la réaction rétroène qui contrôle la décomposition des alkylaromatiques à chaîne longue conduit à la formation de toluène. Ce dernier, par addition sur des alcènes conduit à la formation d'alkylaromatiques à chaînes longues...

Ceci démontre que l'estimation des effets cinétiques d'un mélange d'hydrocarbures aromatiques sur la décomposition des alcanes nécessite bien de considérer les interactions entre tous les composés, mais peut être rationalisé sur la base du comportement des familles cinétiques. Ainsi, pour les aromatiques, le rôle

cinétique des radicaux stabilisés par résonance forme la base du raisonnement qui permet de décrire l'action inhibitrice.

Une conséquence importante de ces études est que la fraction aromatique des pétroles participe à l'inhibition du craquage des alcanes. Or la composition des fluides pétroliers très matures est pauvre en hydrocarbures aromatiques. Deux hypothèses peuvent être considérées :

- Les hydrocarbures aromatiques se décomposent plus vite que les alcanes. Nos simulations sur la décomposition des composés purs et en mélange (cas de l'octane et du toluène par exemple - Figures 6.3, 6.6 et 6.10) démontrent que cela n'est pas le cas.
- Il faut soustraire les hydrocarbures aromatiques au fluide pétrolier par un autre moyen : la formation de pyrobitume par exemple, qui est effectivement observée dans les réservoirs. La formation de ce dernier n'est pas considérée dans nos modèles, car il n'est pas observé dans nos expériences aux degrés d'avancement étudiés. La formation du pyrobitume serait donc une voie privilégiée de soustraction des aromatiques au fluide hydrocarboné, ce qui aurait pour conséquence de diminuer la stabilité thermique du mélange pétrolier. Intégrer ses effets nécessiterait une étude cinétique spécifique à des degrés d'avancement plus importants.

La figure 6.3 présente la simulation de décomposition de l'octane à des températures de 200 et 150°C. La demi-vie de l'octane est considérablement différente entre ces deux températures : 7 millions d'années à 200°C et 5000 millions d'années à 150°C. Cette stabilité thermique est encore augmentée en présence des aromatiques qui agissent comme inhibiteurs. Ceci implique que les mélanges d'hydrocarbures situés dans des réservoirs à $T < 150^\circ\text{C}$ seraient stables à l'échelle de l'histoire de la Terre. Par ailleurs, la conversion de ces hydrocarbures en gaz nécessiterait forcément des températures plus élevées proches de 200°C. Ceci impliquerait que les gaz en réservoirs proviendraient principalement des roches mères et non du craquage secondaire des huiles.

La réalité de ces conclusions nécessitera une confrontation avec les données de terrain. En effet, leur infirmation nécessiterait de considérer :

- l'existence d'accélérateurs dans les réservoirs naturels dont nous connaissons le principe d'action mais que nous n'avons pas encore étudiés (composés soufrés non aromatiques, asphaltènes et résines par exemple),
- l'existence de mécanismes chimiques alternatifs aux nôtres, dont la catalyse par les métaux de transition (*Mango et al.*, 1994 ; *Mango*, 1996, 1997 par exemple), le rôle des réactions d'oxydo-réduction (impliquant l'eau, les espèces minérales porteuses du fer et le soufre – *Seewald*, 1994 ; *Seewald et al.*, 1998, 2000 ; *Seewald*, 2003),
- le rôle des transferts de masse entre réactifs dans les réservoirs (notamment dans le cas des interfaces eau-huile, de la solubilité de l'eau dans l'huile, de la disponibilité des surfaces d'échange entre les phases huile, eau et les minéraux, etc...).

Il restera donc dans le futur la nécessité de confronter nos simulations à celles des autres alternatives pour estimer les proportions dans lesquelles la prédominance des différents mécanismes de décomposition des hydrocarbures doivent être contraints, afin de décrire de façon réaliste la cinétique de décomposition des pétroles dans les réservoirs profonds.

CONCLUSION

Le but de ce travail était d'obtenir une meilleure compréhension des réactions impliquées dans le craquage thermique des huiles en bassins sédimentaires et d'étudier leur cinétique en fonction de la température et de la pression. Pour résoudre ces différents problèmes, nous avons développé une méthodologie combinant expérimentation et modélisation cinétique basée sur les mécanismes chimiques radicalaires. L'expérimentation s'appuie sur la pyrolyse de composés, étudiés seuls, puis en mélange. Les hydrocarbures constitutifs de ce mélange, dit "synthétique", sont choisis de manière à représenter les différentes familles réactives constitutives d'un pétrole. L'approche cinétique implique l'écriture explicite des réactions radicalaires et leur formulation sous forme de mécanisme réactionnel pour les composés purs et leurs mélanges. Une fois validé par comparaison avec les résultats d'expériences, le modèle est utilisé pour comprendre l'influence des différents paramètres (température, pression...) et pour l'extrapolation non empirique du comportement des mélanges d'hydrocarbures aux conditions de gisements profonds.

Le premier système réactif étudié a été le *n*-octane, choisi pour représenter la famille des alcanes, généralement majoritaire dans les pétroles. De nombreuses pyrolyses ont été effectuées entre 330°C et 450°C, pour des pressions allant de 10 bar à 700 bar et des temps de séjour variant de 1 h à 1 mois. Le mécanisme développé et validé par ces différentes expériences a permis de déterminer les caractéristiques cinétiques de la pyrolyse de l'octane et des alcanes en général, dans les conditions de gisement et de préciser l'influence de la température et de la pression sur la distribution des produits de la pyrolyse ainsi que sur la conversion.

L'étude de la pyrolyse du toluène pur à haute pression a montré l'importance des réactions d'amorçage bimoléculaire.

La suite de ce travail traitait l'effet cinétique des méthylaromatiques sur le craquage thermique du *n*-octane, à travers l'étude du toluène. Des études théoriques antérieures semblaient indiquer un fort comportement inhibiteur de ces composés aromatiques, présents en quantité notables dans les huiles, sur le craquage des alcanes à haute pression (plusieurs centaines de bar). De plus, à basse pression (quelques mbar), il est bien connu que le toluène inhibait fortement la pyrolyse de ces mêmes alcanes. Nous avons cherché à vérifier ce comportement inhibiteur à haute pression en réalisant des pyrolyses pour des pressions proches de celles des gisements, entre 100 et 700 bar, et des températures entre 330°C et 450°C. Contre toute attente, le toluène ne présente pas d'effet inhibiteur dans ces conditions. Le système *n*-octane/toluène a été modélisé par couplage des mécanismes de chacun des composés purs et après prise en compte des réactions d'addition sur les alcènes des radicaux stabilisés par résonance, l'accord global entre le modèle et l'expérience est bon. Ce modèle a permis ensuite de préciser le mode de fonctionnement de l'inhibition et notamment de comprendre l'influence de la pression et de la température.

Le para-xylène, le mésitylène et le 1-méthylnaphtalène ont été ensuite pyrolysés en mélange avec le *n*-octane. Ces trois composés montrent un comportement très semblable à celui de toluène et donc un mode d'action identique.

Le mécanisme cinétique du système octane-toluène a enfin été extrapolé aux conditions de réservoir ($T = 150$ à 250°C ; $P = 100$ à 1000 bar). La chute de la température de 350°C à 200°C a pour conséquence d'augmenter significativement le facteur d'inhibition du toluène. L'effet inhibiteur du toluène quasi absent à 350°C , 700 bar devient ainsi significatif à 200°C 700 bar. Cette constatation démontre l'intérêt de notre méthodologie (construction d'un mécanisme cinétique explicite) pour déjouer les conclusions qui découleraient d'une extrapolation directe des conditions expérimentales aux conditions de réservoir. Ainsi, contrairement aux conditions de laboratoire, le toluène a bien un fort effet inhibiteur sur la décomposition thermique des alcanes en conditions de gisement. L'augmentation de la pression de 10 à 1000 bar augmente légèrement le facteur d'inhibition du toluène à 200°C . Cela va donc dans le sens d'une stabilisation accrue du pétrole avec la pression croissante. Cet effet est

cependant moins important que l'augmentation de la proportion de toluène dans le mélange. La composition du mélange joue ainsi un rôle majeur dans la stabilité du fluide pétrolier. Les variations des proportions octane/toluène, de la température et de la pression sur la stabilité du mélange ont ainsi été évaluées séparément.

En conclusion ce travail permet de faire ressortir les faits marquants lors de la décomposition des alcanes et des méthylaromatiques purs et en mélange.

Les expériences de pyrolyse du *n*-octane ont précisé le rôle de la pression et de la température sur la conversion de ce composé et sur la distribution des produits de la pyrolyse, ceci depuis des conditions de basse pression (de l'ordre de quelques mbar) jusqu'aux conditions de gisement (haute pression). Ces conclusions peuvent se généraliser à l'ensemble des alcanes, moyennant quelques ajustements.

La comparaison des pyrolyses de l'octane et du toluène purs a démontré la plus grande stabilité thermique de ce dernier.

Cette étude a permis également de comprendre et de modéliser l'influence des composés du type méthyl-aromatique, en particulier celle du toluène, sur la pyrolyse des alcanes. Le comportement très différent du toluène suivant les conditions de température et de pression montre l'importance de notre approche de modélisation cinétique détaillée. Si nous nous étions contentés d'extrapoler (à haute pression) nos observations expérimentales à "haute température" (350°C-450°C) aux températures de gisement ($T < 200^\circ\text{C}$), nos résultats auraient été totalement erronés.

A travers la pyrolyse du binaire *n*-C₈/toluène, l'importance des effets de mélange, négligée par certains auteurs, a été démontrée. On ne peut prévoir le comportement cinétique d'un mélange par la simple prise en compte de ses constituants purs.

Il s'agit ensuite d'insister sur la prévalence des réactions bimoléculaires à haute pression et ce dans l'ensemble des pyrolyses des corps purs et des mélanges. Dans les études de cinétique classique se déroulant généralement dans

la gamme des basses pressions, de l'ordre de quelques mbar, ces réactions sont défavorisées en comparaison des réactions monomoléculaires.

Ce changement dans les mécanismes réactionnels a des conséquences non négligeables sur le fonctionnement de l'inhibition. Ceci nous a conduit à reconsidérer et compléter le modèle d'inhibition en " μH , YH" par la prise en compte de l'addition des radicaux stabilisés par résonance sur les alcènes. Le rôle des alcènes dans les différents mécanismes s'avère ainsi primordial à haute pression, bien que ces produits soient présents en très faible quantité dans nos résultats et absents dans les pétroles. Ils interviennent comme intermédiaires réactionnels et sont donc en très faibles concentrations.

Une analyse détaillée a permis de comprendre les effets de la température et de la pression sur le fonctionnement de l'inhibition.

Ainsi l'étude du comportement du système binaire entre 350 et 200°C pour des pressions de 0,01 bar à 700 bar et la compréhension du fonctionnement de l'inhibition nous a permis l'extrapolation aux conditions de gisement ($T=200^\circ\text{C}$, $P=700$ bar). Il s'avère que dans ces conditions la présence des alkylaromatiques augmente sensiblement la stabilité des alcanes. Une variation de pression de 100 à 1500 bar à 200°C affecte la conversion de l'octane de 20% au maximum. Cependant, la stabilité thermique de mélanges d'aromatiques et d'alcanes est surtout conditionnée par la température et la composition du fluide.

En perspective de ce travail, il serait intéressant de développer un système de pyrolyse permettant des prélèvements en continu au sein d'un mélange réactionnel maintenu sous haute pression. Travailler comme nous l'avons fait, c'est-à-dire réaliser une expérience pour chaque temps de séjour, peut expliquer la dispersion de certains de nos points expérimentaux, écueil qu'un dispositif en continu permettrait d'éviter.

