HAL
open science

Étude expérimentale et modélisation des interactions entre H2S et les hydrocarbures. Formation de composés organo-soufrés et effets cinétiques en gisement

van Phuc Nguyen

To cite this version:

van Phuc Nguyen. Étude expérimentale et modélisation des interactions entre H2S et les hydrocarbures. Formation de composés organo-soufrés et effets cinétiques en gisement. Alimentation et Nutrition. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0292 . tel-01749468

HAL Id: tel-01749468

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749468v1

Submitted on 29 Mar 2018

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Ecole Doctorale RP2E
Ressources, Produits,
Procédés et Environnement

UMR G2R CNRS 7566

UPR LRGP CNRS 3349

Thèse

présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Géosciences

par

Van Phuc NGUYEN

Ingénieur E.N.S.I.C

Sujet :

Etude expérimentale et modélisation des interactions entre H_2S et les hydrocarbures. Formation de composés organo-soufrés et effets cinétiques en gisement.

Soutenance publique le 11/12/2012

Membres du Jury :

Rapporteurs	M. Nicolas GASCOIN, Maître de Conférences HDR, Université d'Orléans M. Alain-Yves HUC, Professeur IFP School, Rueil-Malmaison
Examinateurs	M. Pierre ADAM, Directeur de Recherche CNRS, LBM Strasbourg M. Jean-François PAUWELS, Professeur, Université Lille 1 M. Jacques PIRONON, Directeur de Recherche CNRS, G2R
Directeurs de thèse	Mme Valérie BURKLE-VITZTHUM, Maître de Conférences, LRGP, UL M. Paul-Marie MARQUAIRE, Directeur de Recherche CNRS, LRGP M. Raymond MICHELS, Chargé de Recherche CNRS HDR, G2R

Avant – Propos

Je tiens tout d'abord à remercier M. Raymond MICHELS, M. Paul-Marie MARQUAIRE et Mme Valérie BURKLE-VITZTHUM pour avoir accepté la direction de ma thèse. Ils ont dirigé et suivi soigneusement ce travail, leur aide a été essentielle tout au long de cette thèse, leurs conseils avisés et leurs remarques m'ont beaucoup apporté dans la réalisation de ce mémoire.

Je remercie également à M. Nicolas GASCOIN et M. Alain-Yves HUC pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, ainsi qu'à M. Pierre ADAM, M. Jean-François PAUWELS et M. Jacques PIRONON pour leur participation au jury.

Mes remerciements s'adressent à l'ICEEL (Institut Carnot Energie et Environnement en Lorraine) qui a financé et soutenu cette thèse.

Je tiens également à remercier M. Aurélien RANDI pour la qualité de son aide dans les travaux expérimentaux et M. Roda BOUNACEUR, M. René FOURNET pour les calculs cinétiques sur le mécanisme radicalaire.

La collaboration très efficace entre l'UMR G2R CNRS 7566 (laboratoire de « Géologie et Gestion des Ressources Minérales et Energétiques) et l'UPR LRGP CNRS 3349 (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés) m'a permis d'effectuer les expériences et les simulations. Je tiens à remercier leurs directeurs, M. Michel CATHELINEAU, et son successeur M. Jacques PIRONON au G2R, ainsi que M. Gabriel WILD au LRGP pour m'avoir chaleureusement accueilli au sein de leur unité de recherche.

Merci également à M. Pierre SCHUHMACHER, directeur du CREGU pour son soutien financier au cours de la thèse.

Un grand merci à l'ensemble des collaborateurs du G2R : très bonne ambiance avec mes camarades dans mon bureau : Thierry G., « le prince Titi », qui est très spécial, aime voyager partout et a toujours des histoires à raconter très marrantes, les deux nouveaux jeunes Ogier H. et Claire P. avec plein d'idées, animés au labo avec une ambiance active. D'autre part, je remercie beaucoup Aymeric S., un ami très doux qui était toujours à mon côté dans les premiers temps : on avait sans cesse des batailles avec le « super four thermodésorption », les capsules à souder …, et pas mal de points communs dans « la recherche » … , M. Pierre