L'ensemble de notre démarche démontre l'importance de comprendre les mécanismes de co-réactions entre hydrocarbures. Dans ce contexte, nous avons étudié les effets du toluène sur la pyrolyse des alcanes. Les travaux antérieurs

ont traité d'autres familles cinétiques. Cependant, chaque famille a été étudiée à part. Dans une prochaine étape, il sera nécessaire d'étudier les effets conjugués des différentes familles cinétiques aromatiques sur la pyrolyse des alcanes. En effet, l'intensité et surtout la durée de l'inhibition en conditions de réservoir dépendent du mélange complexe d'hydrocarbures aromatiques. Par exemple la famille cinétique du benzène (absence d'inhibition) peut contribuer, en mélange, à la formation de toluène. Un mélange ternaire benzène-toluène-alcane pourrait donc se comporter différemment d'un mélange toluène–alcane si l'on considère des conditions de réservoir.

Il serait intéressant de pouvoir évaluer la fraction d'aromatiques qui disparaît par transformation en pyrobitume. Ceci nécessiterait d'étudier la pyrolyse de mélanges d'aromatiques, de méthylaromatiques et d'alcanes à suffisamment forte conversion.

Nos travaux antérieurs ont aussi permis de décrire et de modéliser l'action des accélérateurs sur la décomposition thermique des hydrocarbures. Un des résultats majeurs était notamment de permettre l'étude expérimentale de la décomposition thermique d'un fluide hydrocarboné aux températures de réservoir ($T=150^{\circ}\text{C}$). Outre la possibilité de contraindre la sélectivité chimique de nos modèles avec cette nouvelle technique expérimentale, il y a lieu de chercher dans les fluides naturels quelles espèces chimiques pourraient jouer le rôle d'accélérateurs. Nous proposons ainsi d'étudier le rôle de la présence des asphaltènes sur la décomposition des pétroles à travers deux types de structures hydrocarbonées susceptibles de jouer le rôle d'inducteurs : les composés soufrés et les composés organo-métalliques.

BIBLIOGRAPHIE

Al Darouich T. (2005). Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute Safaniya (Moyen Orient) : étude expérimentale, schéma cinétique par classes moléculaires et implications géochimiques, mémoire de thèse, Paris VI.

Ashkan S. A. M. (1998). Géochimie Organique des roches mères et des huiles du bassin de Zagros (IRAN), mémoire de thèse, Nancy I.

Auzanneau M. et Serina G. (2005). Pétrole - La panne sèche. *Le Monde* 2, **85**, 16-22.

Badger G. M. et Spotswood T. M. (1960). The Formation of Aromatic Hydrocarbons at High Temperatures. Part IX. The Pyrolysis of Toluene. *J. Chem. Soc.*, 4420.

Baronnet F. (1970). La pyrolyse du neopentane, son inhibition et son auto-inhibition. Nancy, Faculté des Sciences.

Baronnet F., Dzierzynski M., Côme G. M., Martin R. et Niclause M. (1971). The pyrolysis of neopentane at small extents of reaction. *International Journal of Chemical Kinetics*, **3**, 197-213.

Baronnet F. et Niclause M. (1986). Industrial problems and basic research in pyrolysis and oxidation reactions. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 9-19.

Barton D. B. et Stein S. E. (1980). Pyrolysis of Alkyl Benzenes. Relative Stabilities of Methyl-Substituted Benzyl Radicals. *J. Phys. Chem.*, **84**, 2141-2145.

Baulch D. L., Cobos C. J., Cox R. A., Frank P., Hayman G., Just Th., Kerr J. A., Murrells T., Pilling M. J., Troe J., Walker R. W. et Warnatz J. (1994). Evaluated kinetic data for combustion modelling. Supplement I. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **23**, 847.

Behar F., Kressmann S., Rudkiewics J. L. et Vandenbroucke M. (1992). Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. *Organic Geochemistry*, **19**, 173-189.

Behar F., Ungerer P., Audibert A. et Villaba M. (1988). Experimental study and kinetic modelling of crude oil pyrolysis in relation to thermal recovery processes. 4th International Conference on Heavy Crude Oils and Tar Sands. Edmonton, Canada, 747-759.

Behar F., Ungerer P., Kressmann S. et Rudkiewics J. L. (1991). Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins : experimental simulation in a confined system and kinetic modelling. *Revue de l'Institut Français du pétrole*, **46**.

Behar F. et Vandenbroucke M. (1986). Chemical modeling of the structure of kerogens and asphaltenes as a function of their origin and evolution stage. *Revue - Institut Français du pétrole*, **41**, 173-188.

Behar F. et Vandenbroucke M. (1996). Experimental determination of rate constants of the n-C₂₅ thermal cracking at 120, 140, and 800 bar : Implication for high-pressure/high-temperature prospects. *Energy & Fuels*, **10**, 932-940.

Benkhedda Z., Landais P., Kister J., Dereppe J.-M. et Monthieux M. (1992). Spectroscopic analysis of aromatic hydrocarbons extracted from naturally and artificially matured coal. *Energy & Fuels*, **6**, 166-172.

Benson S. W. (1965). Bond Energies. *Journal of Chemical Education*, **42**, 502-518.

Benson S. W. (1976). Thermochemical Kinetics. *John Wiley & Sons*.

Benson S. W. (1980). *Int. J. Chem. Kin.*, **12**, 755.

Benson S. W. et R. H. G. (1967). The Mechanism of the High-Temperature Reactions. *The Journal of Physical Chemistry*, **71**, 4404.

Benson S. W. et Shaw R. (1967). Kinetics and Mechanism of Hydrogenolyses. The Addition of Hydrogen Atoms to Propylene, Toluene, and Xylene. *The Journal of Chemical Physics*, **47**, 4052-4055.

Benson S. W. et Shaw R. (1967). Kinetics and Mechanism of the Pyrolysis of 1,3-Cyclohexadiene. A Thermal Source of Cyclohexadienyl Radicals and Hydrogen Atoms. The Addition of Hydrogen Atoms to Benzene and Toluene. *Journal of the American Chemical Society*, **89**, 5351-5354.

Bernshtein V. et Oref I. (2006). Energy Transfer between Polyatomic Molecules. 3. Energy Transfer Quantities and Probability Density Functions in Self-Collisions of Benzene, Toluene, p-Xylene and Azulene. **110**, 8477-8487.

Billmers R., Griffith L. L. et Stein S. E. (1986). Hydrogen Transfer between Anthracene Structures. *J. Phys. Chem.*, **90**, 517-523.

Blades H., Blades A. T. et Steacie E. W. R. (1954). The kinetics of the pyrolysis of toluene. *Can. J. Chem.*, **32**, 298-311.

Bloch-Michel V. (1995). Kingas. Nancy.

Bodenstein M. et Lutkemeyer H. (1924). *Zeitsch. F. Physik. Chem.*, **114**, 208.

Bostick N. H. (1973). Time as a factor in the thermal metamorphism of phytoclasts (coaly particles). 7ème Cong. Internat. Strat. Geol. Carbonifère, Urbana.

Bounaceur R. (2001). Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements. Mémoire de thèse. Nancy, INPL.

Bounaceur R., Da Costa I., Fournet R., Billaud F. et Battin-Leclerc F. (2005). Experimental and modeling study of the oxidation of toluene. *International Journal of Chemical Kinetics*, **37**, 25-49.

Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P.-M. et Dominé F. (2000). Mechanistic modeling of the thermal cracking of tetralin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **39**, 4152-4165.

Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P. M., Domine F., Brevart O., Dessort D. et Pradier B. (2002). Inhibiting effect of tetralin on the pyrolytic decomposition of hexadecane. Comparison with toluene. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **41**, 4689-4701.

Bounaceur R., Warth V., Glaude P. A., Battin-Leclerc F., Scacchi G., Côme G.-M., Faravelli T. et Ranzi E. (1996). Chemical lumping of mechanisms generated by computer. Application to the modelling of normal butane oxidation. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, **93**, 1472-1491.

Bounaceur R., Warth V., Marquaire P.-M., Scacchi G., Dominé F., Dessort D., Pradier B. et Brevart O. (2002). Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **64**, 103-122.

Braun R. L. et Burnham A. K. (1990). Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion. *Energy & Fuels*, **4**, 132-146.

Brigaud F. (1998). HP-PT petroleum system prediction from basin to prospect scale. Brussels, Commission of the European Community.

Bril K., Goldfinger P., Letort M., Mattys H. et Niclause M. (1950). Relations entre le mécanisme et l'ordre d'une pyrolyse. *Bulletin de la Société Chimique Belge*, **59**, 263-294.

Brioukov M. G., Park I. et Lin M. C. (1999). Kinetics Modeling of Benzene Decomposition Near 1000 K : The Effects of Toluene Impurity. *International Journal of chemical kinetics*, **31**, 577-582.

Brooks C. T., Cummins C. P. R. et Peacock S. J. (1971). Pyrolysis of toluene using a static system. *Transactions of the Faraday Society*, **67**, 3265-3274.

Burklé-Vitzthum V. (2001). Etude expérimentale et modélisation cinétique de la pyrolyse d'hydrocarbures présents dans les pétroles. Extrapolation aux conditions géologiques. Mémoire de thèse, Nancy, INPL.

Burklé-Vitzthum V., Michels R., Bounaceur R., Marquaire P.-M. et Scacchi G. (2005). Experimental study and modeling of the role of hydronaphthalenics on the thermal stability of hydrocarbons under laboratory and geological conditions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **44**, 8972-8987.

Burklé-Vitzthum V., Michels R., Scacchi G. et Marquaire P.-M. (2003). Mechanistic Modeling of the Thermal Cracking of Decylbenzene. Application to the Prediction of Its Thermal Stability at Geological Temperatures. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **42**, 5791-5808.

Burklé-Vitzthum V., Michels R., Scacchi G., Marquaire P.-M., Dessort D., Pradier B. et Brevart O. (2004). Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions. *Organic Geochemistry*, **35**, 3-31.

Burnham A. K. et Braun R. L. (1990). Development of a detailed model of petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks. *Organic Geochemistry*, **16**, 27-39.

Colket M. B. et Seery D. J. (1994). Reaction mechanisms for toluene pyrolysis. *J. Proc. Comb. Inst.*, **25**, 883-891.

Dimitriu R. et Cuiban F. (2002). Thermal reactions of aromatic hydrocarbons in the pyrolysis of ethane and propane. ARKIVOC.

Dominé F. (1989). Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures. 1. Experimental study. *Energy and Fuels*, **3**, 89-96.

Dominé F. (1991). High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1- phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter? *Organic Geochemistry*, **17**, 619-634.

Dominé F., Bounaceur R., Scacchi G., Marquaire P.-M., Dessort D., Pradier B. et Brevart O. (2002). Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model. *Organic Geochemistry*, **33**, 1487-1499.

Dominé F., Dessort D. et Brevart O. (1998). Towards a new method of geochemical kinetic modelling : implications for the stability of crude oils. *Organic Geochemistry*, **28**, 597-612.

Dominé F. et Enguehard F. (1992). Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures - 3. Application to geochemical modeling. *Organic Geochemistry*, **18**, 41-49.

Dominé F., Marquaire P.-M., Muller C. et Come G.-M. (1990). Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures. 2. Computer modeling. *Energy and Fuels*, **4**, 2-10.

Doze F. et Guiochon G. (1968). Etude théorique et expérimentale de la cinétique de décomposition thermique du *n*-hexadécane, de son mécanisme et de la composition du mélange des produits obtenus *J. Chim. Phys.*, **65**, 395-409.

Durand B. et Espitalié J. (1972). Formation and evolution of C1 and C15 hydrocarbons and permanent gases in the Toarcien clays of the Paris Basin *Advances in Organic Geochemistry 1971*. Oxford, Pergamon Press, 455-468.

Durand B., Marchand A., Amiell J. et Combaz A. (1975). Etude de kérogènes par résonance paramagnétique électronique. *Advances in Organic Geochemistry*, 753-779.

Ellis C., Scott M. S. et Walker R. W. (2003). Addition of toluene and ethylbenzene to mixtures of H₂ and O₂ at 772 K : Part 2 : formation of products and determination of kinetic data for H + additive and for other elementary reactions involved. *Combustion and Flame*, **132**, 291-304.

Engel J., Combes A., Letort M. et Niclaude M. (1957). Etude expérimentale de l'influence accélératrice de traces d'oxygène sur la pyrolyse en phase gazeuse de quelques hydrocarbures saturés. *Revue de l'IFP*, **XII**, 627-644.

Enguehard F., Kressmann S. et Dominé F. (1990). Kinetics of dibutylether pyrolysis at high pressure: experimental study. *Organic Geochemistry*, **16**, 155-160.

Errede L. A. et Cassidy J. P. (1960). The Chemistry of Xylylenes. V. The Formation of Anthracenes via Fast Flow Pyrolysis of Toluenes and Related Compounds. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3653.

Fabuss B. M., Smith J. O. et Satterfield C. N. (1964). Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons. *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, **3**, 156-201.

Fahr A. et Stein S. E. (1988). Gas-Phase Reactions of Phenyl Radicals with Aromatic Molecules. *J. Phys. Chem.*, **92**, 4951-4955.

Faure P., Schlepp L., Mansuy-Huault L., Elie M., Jardé E. et Pelletier M. (2006). Aromatization of organic matter induced by the presence of clays during flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PyGC-MS) : A major analytical artifact. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **75**, 1-10.

Ford T. J. (1986). Liquid-Phase Thermal Decomposition of Hexadecane: Reaction Mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 240-243.

Goldfinger P., Letort M. et Niclaude M. (1947-1948). Volume commémoratif Victor Henri : Contribution à l'étude de la structure moléculaire. Desoer, Liège, 283.

- Gonikberg M. G., Gavrilova A. E. et Kazanskii B. A.** (1953). *Dokl. Akad. Nauk.*, **89**.
- Gridelet E., Lorquet A. J., Loch R., Lorquet J. C. et Leyh B.** (2006). Hydrogen Atom Loss from the Benzene Cation. Why Is the Kinetic Energy Release so Large? **110**, 8519-8527.
- Hamann S. D.** (1957). The chemical effects of Pressure. *Transactions of the Faraday Society*, **54**, 507-511.
- Hautevelle Y.** (2005). Géochimie organique des séries argilo-carbonatées du Callovo-Oxfordien de l'Est du bassin de Paris et d'Angleterre. Variabilités et implications paléoenvironnementales. Mémoire de thèse, Nancy, UHP Nancy 1.
- Heckmann E., Hippler H. et Troe J.** (1996). *Proc Combust inst*, **26**, 543-550.
- Hein F. et Mesée H. I.** (1938). *Naturwiss*, **26**, 710.
- Herbinet O.** (2006). Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane. Mémoire de thèse, Nancy, INPL.
- Hesp W. R. et Rigby D.** (1973). Geochemical alteration of hydrocarbons in presence of water. *Erdoel Kohle -Erdgas -Petrochem*, **26**, 70-76.
- Hill R. J., Tang Y., Kaplan I. R. et Jenden P. D.** (1996). The Influence of Pressure on the Thermal Cracking of Oil. *Energy & Fuels*, **10**, 873-882.
- Hippler H., Reighs C. et Troe J.** (1990). Elementary Steps in the Pyrolysis of Toluene and Benzyl Radicals. *Zeitsch. F. Physik. Chem.*
- Hou K. C. et Palmer H. B.** (1965). The Kinetics of Thermal Decomposition of Benzene in a Flow System. *J. Phys. Chem.*, **69**, 863-868.
- Hryckowian E., Dutcher R. R. et Dachille F.** (1967). Experimental studies of anthracite coals at high pressures and temperatures. *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, **62**, 517-539.
- Huc A.-Y.** (2003). Le pétrole des profondeurs océaniques. *Pour la Science*, **307**, 44-52.
- Hunt J. M.** (1996). Petroleum Geochemistry and Geology. 743.
- Hurd C. D. et Macon A. R.** (1962). Pyrolytic Formation of Arenes. IV. Pyrolysis of Benzene, Toluene, and Radioactive Toluene. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **84**, 4524.
- Isaacs N. S.** (1981). Liquid Phase High Pressure Chemistry.

- Jackson K. J., Burnham A. K., Braun R. L. et Knauss K. G.** (1995). Temperature and pressure dependance of n-hexadecane cracking. *Organic Geochemistry*, **23**, 941-953.
- Jancovici J.-M.** (2006). from <http://www.manicore.com>.
- Jaubert J.-N. et Mutelet F.** (2004). VLE predictions with the Peng-Robinson equation of state and temperature dependant kij calculated through a group contribution method. *Fluid Phase Equilibria*, **224**, 285-304.
- Johns W. D. et Ulkus R.** (1993). Clay mineral activators and hydrocarbon generation during experimental kerogen pyrolysis. *Geologica Carpathica - Clays*, **1**, 3-10.
- Jones E. G., Balster L. M. et Balster W. J.** (1999). Effect of Pressure on Supercritical Pyrolysis of n-paraffins. *Preprints - American chemical Society. Division of petroleum chemistry*, **44**, 394-397.
- Jost I. W. et Muffling L. V.** (1941). Zeitschrift fur Elektrochemie und Angewandte Physikalische Chemie, **47**, 766.
- Kee R. J., Rupley F. M. et Miller J. A.** (1989). Chemkin II : a Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, Sandia National Laboratories.
- Khorasheh F. et Gray M. R.** (1993). High-Pressure Thermal Cracking of n-Hexadecane in Aromatic Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1864-1876.
- Klemm R. F. et Bernestein R. B.** (1960). Kinetics of Methyl Iodide with Toluene. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5987-5990.
- Konimar R. J., Krech M. J. et Price S. J. W.** (1978). Pyrolysis of bromobenzene by toluene carrier technique and determination of D(C₆H₅-Br). *Can. J. Chem.*, **56**, 1589-1592.
- Kressmann S.** (1991). Craquage thermique de mélanges d'hydrocarbures à haute pression : Etude cinétique expérimentale et modélisation numérique, implications pour la géochimie pétrolière. Mémoire de thèse, Paris, Université Pierre et Marie Curie.
- Kuo L. C. et Michael G. E.** (1994). A multicomponent oil-cracking model for modelling preservation and composition of reservoired oil. *Organic Geochemistry*, **21**, 911-925.
- Lalonde A. C. et Price S. J. W.** (1971). Determination of the Bond Dissociation Energy D(C₂H₅Hg-C₂H₅) by the Toluene Carrier Method. *Canadian Journal of Chemistry*. **49**, 3367-3374.
- Landais P., Michels R. et Poty B.** (1989). Pyrolysis of organic matter in cold-seal pressure autoclaves. Experimental approach and applications. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **16**, 103-115.

- Leininger J.-P., Lorant F., Minot C. et Behar F.** (2006). Mechanisms of 1-Methylnaphthalene Pyrolysis in a Batch Reactor. *Energy & Fuels*.
- Lewis I. C.** (1980). Thermal polymerization of aromatic hydrocarbons. *Carbon*, **18**, 191-196.
- Livingston R. et Zeldes H.** (1981). Apparatus to study the electron spin resonance of fluids under high pressure flowing at high temperature. *Rev. Sci. Instrum.*, **52**, 1352-1357.
- Livingston R. et Zeldes H.** (1983). Electron Spin Resonance of Transient Radicals during Pyrolysis and Photolysis. Benzyl Ether. *J. Phys. Chem.*, **87**, 1086-1090.
- Louw R. et Lucas H. J.** (1973). Vapour phase chemistry of arenes. I Thermolysis of benzene and derivatives ; the effect of additives. Evidence for free radical chain processes. *Recueil travaux chimiques Pays-Bas*, **92**, 55-71.
- Mango F. D.** (1996). Transition metal catalysis in the generation of natural gas. *Organic Geochemistry*, **10/11**, 977-984.
- Mango F. D.** (1997). The catalytic decomposition of petroleum into natural gas. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **61**, 5347-5350.
- Mango F. D., Hightower J. W. et James A. T.** (1994). Role of transition metal catalysis in the formation of natural gas. *Nature*, **368**, 536-538.
- Manion J. A. et Louw R.** (1990). Rates and Mechanisms of Gas-Phase Desubstitution of Hexadeuteriobenzene and Benzene Derivatives C₆H₅X, X = CH₃, CF₃, OH, Cl, and F, by H Atoms between 898 and 1039 K. *J. Phys. Chem.*, **94**, 4127-4134.
- Mansuy L.** (1995). Rôle du milieu réactionnel au cours de la maturation artificielle de la matière organique. Application au prélèvement des effluents en cours de pyrolyse. Nancy, INPL.
- Marchand A. et Connard J.** (1980). Electron paramagnetic resonance in kerogen studies. Kerogen, Editions Technip ; 243-270.
- Marinov N. M., Pitz W. J., Westbrook C. K., Castaldi M. J. et Senkan S. M.** (1996). Modeling of Aromatic and Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Formation in Premixed Methane and Ethane Flames. *Cornbust. Sci. and Tech.*, **116-117**, 211-287.
- Mark C., Hollingsworth C. S. et Sicilio F.** (1966). The Vapor Phase Reaction of Methyl Radicals with Toluene at 100-300°C. *The Journal of Physical Chemistry*, **70**, 877.

Marschner R. F. (1936). Thermal decomposition of n-Octane. *Industrial & Engineering Chemistry*, **28**, 554-562.

Marsh H., Dachille F., Melvin J. et Walker P. L. (1971). The carbonisation of anthracene and biphenyl under pressures of 300 MNm⁻² (3 kbar). *Carbon*, **9**, 159-177.

Martin R., Dzierzynski M. et Niclause M. (1964). La décomposition thermique du propane. II- Etude expérimentale de la pyrolyse du propane en présence de traces d'oxygène. *J. Chem. Phys.*, **55**, 790.

Mciver R. D. (1967). Composition of kerogen - clue to its role in the origin of petroleum. 7th World Pet. Cong.

Mcmillen Donald F., Ripudanam M., Sou-Jen C., Ogier Walter C., Esther N. S. et Fleming Ronald H. (1987). Mechanisms of hydrogen transfer and bond scission of strongly bonded coal structures in donor-solvents systems. *Fuel*, **66**.

Mcneil R. et Bement W. O. (1996). Thermal stability of hydrocarbons : laboratory criteria and field examples. *Energy & Fuels*, **10**, 60-67.

Monthioux M. (1986). Maturations naturelles et artificielles d'une série de charbons homogènes. Mémoire de thèse, Orléans, Université d'Orléans.

Monthioux M. (1988). Expected mechanisms in nature and in confined-system pyrolysis. *Fuel*, **67**, 843-847.

Monthioux M. et Landais P. (1987). Evidence of free but trapped hydrocarbons in coal. *Fluel*, **66**, 1703-1708.

Monthioux M. et Landais P. (1988). Natural and artificial maturation of coal series : Infrared spectrometry study. *Energy & Fuels*, **2**, 794-801.

Monthioux M. et Landais P. (1989). Natural and artificial maturation of coal : hopanoid stereochemistry. *Chemical Geology*, **75**, 209-226.

Monthioux M., Landais P. et Monin J.-C. (1985). Comparison between natural and artificial series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Organic Geochemistry*, **8**, 275-292.