FAURE, un beau chef, aime la musique, la culture, les films … et toujours le champion dans « Tout le monde veut prendre sa place », M. Yann HAUTEVELLE, qui est très calme et aime les spectacles, M. Ashkan SEYED, chef Iranien avec des très bons gâteaux, un grand esprit de travail avec les aller-retour en Iran, M. Gille Bessaque, très gentil qui se trouve tout le temps dans la salle avec les grandes machines. D'autre part, j'ai la chance de travailler dans un labo avec les très jolies filles, comme Coralie B., « Coco », une super spécialiste sur les machines GC-MS et les mesures analytiques, Olivia B., « mon Oliv' », qui est toujours animée avec les jeux, la musique et les dessins, Pascale B. qui donne les astuces utiles avec les documents très intéressants, Yueming L., mon « Lulu », une personne très gentille avec les sourires de l'optimisme et les conseils qui m'aident beaucoup, Fatima M., « une petite fille » mais peut faire les grandes choses au labo, Mme Catherine L. une super surveillante de la vie au labo avec les boulots de qualité. Les personnels dans les deux laboratoires, Mme Laurence Huault-Mansuy, Mme Chantal Peiffert, Olinda G., Sabrina A., Delphine D., Marie C., Stéphan R., Thomas B., Céline H. … me donnent une ambiance chaleureuse.

Je remercie également l'ensemble des personnels administratifs Mme Marie-Odile C., Mme Laurence M., Melle Christine L., M. Patrick L., M. Roland M., M. Merlin … pour les aides et les conseils et pour les documents et les matériels au G2R.

Merci à mes amis Vietnamiens : anh Lâm, chị Hiền, chị Yến, Biên-Nhung, Thọ, Hiên, Việt, Thiện, em Lượng, Dũng, Tuấn, Phương Anh, Phương Trang, Ngát, Ngân Anh, Thu, Linh … et l'association des étudiants Nancy-Metz qui ont passé les bons moments au cours de mes séjours à Nancy.

Merci à toutes les autres personnes que j'ai malheureusement oubliées …

Et enfin, un grand merci à toute ma famille, mes parents et ma grande-sœur et mes grands-frères, malgré qu'ils ne soient pas en France, mais ils sont toujours à mes côtés pour me soutenir.

INTRODUCTION GENERALE……..……1

CHAPITRE 1

Contexte de l'étude

1.1. CONTEXTE ECONOMIQUE **3**

1.2. LE PETROLE **4**
1.2.1. Composition du pétrole brut *4*
1.2.2. Nature des composés soufrés dans les pétroles *5*
1.2.2.1 Distribution des composés soufrés dans un pétrole 9
1.2.2.2 Evolution du soufre dans les pétroles 10
1.2.2.3 Etudes sur l'origine du soufre dans les sédiments. 10
1.2.3. Interaction H_2S/ hydrocarbures soufrés/ huiles. *11*
1.2.4. H_2S : un gaz acide dont la réactivité doit être comprise et maîtrisée. *15*

1.3. ETUDES CINETIQUES DE PYROLYSE DE COMPOSES SOUFRES **16**
1.3.1. H_2S *16*
1.3.2. Autres composés soufrés *17*
1.3.2.1. Thiols 17
1.3.2.2. Composés soufrés thiophéniques 18

1.4. CHOIX DES REACTIFS ET DES CONDITIONS D'ETUDE **19**
1.4.2. Composés modèles *20*
1.4.2.1. Famille des alcanes 20
1.4.2.2. Famille des aromatiques 20
1.4.2.3. Autres cas 21
1.4.3. Système expérimental *21*
1.4.4. Conditions opératoires *22*

1.5. CONCLUSION **23**

CHAPITRE 2

Méthodes expérimentales et analytiques

2.1. PYROLYSE **25**
2.1.1. Choix du dispositif de pyrolyse *25*
2.1.2. Description du dispositif expérimental *25*
2.1.3. Introduction du gaz H_2S *28*
2.1.3.1. Préparation des capsules 28
2.1.3.2. Remplissage des capsules 29
2.1.3.3. Mode d'estimation de la quantité de gaz chargée dans la capsule 32
2.1.3.4. Ouverture des capsules 33