Muller C., Michel V., Scacchi G. et Côme G. M. (1995). THERGAS : a computer program for the evaluation of thermodynamical data of molecules and free radicals in the gas phase. *Journal de Chimie Physique*, **92**, 1154-1178.

Nguyen-Trung C., Pichavant M. et Weisbrod A. (1980). Contribution à l'étude expérimentale du système Mg-SiO₂-HCl-H₂O. Facteurs contrôlant les minéralisations sulfurés de Nickel. BRGM.

Niclause M., Martin R., Baronnet F. et Scacchi G. (1978). Etude théorique d'un mécanisme d'accélération ou d'inhibition de réactions en chaînes de décomposition. *Revue de l'Institut Français du pétrole*, **XXI**, 1724-1760.

Niclause M., Martin R., Combes A. et Dzierzynski M. (1965). La pyrolyse du propane et de l'isopentane : influence des traces d'oxygène et effets de paroi. *Can. J. Chem.*, **43**, 1120.

Nicovich J. M. et Ravishankara A. R. (1984). Reaction of Hydrogen Atom with Benzene : Kinetics and Mechanism. *J. Phys. Chem.*, **88**, 2534-2541.

Nist N. I. O. S. A. T. (1998). Chemical Kinetics database. Compilation of chemical kinetic data for combustion chemistry. Data abstracted and edited by Westley F., Herron J.T, Hampton R.F. and Mallard W.G. Gaithersburg, Maryland 20899-US.

Oehlschlaeger M. A., Davidson D. F. et Hanson R. K. (2006). High-Temperature Thermal Decomposition of Benzyl Radicals. **110**: 6649-6653.

Pamidimukkala K. M., Kern R. D., Patel M. R., Wei H. C. et Kiefer J. H. (1987). High-Temperature Pyrolysis of Toluene. *J. Phys. Chem.*, **91**, 2148-2154.

Paputa M. C. et Price S. J. W. (1979). Pyrolysis of triethylgallium by the toluene carrier technique. *Canadian Journal of chemistry*. **57**: 3178-3181.

Park J., Wang L. M. et Lin M. C. (2004). Kinetics of phenyl radical reactions with propane, n-butane, n-hexane, and n-octane : Reactivity of C₆H₅ toward the secondary C-H bond of alkanes. *International Journal of Chemical Kinetics*, **36**, 49-56.

Peng D.-Y. et Robinson D. B. (1976). New two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **15**, 59-64.

Pepper A. S. et Dodd T. A. (1995). Simple kinetic models of petroleum formation. Part II. Oil-gas cracking. *Marine and Petroleum Geology*, **12**, 321-340.

Poty B., Holland H. D. et Borcsik M. (1972). Solution mineral in equilibria in the system Mg-SiO₂-HCl-H₂O to 500°C and 1 kbar. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **36**, 1101-1113.

Poutsma M. L. (1987). A Review Of Thermolysis Studies of Model Compounds Relevant to Processing of Coal. Oak Ridge, Oak Ridge national Laboratory.

Poutsma M. L. (1990). Free radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal. *Energy & Fuels*, **4**, 113-131.

Poutsma M. L. (2000). Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **54**, 5-35.

- Price S. J. W.** (1962). The pyrolysis of Toluene. *Can. J. Chem.*, **40**, 1310-1317.
- Ranzi E., Dente M., Perucci S. et Biardi G.** (1983). Initial product distributions from pyrolysis of normal and branched paraffins. *Ind. Chem. Fundam*, **22**, 132-139.
- Ranzi E., Faravelli T., Gaffuri P. et Sogaro A.** (1995). Low-temperature combustion : automatic generation of primary oxidation reactions and lumping procedures. *Combustion and Flame*, **102**, 179-192.
- Razafinarivo N.** (2006). Etude cinétique de la pyrolyse du n-octane induite par un hydroperoxyde. Application à l'évolution thermique des pétroles dans les gisements. Mémoire de thèse, Nancy, INPL.
- Rice F. O.** (1931). The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. I. Saturated Hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1959-1972.
- Rice F. O. et Herzfeld K. F.** (1934). The Thermal Decomposition of Organic Compounds from the Standpoint of Free Radicals. VI. The Mechanism of Some Chain Reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 284-289.
- Robaugh D. et Tsang W.** (1986). Mechanism and Rate of Hydrogen Atom Attack on Toluene at High Temperature. *J. Phys. Chem.*, **90**, 4159-4163.
- Savage P. E., Jacobs G. E. et Javanmardian M.** (1989). Autocatalysis and aryl-alkyl bond cleavage in 1-dodecylpyrene pyrolysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **28**, 645-654.
- Savage P. E. et Klein M.** (1988). Asphaltene reaction pathways, 4. Pyrolysis of tridecylcyclohexane and 2-ethyltetralin. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **27**, 1348-1356.
- Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.-F. et Zahraa O.** (1996). Cinétique et Catalyse. *Génie des Procédés de l'école de Nancy*.
- Schroder D., Schwarz H., Milko P. et Roithova J.** (2006). Dissociation Routes of Protonated Toluene Probed by Infrared Spectroscopy in the Gas Phase. **110**, 8346-8353.
- Schultz E., Guyer J. et Londen H.** (1955). Pyrolysis of crude shale oil. *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 2479-2482.
- Seewald J. S.** (1994). Evidence of metastable equilibrium between hydrocarbons under hydrothermal conditions. *Nature*, **370**, 285-287.
- Seewald J. S.** (2003). Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins. *Nature*, **426**, 327-333.

- Seewald J. S., Benitez-Nelson B. C. et Whelan J. K.** (1998). Laboratory and theoretical constraints on the generation and composition of natural gas. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **62**, 1599-1617.
- Seewald J. S., Eglinton L. B. et Ong Y.-L.** (2000). An experimental study of organic-inorganic interactions during vitrinite maturation. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **64**, 1577-1591.
- Seres L., Bérces T. et Marta F.** (1972). Chain initiation in the pyrolysis of paraffins, II The role of bimolecular initiation steps in the thermal decomposition of isobutane. *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae*, **71**, 47-58.
- Siauw H., Seoud H., Stanculescu M. et Sugimoto Y.** (1995). Conversions of Polyethylene to Transportation Fuels through pyrolysis and catalytic Cracking. *Energy & Fuels*, **9**, 735-742.
- Sivaramakrishnan R., Tranter R. S. et Brezinsky K.** (2006). High Pressure Pyrolysis of Toluene. 1. Experiments and Modeling of Toluene Decomposition. *J. Phys. Chem. A.*, **110**, 9388-9399.
- Sivaramakrishnan R., Tranter R. S. et Brezinsky K.** (2006). High Pressure Pyrolysis of Toluene. 2. Modeling Benzyl Decomposition and Formation of Soot Precursors. *J. Phys. Chem. A.*, **110**, 9400-9404.
- Smith C. M. et Savage E. P.** (1992). Reactions of Polycyclic Alkylaromatics. 4. Hydrogenolysis Mechanisms in 1-Alkylpyrene Pyrolysis. *Energy & Fuels*, **6**, 195-202.
- Smith R. D.** (1979). A Direct Mass Spectrometric Study of the Mechanism of Toluene Pyrolysis at High Temperatures. *The Journal of Physical Chemistry*, **83**, 1554.
- Smith R. D.** (1979). Formation of radicals and complex organic compounds by high-temperature pyrolysis: The pyrolysis of toluene. *Combustion and Flame*, **35**, 179-190.
- Song C., Lai W.-C. et Schobert H. H.** (1994). Condensed-Phase Pyrolysis of n-Tetradecane at Elevated Pressures for Long Duration. Product Distribution and Reaction Mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Rev.*, **33**, 534-547.
- Song C., Lai W.-C. et Schobert H. H.** (1994). Hydrogen-Transferring Pyrolysis of Long-chain Alkanes and Thermal Stability Improvement of Jet Fuels by Hydrogen Donors. *Ind. Eng. Chem. Rev.*, **33**, 548-557.
- Stein S. E.** (1991). Thermal Reactions and Properties of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Acc. Chem. Res.*, **24**, 350-356.

- Stein S. E. et Brown R. L.** (1991). Prediction of Carbon-Hydrogen Bond Dissociation Energies for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons of Arbitrary Size. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 787-793.
- Stein S. E., Griffith L. L., Billmers R. et Chen R. H.** (1987). Polycondensation of Anthracene. *J. Org. Chem.*, **52**, 1582-1591.
- Stein S. E., Robaugh D., Alfieri A. D. et Miller R. E.** (1982). Bond homolysis in High-Temperature Fluids. *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 6567-6570.
- Szwarc M.** (1948). The C-H Bond Energy in Toluene and Xylenes. *The Journal of Chemical Physics*, **16**, 128-136.
- Szwarc M.** (1949). The C-C bond Energy in Ethylbenzene. *The Journal of Chemical Physics*, **17**, 431-435.
- Szwarc M.** (1950). The Determination of Bond Dissociations by pyrolytic Methods. *Chemical Reviews*, **47**, 75-173.
- Takahasi M.** (1960). Pyrolysis of Organic Compounds. I. Kinetic Study of the Pyrolysis of Toluene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **33**, 801-808.
- Taylor H. S., John J. et Smith O.** (1940). The reactions of Methyl Radicals with benzene, Toluene, Diphenyl Methane and Propylene. *Journal of chemical Physics*, **8**, 543.
- Testard-Vaillant P.** (2004). PETROLE - Les raisons de la tourmente. *Le journal du CNRS*, **178**, 18-27.
- Tissot B.** (1969). Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments : simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. *Revue de l'Institut Français du pétrole*, **24**.
- Tissot B. et Espitalié J.** (1975). L'évolution thermique de la matière organique : application d'une simulation mathématique. Potentiel pétrolier des basses sédimentaires et reconstitution de l'histoire thermique des sédiments. *Revue de l'Institut Français du pétrole*, **30**, 743-777.
- Tissot B. P. et Welte D. H.** (1984). Petroleum formation and Occurrence, 2nd Edition. 699.
- Tranchant J., Arpino P., Prévôt A., Serpinet J., Vergnol A. et Witier P.** (1995). Manuel Pratique de chromatographie en phase gazeuse.
- Troe J.** (1986). Elementary Reactions in Compressed Gases and Liquids: From Collisional Energy Transfer to Diffusion Control. *J. Phys. Chem.*, **90**, 357-365.
- Tsang W.** (2006). Mechanism and Rate Constants for the Decomposition of 1-Pentenyl Radicals. **110**, 8501-8509.

Ungerer P. (1989). State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Organic Geochemistry*, **16**, 1-25.

Ungerer P., Behar F., Villaba M. et Heum O. R. (1988). Kinetic modelling of oilcracking *Organic Geochemistry*, **13**, 857-868.

Ungerer P. et Durand B. (1987). La géochimie organique pétrolière. *Bulletin de la Société géologique de France*, **3**, 1343-1356.

Van Krevelen D. W. (1961). Coal.

Vandenbroucke M., Behar F. et Rudkiewics J. L. (1999). Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea). *Organic Geochemistry*, **30**, 1105-1125.

Vassoevich N. B., Korchagina Y. I., Lopatin N. V. et Chernyshev V. V. (1970). Principal phase of oil formation. *Int. Geol. Rev.*, **12**, 1276-1296.

Vitu S., Jaubert J.-N. et Mutelet F. (2006). Extension of the PPR78 model (Predictive 1978, Peng-Robinson EOS with temperature dependent kij calculated through a group contribution method) to systems containing naphthenic compounds. *Fluid Phase Equilibria*, **243**, 9-28.

Warth V., Stef N., Glaude P. A., Battin-Leclerc F., Scacchi G. et Côme G. M. (1998). Computer-aided derivation of gas-phase oxidation. Mechanisms : application to the modelling of n-butane oxydation. *Combustion and Flame*, **114**, 81-102.

Weissman M. A. et Benson S. W. (1988). Rate parameters for the reactions of C₂H₃ and C₄H₅ with H₂ and C₂H₂. *J. Phys. Chem.*, **92**.

Weres O., Newton A. S. et Tsao L. (1988). Hydrous pyrolysis of alkanes, alkenes, alcohols and ethers. *Organic Geochemistry*, **12**, 433-444.

Yoneda Y. (1979). An estimation of the thermodynamic properties of organic compounds in the ideal gas state. I. Acyclic compounds and cyclic compounds with a ring of cyclopentane, benzene, or naphthalene. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **52**, 1297-1314.

Yu J. et Eser S. (1997). Kinetics of Supercritical-Phase Thermal Decomposition of C₁₀-C₁₄ Normal Alkanes and Their Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 585-591.

ANNEXES

Plan des Annexes

Chapitre 3

ANNEXE 1

Mécanisme de pyrolyse du *n*-octane 1

ANNEXE 2

Evaluation du rapport C/H 4

ANNEXE 3

Résultats expérimentaux des pyrolyses du *n*-octane pur 5

Chapitre 4

ANNEXE 4.1

Espèces intervenant dans le mécanisme de pyrolyse du toluène 7

ANNEXE 4.2

Mécanisme de pyrolyse du toluène 8

ANNEXE 4.3

Résultats expérimentaux des pyrolyses du toluène pur 11

Chapitre 5

ANNEXE 5.1

Processus de croisement de pyrolyse du mélange *n*-octane / toluène 13

ANNEXE 5.2

Résultats expérimentaux des pyrolyses du mélange *n*-octane / toluène 15

ANNEXE 5.3

Simulation de l'évolution des vitesses des différents processus à 350 et 200°C, 700 bar 17

ANNEXE 5.4

Simulation de l'évolution des vitesses des différents processus à 700 et
1 bar, 200°C

18

ANNEXE 6

Autorisation de soutenance

19

ANNEXE 1

Mécanisme de pyrolyse du *n*-octane

Les données cinétiques sont exprimées sous la forme :

$$k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$$

Unités : A = mol, cm³, s et E_a = cal.mol⁻¹

REACTIONS	A	E _a
Mécanisme primaire		
Amorçages		
1 nC8 => C4H9• + C4H9•	1.10E+17	83408
2 nC8 => C3H7• + C5H11•	1.10E+17	83837
3 nC8 => C2H5• + C6H13•	1.10E+17	83796
4 nC8 => CH3• + C7H15•	1.10E+17	85674
Décompositions		
5 mu8• => CH3• + C7H14-A	2.00E+13	31000
6 mu8• => C2H5• + C6H12-A	2.00E+13	28700
7 mu8• => C3H7• + C5H10-A	2.00E+13	28700
8 mu8• => C4H9• + C4H8-A	2.00E+13	28700
9 mu8• => C5H11• + C3H6-A	2.00E+13	28700
10 mu8• => C6H13• + C2H4-A	2.00E+13	28700
11 C6H13• => CH3• + C5H10-A	2.00E+13	31000
12 C6H13• => C2H5• + C4H8-A	2.00E+13	28700
13 C6H13• => C3H7• + C3H6-A	2.00E+13	28700
14 C6H13• => C4H9• + C2H4-A	2.00E+13	28700
15 C5H11• => CH3• + C4H8-A	2.00E+13	31000
16 C5H11• => C2H5• + C3H6-A	2.00E+13	28700
17 C5H11• => C3H7• + C2H4-A	2.00E+13	28700
18 C4H9• => CH3• + C3H6-A	2.00E+13	31000
19 C4H9• => C2H5• + C2H4-A	2.00E+13	28700
20 C3H7• => CH3• + C2H4-A	2.00E+13	31000
Métathèses		
21 nC8 + CH3• => mu8• + CH4	2.00E+11	9600
22 nC8 + C2H5• => mu8• + C2H6	2.00E+11	11200
23 nC8 + C3H7• => mu8• + C3H8	2.00E+11	11200
24 nC8 + C4H9• => mu8• + C4H10	2.00E+11	11200
25 nC8 + C5H11• => mu8• + C5H12	2.00E+11	11200

26	$nC8 + C6H13\bullet \Rightarrow mu8\bullet + C6H14$	2.00E+11	11200
Recombinaisons			
27	$CH3\bullet + CH3\bullet \Rightarrow C2H6$	3.00E+13	0
28	$C2H5\bullet + C2H5\bullet \Rightarrow C4H10$	1.00E+13	0
29	$C3H7\bullet + C3H7\bullet \Rightarrow C6H14$	5.00E+11	0
30	$C4H9\bullet + C4H9\bullet \Rightarrow nC8$	5.00E+11	0
31	$C5H11\bullet + C5H11\bullet \Rightarrow C10H22$	5.00E+11	0
32	$C6H13\bullet + C6H13\bullet \Rightarrow C12H26$	5.00E+11	0
33	$mu8\bullet + mu8\bullet \Rightarrow C16H34$	5.00E+11	0
34	$CH3\bullet + C2H5\bullet \Rightarrow C3H8$	1.00E+13	0
35	$CH3\bullet + C3H7\bullet \Rightarrow C4H10$	5.00E+11	0
36	$CH3\bullet + C4H9\bullet \Rightarrow C5H12$	5.00E+11	0
37	$CH3\bullet + C5H11\bullet \Rightarrow C6H14$	5.00E+11	0
38	$CH3\bullet + C6H13\bullet \Rightarrow C7H16$	5.00E+11	0
39	$CH3\bullet + mu8\bullet \Rightarrow C9H20$	5.00E+11	0
40	$C2H5\bullet + C3H7\bullet \Rightarrow C5H12$	5.00E+11	0
41	$C2H5\bullet + C4H9\bullet \Rightarrow C6H14$	5.00E+11	0
42	$C2H5\bullet + C5H11\bullet \Rightarrow C7H16$	5.00E+11	0
43	$C2H5\bullet + C6H13\bullet \Rightarrow nC8$	5.00E+11	0
44	$C2H5\bullet + mu8\bullet \Rightarrow C10H22$	5.00E+11	0
45	$C3H7\bullet + C4H9\bullet \Rightarrow C7H16$	5.00E+11	0
46	$C3H7\bullet + C5H11\bullet \Rightarrow nC8$	5.00E+11	0
47	$C3H7\bullet + C6H13\bullet \Rightarrow C9H20$	5.00E+11	0
48	$C3H7\bullet + mu8\bullet \Rightarrow C11H24$	5.00E+11	0
49	$C4H9\bullet + C5H11\bullet \Rightarrow C9H20$	5.00E+11	0
50	$C4H9\bullet + C6H13\bullet \Rightarrow C10H22$	5.00E+11	0
51	$C4H9\bullet + mu8\bullet \Rightarrow C12H26$	5.00E+11	0
52	$C5H11\bullet + C6H13\bullet \Rightarrow C11H24$	5.00E+11	0
53	$C5H11\bullet + mu8\bullet \Rightarrow C13H28$	5.00E+11	0
54	$C6H13\bullet + mu8\bullet \Rightarrow C14H30$	5.00E+11	0

Mécanisme secondaire

Additions			
55	$mu8\bullet + C2H4-A \Rightarrow C10H21\bullet$	4.00E+11	8000
56	$mu8\bullet + C3H6-A \Rightarrow C11H23\bullet$	4.00E+11	8000
57	$mu8\bullet + C4H8-A \Rightarrow C12H25\bullet$	4.00E+11	8000
58	$mu8\bullet + C5H10-A \Rightarrow C13H27\bullet$	4.00E+11	8000
59	$mu8\bullet + C6H12-A \Rightarrow C14H29\bullet$	4.00E+11	8000
60	$mu8\bullet + C7H14-A \Rightarrow C15H31\bullet$	4.00E+11	8000
Décompositions			
61	$C10H21\bullet \Rightarrow C3H7\bullet + C7H14-A$	4.00E+13	28700
62	$C10H21\bullet \Rightarrow C4H9\bullet + C6H12-A$	4.00E+13	28700
63	$C10H21\bullet \Rightarrow C5H11\bullet + C5H10-A$	4.00E+13	28700

64	$C_{10}H_{21}\bullet \Rightarrow CH_3\bullet + C_9H_{18}-A$	4.00E+13	31000
65	$C_{11}H_{23}\bullet \Rightarrow C_4H_9\bullet + C_7H_{14}-A$	4.00E+13	28700
66	$C_{11}H_{23}\bullet \Rightarrow C_3H_7\bullet + C_8H_{16}-A$	4.00E+13	28700
67	$C_{11}H_{23}\bullet \Rightarrow C_5H_{11}\bullet + C_6H_{12}-A$	4.00E+13	28700
68	$C_{11}H_{23}\bullet \Rightarrow CH_3\bullet + C_{10}H_{20}-A$	4.00E+13	31000
69	$C_{12}H_{25}\bullet \Rightarrow C_4H_9\bullet + C_8H_{16}-A$	3.00E+13	28700
70	$C_{12}H_{25}\bullet \Rightarrow C_5H_{11}\bullet + C_7H_{14}-A$	3.00E+13	28700
71	$C_{12}H_{25}\bullet \Rightarrow C_3H_7\bullet + C_9H_{18}-A$	3.00E+13	28700
72	$C_{12}H_{25}\bullet \Rightarrow CH_3\bullet + C_{11}H_{22}-A$	3.00E+13	31000
73	$C_{13}H_{27}\bullet \Rightarrow C_5H_{11}\bullet + C_8H_{16}-A$	3.00E+13	28700
74	$C_{13}H_{27}\bullet \Rightarrow C_4H_9\bullet + C_9H_{18}-A$	3.00E+13	28700
75	$C_{13}H_{27}\bullet \Rightarrow C_3H_7\bullet + C_{10}H_{20}-A$	3.00E+13	28700
76	$C_{13}H_{27}\bullet \Rightarrow CH_3\bullet + C_{12}H_{24}-A$	3.00E+13	31000
77	$C_{14}H_{29}\bullet \Rightarrow C_5H_{11}\bullet + C_9H_{18}-A$	3.00E+13	28700
78	$C_{14}H_{29}\bullet \Rightarrow C_6H_{13}\bullet + C_8H_{16}-A$	3.00E+13	28700
79	$C_{14}H_{29}\bullet \Rightarrow C_4H_9\bullet + C_{10}H_{20}-A$	3.00E+13	28700
80	$C_{14}H_{29}\bullet \Rightarrow C_3H_7\bullet + C_{11}H_{22}-A$	3.00E+13	28700
81	$C_{14}H_{29}\bullet \Rightarrow CH_3\bullet + C_{13}H_{26}-A$	3.00E+13	31000
82	$C_{15}H_{31}\bullet \Rightarrow C_5H_{11}\bullet + C_{10}H_{20}-A$	3.00E+13	28700
83	$C_{15}H_{31}\bullet \Rightarrow C_4H_9\bullet + C_{11}H_{22}-A$	3.00E+13	28700
84	$C_{15}H_{31}\bullet \Rightarrow C_3H_7\bullet + C_{12}H_{24}-A$	3.00E+13	28700
85	$C_{15}H_{31}\bullet \Rightarrow CH_3\bullet + C_{14}H_{28}-A$	3.00E+13	31000
	Métathèses		
86	$nC_8 + C_{10}H_{21}\bullet \Rightarrow \mu_8\bullet + C_{10}H_{22}$	4.00E+11	12200
87	$nC_8 + C_{11}H_{23}\bullet \Rightarrow \mu_8\bullet + C_{11}H_{24}$	4.00E+11	12200
88	$nC_8 + C_{12}H_{25}\bullet \Rightarrow \mu_8\bullet + C_{12}H_{26}$	4.00E+11	12200
89	$nC_8 + C_{13}H_{27}\bullet \Rightarrow \mu_8\bullet + C_{13}H_{28}$	4.00E+11	12200
90	$nC_8 + C_{14}H_{29}\bullet \Rightarrow \mu_8\bullet + C_{14}H_{30}$	4.00E+11	12200
91	$nC_8 + C_{15}H_{31}\bullet \Rightarrow \mu_8\bullet + C_{15}H_{32}$	4.00E+11	12200