2.2. TECHNIQUES ANALYTIQUES 33
2.2.1. Identification des produits de pyrolyse par GC-MS 33
2.2.2. Dosage des produits légers par Thermodésorption – TCD 34
2.2.2.1. Four de thermodésorption 35
2.2.2.2. Système chromatographique 35
2.2.3. Dosage des composés soufrés par FPD 37

2.3. EFFET DE PAROI 41

2.4. ETAT DE PHASES 42

2.5. CONCLUSION 44

CHAPITRE 3

Etude de la pyrolyse du mélange binaire *n*-octane/H_2S

INTRODUCTION 45

3.1. CONDITIONS OPERATOIRES 45

3.2. PRODUITS DE LA REACTION 46
3.2.1. Chromatogrammes 46
3.2.2. Produits principaux 47

3.3. EVOLUTION DES PRODUITS PRINCIPAUX 48
3.3.1. Produits légers 48
3.3.1.1. En fonction de la durée de pyrolyse 48
3.3.1.2. En fonction de la température de pyrolyse 50
3.3.2. Produits soufrés 51
3.3.2.1. En fonction de la durée de pyrolyse 51
3.3.2.2. En fonction de la température de pyrolyse 53

3.4. RENDEMENT ET SOMME DES PRODUITS DOSES 54
3.4.1. Rendement en produits 54
3.4.2. Evolution de la somme des produits dosés 56

3.5. CONCLUSION 57

CHAPITRE 4

Mécanisme détaillé de la pyrolyse du mélange binaire *n*-octane/H_2S

4.1. MECANISME DES COMPOSES PURS 59
4.1.1. Pyrolyse du n-octane pur 59
4.1.2. Pyrolyse de H_2S pur 61

4.2. COUPLAGE DES MECANISMES 62

4.3. VOIES DE FORMATION DES ESPECES PRINCIPALES 67

4.4. ESTIMATION DES DONNEES THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES 71

4.5. VALIDATION ET ANALYSE DU MECANISME REACTIONNEL 73
4.5.1. Simulation de la formation des produits principaux 73
4.5.1.1. Les composés soufrés 74
4.5.1.2. Les composés hydrocarbonés 75
4.5.2. Analyse cinétique du mécanisme 76
4.5.2.1. Analyse cinétique en présence de H_2S 76
4.5.2.2. Influence cinétique de H_2S sur la pyrolyse du n-octane 81
4.5.2.3. Longueur de chaîne 83
4.5.2.4. Analyse des flux 85

4.6. CONCLUSION 90

CHAPITRE 5

Autres mélanges réactionnels

5.1. OCTANE - THIOLS

INTRODUCTION 91

5.1.1. Conditions opératoires 91
5.1.2. Résultats expérimentaux 92
5.1.2.1. Produits de réaction 92
5.1.2.2. Quantification des produits principaux 96
5.1.2.3. Comparaison entre les deux systèmes 98
5.1.3. Voies réactionnelles proposées pour la formation des produits principaux 100
5.1.4. Conclusion 103

5.2. PYROLYSE DU MELANGE OCTANE ET H_2S EN PRESENCE D'UN ALCENE

5.2.1. Conditions expérimentales 103
5.2.2. Produits de réaction 104
5.2.3. Dosage des produits soufrés 104
5.2.4. Comparaison des pyrolyses du mélange octane et H_2S avec et sans hexène 106

5.3. ALKYLBENZENES + H_2S

INTRODUCTION 108

5.3.1. Réactifs 109
5.3.2. Résultats expérimentaux 109
5.3.2.1. Conditions opératoires 109
5.3.2.2. Produits de la réaction 110
5.3.2.3. Analyse quantitative des principaux produits 118
5.3.2.4. Rendements et évolution des produits soufrés 122
5.3.2.5. Mécanisme proposé pour pyrolyse du mélange alkylbenzène/H_2S 123
5.3.3. Conclusion 131