ANNEXE 2

Evaluation du rapport C/H

Température	Pression	Durée	Rapport C/H
330°C	700 bar	3 jours - 1 mois	0.43
330°C	100 bar	3 jours - 1 mois	0.41
350°C	700 bar	3 jours - 1 semaine	0.42
350°C	100 bar	3 jours - 1 semaine	0.42
450°C	700 bar	1h - 3h	0.45
450°C	10 bar	1h - 3h	0.45

ANNEXE 3

Résultats expérimentaux des pyrolyses du *n*-octane pur

Evolution de la fraction molaire du réactif et des principaux produits des pyrolyses :

450°C	700 bar	Temps (en h)	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈	Conversion (en %)
		3	0.22	0.22	0.16	0.093	0.03	0.06	94
		3	0.22	0.21	0.15	0.092	0.03	0.05	95
		3	0.20	0.21	0.16	0.094	0.03	0.07	93
		3	0.20	0.23	0.16	0.088	0.02	0.06	94
		1	0.14	0.15	0.13	0.093	0.03	0.19	81
		1	0.13	0.15	0.13	0.094	0.03	0.21	79

350°C	700 bar	Temps (en h)	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈	Conversion (en %)
		72	0.011	0.017	0.013	0.015	0	0.93	6.94
		72	0.009	0.017	0.013	0.014	0	0.94	5.53
		168	0.027	0.049	0.040	0.043	0	0.84	15.74
		168	0.022	0.040	0.031	0.036	0	0.86	13.56
		168	0.032	0.061	0.047	0.048	0	0.82	17.54
		120	0.013	0.021	0.016	0.020	0	0.90	10.04
		120	0.010	0.017	0.015	0.018	0	0.92	8.30

330°C	700 bar	Temps (en h)	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈	Conversion (en %)
		72	0.0015	0.0014	0.0015	0.0010	0.00028	0.99	0.89
		72	0.0008	0.0011	0.0010	0.0008	0.00025	0.99	0.72
		72	0.0009	0.0014	0.0012	0.0009	0.00013	0.99	0.89
		120	0.0023	0.0031	0.0027	0.0022	0.00032	0.98	1.92
		120	0.0017	0.0025	0.0023	0.0019	0.00053	0.98	1.69
		120	0.0022	0.0024	0.0025	0.0019	0.00017	0.98	1.83




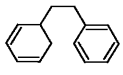



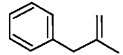

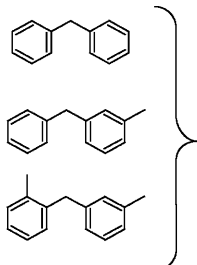






350°C	100 bar	Temps (en h)	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈	Conversion (en %)
		120	0.014	0.0226	0.025	0.0190	0.0032	0.87	12.78
		120	0.027	0.0356	0.035	0.0203	0.0067	0.83	17.28
		120	0.010	0.0166	0.019	0.0151	0.0027	0.89	10.98
		120	0.012	0.0196	0.022	0.0177	0.0030	0.88	12.41
		72	0.004	0.0060	0.005	0.0044	0.0014	0.96	3.63
		72	0.003	0.0061	0.006	0.0051	0.0014	0.96	4.06
		72	0.004	0.0075	0.008	0.0072	0.0015	0.94	5.52
		72	0.005	0.0086	0.010	0.0071	0.0019	0.95	5.42

330°C	100 bar	Temps (en h)	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	C ₆ H ₁₄	C ₈ H ₁₈	Conversion (en %)
		168	0.0015	0.0025	0.0020	0.00171	0.00041	0.987	1.33
		168	0.0022	0.0038	0.0034	0.00273	0.00058	0.978	2.21
		72	0.0007	0.0013	0.0010	0.00088	0.00037	0.992	0.78
		72	0.0009	0.0018	0.0016	0.00125	0.00022	0.990	1.04

ANNEXE 4.1

Espèces intervenant dans le mécanisme de pyrolyse du toluène

Après présentation de la correspondance entre la nomenclature utilisée pour l'écriture du mécanisme et la nomenclature réelle, le mécanisme de pyrolyse du toluène pur est reporté ci-après.

Formule développée	Nom du composé	Formule développée	Nom du composé
$H\cdot$	$H\cdot$		$C_6H_6CH_3a\cdot$
$H-C\equiv C-H$	C_2H_2T		$C_6H_6CH_3b\cdot$
	C_3H_4		bibenzyl
	$C_3H_5V\cdot$		et C_6H_5
	C_3H_6		benz C_3H_5V
	C_6H_6		benzph
	$C_6H_5\cdot$		
	benzyl \cdot		
	$C_6H_4CH_3\cdot$		
	toluene		
	xylene		
	triméthylbenzène		

ANNEXE 4.2

Mécanisme de pyrolyse du toluène

Les données cinétiques sont exprimées sous la forme :

$$k = A.T^n.\exp(-E_a/RT)$$

Unités : A = mol, cm³, s et E_a = cal.mol⁻¹

REACTIONS	A	n	E _a	Références
Amorçages unimoléculaires				
1 toluene => benzyl• + H•	3.10E+15	0	89200	Baulch et al. (1994)
2 benzyl• + H• => toluene	2.59E+14	0	0	calcul thermo
3 toluene => C ₆ H ₅ • + CH ₃ •	1.00E+17	0	97000	Bounaceur et al. (2005)
4 C ₆ H ₅ • + CH ₃ • => toluene	1.39E+13	0	0	calcul thermo
Amorçages bimoléculaires				
5 toluene + toluene = benzyl• + C ₆ H ₆ CH ₃ a•	2.50E+14	0	68800	estimé ^a
6 toluene + toluene = benzyl• + C ₆ H ₆ CH ₃ b•	2.50E+14	0	71300	estimé ^a
Additions Ipsos				
7 toluene + H• => C ₆ H ₆ + CH ₃ •	1.20E+14	0	8100	estimé ^b
8 toluene + CH ₃ • = xylene + H•	5.00E+12	0	15940	estimé ^c
9 xylene + CH ₃ • = trimethylbenz + H•	3.00E+12	0	15940	estimé ^d
Métathèses sur un atome H benzylique				
10 toluene + H• => benzyl• + H ₂	1.20E+14	0	8400	Hippler et al. (1990)
11 toluene + CH ₃ • => benzyl• + CH ₄	4.00E+11	0	11100	estimé ^e
12 toluene + C ₃ H ₅ V• => benzyl• + C ₃ H ₆ V	4.00E+12	0	8000	Colket et al. (1994)
13 toluene + C ₆ H ₅ • => benzyl• + C ₆ H ₆	7.90E+13	0	12000	Heckmann et al. (1996)
14 toluene + C ₆ H ₄ CH ₃ • => benzyl• + toluene	7.90E+13	0	12000	Bounaceur et al. (2005)
Métathèses sur un atome H phénylique				
15 toluene + H• => C ₆ H ₄ CH ₃ • + H ₂	6.00E+08	1	16800	Bounaceur et al. (2005)
16 toluene + CH ₃ • => C ₆ H ₄ CH ₃ • + CH ₄	2.00E+12	0	15000	Bounaceur et al. (2005)
Décompositions de C₆H₆CH₃•				
17 C ₆ H ₆ CH ₃ a• => 2C ₂ H ₂ T + C ₃ H ₅ V•	2.00E+13	0	21700	estimé ^f
18 C ₆ H ₆ CH ₃ b• => 3C ₂ H ₂ T + CH ₃ •	2.00E+13	0	21700	estimé ^f
19 C ₆ H ₆ CH ₃ a• => 2C ₂ H ₂ T + C ₃ H ₄ + H•	2.00E+13	0	21700	estimé ^f

20	$C_6H_6CH_3a^\bullet \Rightarrow$ toluene + H^\bullet	2.00E+13	0	28700	estimé ^g
21	$C_6H_6CH_3b^\bullet \Rightarrow$ C_6H_6 + CH_3^\bullet	2.00E+13	0	28700	estimé ^g

Additions benzyle sur cycle aromatique

22	$benzyl^\bullet + C_6H_6 \Rightarrow$ benzph + H^\bullet	2.00E+12	0	23000	estimé ^h
23	$benzyl^\bullet +$ toluene \Rightarrow benzph + H^\bullet	2.00E+12	0	23000	estimé ⁱ
24	$benzyl^\bullet +$ xylene \Rightarrow benzph + H^\bullet	2.00E+12	0	23000	estimé ⁱ

Terminaisons

25	2 $benzyl^\bullet \Rightarrow$ bibenzyl	2.50E+11	0.4	0	Muller et al. (1988)
26	$benzyl^\bullet + CH_3^\bullet \Rightarrow$ etC6H5	5.00E+12	0	0	Bounaceur et al. (2005)
27	$benzyl^\bullet + C_3H_5V^\bullet \Rightarrow$ benzC3H5V	5.00E+12	0	0	Bounaceur et al. (2005)
28	$C_6H_4CH_3^\bullet + H^\bullet \Rightarrow$ toluene	1.00E+14	0	0	Bounaceur et al. (2005)
29	$C_6H_4CH_3^\bullet + CH_3^\bullet \Rightarrow$ xylene	1.00E+13	0	0	Bounaceur et al. (2005)
30	$CH_3^\bullet + CH_3^\bullet \Rightarrow$ C2H6	3.00E+13	0	0	Bounaceur et al. (2005)

a : Calculé par les soins de G. Scacchi (Communication personnelle)

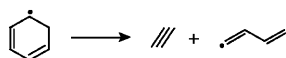
b : Paramètres cinétiques identiques à ceux proposés par *Baulch et al.* (1994) avec
A = Aréférence x 2

c : Paramètres cinétiques identiques à ceux proposés par *Robaugh et al.* (1986) avec
A = Aréférence x 4

d : Paramètres cinétiques identiques à ceux proposés par *Robaugh et al.* (1986) avec
A = Aréférence x 2.5

e : Paramètres cinétiques identiques à ceux proposés par *Colket et al.* (1994) avec
A = Aréférence x 0.25

f : Paramètres cinétiques identiques à ceux proposés par *Weissman et al.* (1988) pour la
réaction :



g : Paramètres cinétiques calculés en utilisant le logiciel EXGAS

h : Paramètres cinétiques identiques à ceux proposés par *Brioukov et al.* (1999) avec
A = Aréférence x 2

i : Paramètres cinétiques pris égaux à ceux de la même réaction avec le benzène proposés
par *Brioukov et al.* (1999) avec A = Aréférence x 2

ANNEXE 4.3

Résultats expérimentaux des pyrolyses du toluène pur

Evolution de la fraction molaire du réactif et des principaux produits au cours des pyrolyses :

450°C	700 bar	Temps (en h)	1	1	1	2	2	2
		CH ₄	0.0011	0.0007	0.0006	0.0007	0.0009	0.0008
		C ₂ H ₆	0.00012	0.00007	0.00009	0.00007	0.00028	0.00007
		Benzène	0.013	0.004	0.005	0.006	0.007	0.005
		Toluène	0.98	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
		Xylènes	0.00042	0.00024	0.00025	0.00026	0.00041	0.00026
		Triméthyl-benzènes	0.00021	0.00012	0.00012	0.00007	0.00012	0.00005
		Benzyl-phényles	0.00033	0.00026	0.00031	0.00030	0.00038	0.00039
		Biphényles	0.0011	0.0005	0.0008	0.0008	0.0011	0.0008
		Méthylbenzyl-phényles	0.0010	0.0007	0.0010	0.0010	0.0013	0.0012
		Diméthylbenzyl-phényles	0.00058	0.00046	0.00073	0.00066	0.00091	0.00083
		Conversion toluène (en %)	2.1	0.9	1.2	1.2	1.6	1.2
		Somme biaromatiques	0.0030	0.0019	0.0029	0.0028	0.0037	0.0032

400°C	700 bar	Temps (en h)	24	24	24	48	48	48
		CH ₄	0.00086	0.00097	0.00116	0.00139	0.00126	0.00157
		C ₂ H ₆	0.00079	0.00012	0.00022	0.00107	0.00021	0.00006
		Benzène	0.0020	0.0059	0.0104	0.0104	0.0069	0.0070
		Toluène	0.992	0.991	0.984	0.979	0.987	0.986
		Xylènes	0.00098	0.00033	0.00062	0.00193	0.00048	0.00044
		Triméthyl-benzènes	0.00014	0.00007	0.00015	0.00045	0.00010	0.00016
		Benzyl-phényles	0.00026	0.00013	0.00018	0.00031	0.00028	0.00026
		Biphényles	0.00026	0.00034	0.00078	0.00096	0.00083	0.00079
		Méthylbenzyl-phényles	0.00064	0.00051	0.00088	0.00112	0.00110	0.00115
		Diméthylbenzyl-phényles	0.00015	0.00030	0.00054	0.00074	0.00096	0.00113
		Conversion toluène (en %)	0.62	0.93	1.66	2.01	1.44	1.49
		Somme biaromatiques	0.0013	0.0013	0.0024	0.0031	0.0032	0.0033

350°C	700 bar	Temps (en h)	168	168	576	576
		CH₄	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009
		C₂H₆	0.00009	0.00008	0.00004	0.00005
		Benzène	0.00075	0.00079	0.00382	0.00376
		Toluène	0.997	0.997	0.995	0.994
		Xylènes	0.00032	0.00027	0.00024	0.00025
		Triméthyl-benzènes	0.00012	0.00010	0.00008	0.00010
		Benzyl-phényles	0.00013	0.00017	0.00006	0.00009
		Biphényles	0.00011	0.00017	0.00012	0.00026
		Méthylbenzyl-phényles	0.00042	0.00047	0.00019	0.00043
		Diméthylbenzyl-phényles	0.00008	0.00015	0.00006	0.00024
		Conversion toluène (en %)	0.27	0.15	0.52	0.64
		Somme biaromatiques	0.00074	0.00096	0.00044	0.00102

ANNEXE 5.1

Processus de croisement de pyrolyse du mélange *n*-octane / toluène

Les données cinétiques sont exprimées sous la forme :

$$k = A.T^n.\exp(-E_a/RT)$$

Unités : A = mol, cm³, s et E_a = cal.mol⁻¹

F = k ajusté / k estimé

REACTIONS	A	n	E _a	F	Références
Métathèses					
1 toluene + mu8• =>benzyl• + nC8	0.32	3.3	8559		calcul thermo
2 nC8 + benzyl• => mu8• + toluene	120	3.3	18170	x 3.5	Thèse B. J.-H.
3 toluene + C2H5• => benzyl• + C2H6	1.20E+11	0	13400		exgas
4 toluene + C3H7• => benzyl• + C3H8	1.20E+11	0	13400		exgas
5 toluene + C4H9• => benzyl• + C4H10	1.20E+11	0	13400		exgas
6 toluene + C5H11• => benzyl• + C5H12	1.20E+11	0	13400		exgas
7 toluene + C6H13• => benzyl• + C6H14	1.20E+11	0	13400		exgas
8 toluene + C10H21• => benzyl• + C10H22	1.20E+11	0	13400		exgas
9 toluene + C10H21• => benzyl• + C10H22	1.20E+11	0	13400		exgas
10 toluene + C12H25• => benzyl• + C12H26	1.20E+11	0	13400		exgas
11 toluene + C13H27• => benzyl• + C13H28	1.20E+11	0	13400		exgas
12 toluene + C14H29• => benzyl• + C14H30	1.20E+11	0	13400		exgas
13 toluene + C15H31• => benzyl• + C15H32	1.20E+11	0	13400		exgas
14 benzyl• + C2H6 => toluene + C2H5•	120	3.3	18170		identique à n°2
15 benzyl• + C3H8 => toluene + C3H7•	120	3.3	18170		identique à n°2
16 benzyl• + C4H10 => toluene + C4H9•	120	3.3	18170		identique à n°2
17 benzyl• + C5H12 => toluene + C5H11•	120	3.3	18170		identique à n°2
18 benzyl• + C6H14 => toluene + C6H13•	120	3.3	18170		identique à n°2
19 benzyl• + C7H16 => toluene + C7H15•	120	3.3	18170		identique à n°2
20 benzyl• + C10H22 => toluene + C10H21•	120	3.3	18170		identique à n°2
21 benzyl• + C11H24 => toluene + C11H23•	120	3.3	18170		identique à n°2
22 benzyl• + C12H26 => toluene + C12H25•	120	3.3	18170		identique à n°2
23 benzyl• + C13H28 => toluene + C13H27•	120	3.3	18170		identique à n°2
24 benzyl• + C14H30 => toluene + C14H29•	120	3.3	18170		identique à n°2
25 benzyl• + C15H32 => toluene + C15H31•	120	3.3	18170		identique à n°2

Réactions sur alcènes

25	$C_2H_4 + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
26	$C_3H_6 + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
27	$C_4H_8 + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
28	$C_5H_{10} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
29	$C_6H_{12} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
30	$C_7H_{14} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
31	$C_8H_{16} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
32	$C_9H_{18} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
33	$C_{10}H_{20} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
34	$C_{11}H_{22} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
35	$C_{12}H_{24} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
36	$C_{13}H_{26} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
37	$C_{14}H_{28} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
38	$C_{15}H_{30} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
39	$C_{16}H_{32} + benzyl\bullet \Rightarrow benzcenyl\bullet$	2.00E+11	0	6000	Marinov et al. (1996)
40	$benzcenyl\bullet + nC_8 \Rightarrow benzcene + mu_8\bullet$	3.20E+12	0	14000	exgas
41	$benzcenyl\bullet + toluene \Rightarrow benzcene + benzyl\bullet$	0.32	3.3	8559	identique à réaction n°1
42	$nC_8 + H\bullet \Rightarrow mu_8\bullet + H_2$	1.60E+12	0	11175	exgas
43	$nC_8 + C_6H_5\bullet \Rightarrow mu_8\bullet + C_6H_6$	2.65E+11	0	3880	Park et al. (2004)

Terminaisons

44	$benzyl\bullet + mu_8\bullet \Rightarrow nonylbenzene$	1.60E+11	0	0	exgas
45	$benzyl\bullet + C_7H_{15}\bullet \Rightarrow octylbenzene$	1.60E+11	0	0	exgas
46	$benzyl\bullet + C_6H_{13}\bullet \Rightarrow heptylbenzene$	1.60E+11	0	0	exgas
47	$benzyl\bullet + C_5H_{11}\bullet \Rightarrow hexylbenzene$	1.60E+11	0	0	exgas
48	$benzyl\bullet + C_4H_9\bullet \Rightarrow pentylbenzene$	1.60E+11	0	0	exgas
49	$benzyl\bullet + C_3H_7\bullet \Rightarrow butylbenzene$	1.60E+11	0	0	exgas
50	$benzyl\bullet + C_2H_5\bullet \Rightarrow proylbenzene$	1.60E+11	0	0	exgas
51	$benzyl\bullet + CH_3\bullet \Rightarrow ethylbenzene$	1.60E+11	0	0	exgas

ANNEXE 5.2

Résultats expérimentaux des pyrolyses du mélange *n*-C₈/toluène

Evolution de la fraction molaire des réactifs et des principaux produits au cours des pyrolyses :

450°C	700 bar	temps (en h)	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₈	Conversion <i>n</i> -C ₈ (%)	Toluène	Conversion toluène (%)	Alkylbenzènes
		1	0.0812	0.0867	0.0796	0.0562	0.0565	57	0.3658	10.2	0.0313
		1	0.0626	0.0688	0.0670	0.0502	0.0666	49	0.4047	9.9	0.0309
		3	0.1429	0.1278	0.0988	0.0603	0.0163	88	0.3297	8.2	0.0243
		3	0.1402	0.1246	0.0971	0.0599	0.0177	87	0.3255	9.0	0.0269

350°C	700 bar	temps (en h)	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₈	Conversion <i>n</i> -C ₈ (%)	Toluène	Conversion toluène (%)	Alkylbenzènes
		72	0.0105	0.015	0.011	0.011	0.56	3.3	0.38	0.99	0.00371
		72	0.0095	0.015	0.010	0.011	0.56	3.1	0.38	1.06	0.00401
		72	0.0059	0.010	0.008	0.010	0.58	0.0	0.37	1.45	0.00543
		72	0.0048	0.009	0.008	0.010	0.58	0.1	0.37	1.07	0.00407
		120	0.0091	0.014	0.012	0.013	0.56	3.4	0.37	2.10	0.00789
		120	0.0081	0.014	0.012	0.015	0.57	1.3	0.35	2.81	0.01011
		120	0.0064	0.011	0.010	0.013	0.57	1.0	0.36	2.51	0.00926
		168	0.0074	0.012	0.011	0.013	0.58	0.8	0.35	3.33	0.01201
		168	0.0078	0.014	0.013	0.016	0.57	2.5	0.35	2.49	0.00886

350°C	100 bar	temps (en h)	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₈	Conversion <i>n</i> -C ₈ (%)	Toluène	Conversion toluène (%)	Alkylbenzènes
		72	0.00153	0.0028	0.0027	0.0025	0.52	3.0	0.454	0.49	0.0022
		72	0.00155	0.0031	0.003	0.0029	0.52	2.0	0.459	0.45	0.0021
		120	0.00308	0.0050	0.0064	0.0048	0.51	0.2	0.451	1.05	0.0048
		120	0.00459	0.0076	0.0079	0.0074	0.51	9.2	0.469	1.33	0.0063
		120	0.00213	0.0038	0.0039	0.0036	0.52	5.9	0.455	0.67	0.0031

330°C	700 bar	temps (en h)	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	<i>n</i> -C ₈	Conversion <i>n</i> -C ₈ (%)	Toluène	Conversion toluène (%)	Alkylbenzènes
		72	0.00078	0.00049	0.00056	0.0005	0.547	1.10	0.445	0.12	0.00034
		72	0.00066	0.00042	0.00053	0.0004	0.545	1.02	0.450	0.12	0.00030
		120	0.00083	0.00086	0.00101	0.0009	0.545	4.08	0.445	0.11	0.00051
		120	0.00116	0.00095	0.00104	0.0009	0.539	6.97	0.451	0.15	0.00066

330°C	100 bar	temps (en h)	CH ₄ +C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	C ₅ H ₁₂	n-C8	Conversion n-C8 (%)	Toluène	Conversion toluène (%)	Alkylbenzènes
		72	0.00041	0.00084	0.0010	0.00067	0.55	22.80	0.445	0.143	0.00064
		72	0.00038	0.00074	0.0009	0.00061	0.56	23.79	0.435	0.204	0.00052
		168	0.00100	0.00173	0.0020	0.00136	0.54	29.32	0.447	0.378	0.00170
		168	0.00073	0.00139	0.0017	0.00134	0.54	26.14	0.448	0.359	0.00161

ANNEXE 5.3

Simulation de l'évolution des vitesses des différents processus à 350 et 200°C, 700 bar

700 bar

200°C

	A	B	C
	C8 seul	C8/toluene	C8/toluene avec R
$\mu\text{H} \Rightarrow$ radicaux libres	4.37E-25	4.57E-25	4.58E-25
$\beta^{\bullet} \Rightarrow$ alcène +	1.03E-18	1.09E-19	1.35E-19
radical-lourd \Rightarrow alcène +	8.39E-22	8.39E-23	3.28E-24
$\mu^{\bullet} +$ alcène \Rightarrow radical-lourd	1.03E-18	1.09E-19	4.28E-21
$\beta^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ alcane + μ^{\bullet}	1.03E-18	1.08E-19	1.34E-19
radical-lourd + $\mu\text{H} \Rightarrow$ alcane-plus + μ^{\bullet}	1.03E-18	1.08E-19	4.24E-21
2 $\mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	4.36E-25	4.88E-27	7.47E-27
$\beta^{\bullet} + \mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	1.63E-28	1.73E-30	2.65E-30
2 $\beta^{\bullet} \Rightarrow$ produits	6.12E-32	6.16E-34	9.39E-34
$\beta^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ alcane + Y^{\bullet}	0	7.00E-22	8.41E-22
radical-lourd + $\text{YH} \Rightarrow$ alcane-plus + Y^{\bullet}	0	1.01E-21	3.84E-23
$\mu^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ $\mu\text{H} + \text{Y}^{\bullet}$	0	6.09E-19	7.32E-19
$\text{Y}^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ $\mu^{\bullet} + \text{YH}$	0	6.10E-19	6.03E-19
$\text{R}^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ $\text{Y}^{\bullet} + \text{RH}$	0	0	3.10E-22
$\text{R}^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ $\mu^{\bullet} + \text{RH}$	0	0	1.30E-19
$\text{Y}^{\bullet} +$ alcène \Rightarrow R^{\bullet}	0	0	1.31E-19
$\text{Y}^{\bullet} + \beta^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0	1.58E-29	1.93E-29
$\text{Y}^{\bullet} + \mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0	4.46E-26	5.44E-26
2 $\text{Y}^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0	4.08E-25	3.96E-25

700 bar

350°C

	A	B	C
	C8 seul	C8/toluene	C8/toluene avec R
$\mu\text{H} \Rightarrow$ radicaux libres	1.19E-15	1.10E-15	1.07E-15
$\beta^{\bullet} \Rightarrow$ alcène +	8.21E-11	4.36E-11	7.64E-11
radical-lourd \Rightarrow alcène +	5.40E-12	3.08E-12	5.06E-12
$\mu^{\bullet} +$ alcène \Rightarrow radical-lourd	8.75E-11	4.66E-11	7.52E-11
$\beta^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ alcane + μ^{\bullet}	8.75E-11	4.61E-11	8.05E-11
radical-lourd + $\mu\text{H} \Rightarrow$ alcane-plus + μ^{\bullet}	8.21E-11	4.30E-11	6.93E-11
2 $\mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	1.14E-15	3.22E-16	9.90E-16
$\beta^{\bullet} + \mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	4.77E-17	1.45E-17	4.54E-17
2 $\beta^{\bullet} \Rightarrow$ produits	1.99E-18	6.55E-19	2.08E-18
$\beta^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ alcane + Y^{\bullet}	0	5.35E-13	9.36E-13
radical-lourd + $\text{YH} \Rightarrow$ alcane-plus + Y^{\bullet}	0	5.59E-13	9.03E-13
$\mu^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ $\mu\text{H} + \text{Y}^{\bullet}$	0	2.63E-12	4.53E-12
$\text{Y}^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ $\mu^{\bullet} + \text{YH}$	0	3.73E-12	1.91E-13
$\text{R}^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ $\text{Y}^{\bullet} + \text{RH}$	0	0	9.57E-15
$\text{R}^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ $\mu^{\bullet} + \text{RH}$	0	0	6.18E-12
$\text{Y}^{\bullet} +$ alcène \Rightarrow R^{\bullet}	0	0	6.19E-12
$\text{Y}^{\bullet} + \beta^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0	1.60E-17	1.49E-18
$\text{Y}^{\bullet} + \mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0	3.54E-16	3.24E-17
2 $\text{Y}^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0	3.89E-16	1.06E-18

ANNEXE 5.4

Simulation de l'évolution des vitesses des différents processus à 700 et 1 bar, 200°C

200°C

700 bar

	A	B	C
	C8 seul	C8/toluene	C8/toluene avec R
$\mu\text{H} \Rightarrow$ radicaux libres	1.15E-24	1.08E-24	1.09E-24
$\beta^{\bullet} \Rightarrow$ alcène +	1.67E-18	1.68E-19	1.86E-19
radical-lourd \Rightarrow alcène +	5.18E-22	5.46E-23	1.71E-24
$\mu^{\bullet} +$ alcène \Rightarrow radical-lourd	1.67E-18	1.68E-19	5.27E-21
$\beta^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ alcane + μ^{\bullet}	1.67E-18	1.67E-19	1.85E-19
radical-lourd + $\mu\text{H} \Rightarrow$ alcane-plus + μ^{\bullet}	1.67E-18	1.67E-19	5.22E-21
2 $\mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	1.15E-24	1.16E-26	1.42E-26
$\beta^{\bullet} + \mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	1.63E-28	1.74E-30	2.13E-30
2 $\beta^{\bullet} \Rightarrow$ produits	2.33E-32	2.60E-34	3.18E-34
$\beta^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ alcane + Y^{\bullet}	0.00E+00	1.08E-21	1.16E-21
radical-lourd + $\text{YH} \Rightarrow$ alcane-plus + Y^{\bullet}	0.00E+00	1.56E-21	4.74E-23
$\mu^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ $\mu\text{H} + \text{Y}^{\bullet}$	0.00E+00	2.22E-18	2.40E-18
$\text{Y}^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ $\mu^{\bullet} + \text{YH}$	0.00E+00	2.23E-18	2.22E-18
$\text{R}^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ $\text{Y}^{\bullet} + \text{RH}$	0.00E+00	0.00E+00	4.30E-22
$\text{R}^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ $\mu^{\bullet} + \text{RH}$	0.00E+00	0.00E+00	1.81E-19
$\text{Y}^{\bullet} +$ alcène \Rightarrow R^{\bullet}	0.00E+00	0.00E+00	1.81E-19
$\text{Y}^{\bullet} + \beta^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0.00E+00	1.59E-29	1.74E-29
$\text{Y}^{\bullet} + \mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0.00E+00	1.06E-25	1.17E-25
2 $\text{Y}^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0.00E+00	9.66E-25	9.55E-25

200°C

1 bar

	A	B	C
	C8 seul	C8/toluene	C8/toluene avec R
$\mu\text{H} \Rightarrow$ radicaux libres	4.86E-27	4.58E-27	4.37E-27
$\beta^{\bullet} \Rightarrow$ alcène +	1.07E-19	8.64E-21	1.00E-19
radical-lourd \Rightarrow alcène +	7.81E-21	6.40E-22	7.49E-21
$\mu^{\bullet} +$ alcène \Rightarrow radical-lourd	1.15E-19	8.97E-21	1.01E-19
$\beta^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ alcane + μ^{\bullet}	1.15E-19	9.22E-21	1.07E-19
radical-lourd + $\mu\text{H} \Rightarrow$ alcane-plus + μ^{\bullet}	1.07E-19	8.26E-21	9.22E-20
2 $\mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	4.89E-27	3.06E-29	4.12E-27
$\beta^{\bullet} + \mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	1.69E-28	1.16E-30	1.64E-28
2 $\beta^{\bullet} \Rightarrow$ produits	6.09E-30	4.44E-32	6.55E-30
$\beta^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ alcane + Y^{\bullet}	0.00E+00	5.94E-23	7.11E-22
radical-lourd + $\text{YH} \Rightarrow$ alcane-plus + Y^{\bullet}	0.00E+00	7.71E-23	8.87E-22
$\mu^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ $\mu\text{H} + \text{Y}^{\bullet}$	0.00E+00	4.82E-22	5.50E-21
$\text{Y}^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ $\mu^{\bullet} + \text{YH}$	0.00E+00	6.18E-22	9.88E-24
$\text{R}^{\bullet} + \text{YH} \Rightarrow$ $\text{Y}^{\bullet} + \text{RH}$	0.00E+00	0.00E+00	1.79E-23
$\text{R}^{\bullet} + \mu\text{H} \Rightarrow$ $\mu^{\bullet} + \text{RH}$	0.00E+00	0.00E+00	7.09E-21
$\text{Y}^{\bullet} +$ alcène \Rightarrow R^{\bullet}		0.00E+00	7.11E-21
$\text{Y}^{\bullet} + \beta^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0.00E+00	1.36E-29	2.76E-30
$\text{Y}^{\bullet} + \mu^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0.00E+00	3.57E-28	6.93E-29
2 $\text{Y}^{\bullet} \Rightarrow$ produits	0.00E+00	4.17E-27	1.17E-30

ANNEXES 6

Autorisation de soutenance

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Pierre ADAM, Directeur de Recherche, Institut de Chimie de Strasbourg, Strasbourg
Monsieur Christian VOVELLE, Directeur de Recherche, Institut de Combustion Aérothermique
Réactivité Environnement, Orléans

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur LANNUZEL Frédéric

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Influence des aromatiques sur la stabilité thermique des pétroles dans les gisements"

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 20 juin 2007

Le Président de l'I.N.P.L.

F. LAURENT



Influence des aromatiques sur la stabilité thermique des pétroles dans les gisements

RESUME

Cette étude vise à mieux comprendre les réactions impliquées dans le craquage thermique des huiles en bassins sédimentaires. Des pyrolyses d'octane, de toluène et de mélanges octane/toluène ont été effectuées entre 330°C et 450°C et des pressions allant de 1 bar à 700 bar. Le mécanisme radicalaire développé permet de rendre compte de l'influence de la température et de la pression sur la distribution des produits ainsi que sur la conversion jusqu'aux conditions de gisement (200°C, 150-1000 bar). Les pyrolyses du toluène pur et du mélange octane/toluène ont permis de modéliser le rôle inhibiteur des alkylaromatiques sur le craquage des hydrocarbures. Cette étude démontre l'importance des co-réactions et donc de la composition des huiles sur la stabilité thermique des pétroles en gisements.

Mots clefs : toluène, naphthalène, xylène, octane, pyrolyses, décomposition thermique, craquage, hautes pressions, modélisation cinétique, radicaux libres, mécanisme radicalaire, effets de mélange, stabilité thermiques des huiles, méthyl-aromatiques, co-réactions, hydrocarbures, pétrole

Influence of the aromatic compounds on the thermal stability of oils in oilfields

ABSTRACT

This study aims at a better understanding of the reactions involved in the thermal cracking of oil within sedimentary basins. Pyrolysis of octane, toluene and mixtures of octane / toluene were performed between 330°C and 450°C and at pressures going from 1 bar to 700 bar. The constructed radical mechanism allows to report the influence of temperature and pressure on the distribution of products as well as the conversion from laboratory to reservoir conditions (200°C, 150-1000 bar). The pyrolysis of pure toluene and the octane / toluene mixture allowed to model the inhibition effect of alkylaromatics on the cracking of hydrocarbons. This study demonstrates the importance of co-reactions and thus the composition of oil on the thermal stability of petroleum in reservoirs.

Keywords : toluene, naphthalene, xylene, octane, pyrolysis, thermal decomposition, cracking, high pressure, kinetic modeling, free radicals, radical mechanism, effects of mixture, thermal stability of oil, methyl-aromatic compounds, co-reactions, hydrocarbons, oil