5.4. HUILE + H_2S

INTRODUCTION **131**

5.4.1. Réactif *132*
5.4.2. Résultats expérimentaux *132*
5.4.2.1. Conditions opératoires 132
5.4.2.2. Justification du choix de l'huile 133
5.4.2.3. Produits de la réaction 134
5.4.2.4. Comparaison avec une huile naturelle soufrée 135
5.4.2.5. Evolution des produits soufrés en fonction du temps et de la température de pyrolyse 137
5.4.2.6. Analyse des produits soufrés principaux 139
5.4.3. Conclusion *141*

CHAPITRE 6

Application aux conditions géologiques

6.1. SIMULATIONS DU MECANISME A 150°C ET 200°C **143**

6.2. EVOLUTION DES PRODUITS SOUFRES A 200°C **145**

6.3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA REACTION **148**
6.3.1. Influence sur le facteur d'inhibition FI *148*
6.3.2. Influence sur la distribution des produits *152*

6.4. INFLUENCE DU TEMPS SUR LE FI A 200°C **154**

6.5. DISCUSSION : INFLUENCE DE H_2S SUR LA STABILITE DES HYDROCARBURES DANS LES RESERVOIRS **155**

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES……..**161**

Liste des publications et des communications

Bibliographie

Plan des annexes

Annexes

Introduction générale

Depuis le début de son exploitation commerciale dans les années 1850, le pétrole est devenu une des principales sources d'énergie du monde industrialisé. La consommation de pétrole augmente avec le développement économique et la croissance de la population mondiale. Par contre, il existe deux craintes liées à cette évolution :

- la première est la crainte d'une pénurie de pétrole ;

- la seconde est la crainte du réchauffement climatique lié aux émissions des gaz à effet de serre, responsables de l'augmentation de la température globale de la planète et des phénomènes de changement climatique.

Avec la demande croissante de pétrole, les recherches sur des technologies avancées deviennent essentielles, afin d'accéder aux ressources non-conventionnelles telles que des gisements très profonds, les huiles et gaz de schiste, des huiles lourdes ou à très haute teneur en soufre …

La compréhension de l'origine des composés soufrés dans le pétrole, du rôle que joue H_2S sur les hydrocarbures dans les conditions géologiques (pression de plusieurs centaines de bars, température comprise entre 50 et 250°C) peut permettre de mieux estimer le coût de l'exploitation du pétrole et des traitements associés.

Les travaux disponibles dans la littérature traitent de la formation de H_2S à partir de la décomposition thermique des kérogènes soufrés ou des interactions organo-minérales par réduction thermochimique des sulfates (« TSR ») (*Baskin et Peters, 1992 ; Machel et al., 1995 ; Heydari, 1997 ; Amrani et al., 2008b*). Il est aujourd'hui admis que H_2S dans les réservoirs pétroliers, lorsqu'il est abondant, dérive principalement de ce deuxième processus (*Krouse et al., 1988 ; Heydari et Moore, 1989 ; Manzano et al., 1997 ; Cai et al., 2003*). Cependant, très peu de travaux décrivent la réactivité de H_2S avec les hydrocarbures au sein des réservoirs pétroliers. Par ailleurs, peu de données sont disponibles sur la stabilité et la réactivité des composés organiques soufrés en mélange avec des hydrocarbures.

Ainsi, les objectifs de la thèse sont :

- d'identifier et de construire des modèles réactionnels permettant de décrire les interactions entre H_2S et les hydrocarbures (alcanes, aromatiques).

- d'observer l'impact des composés organiques soufrés (thiols) sur le craquage d'un alcane.

- de comparer la distribution des produits soufrés obtenue par pyrolyse d'une huile en présence d'H_2S et celle d'une huile naturelle soufrée.

- d'extrapoler le modèle cinétique aux conditions de temps-température géologiques

Les travaux consistent à pyrolyser à haute pression en laboratoire des composés modèles, seuls et en mélanges afin d'identifier les produits de réactions, d'en déduire les réactions chimiques impliquées et de construire un modèle cinétique radicalaire détaillé. Une fois le mécanisme cinétique établi, il sera appliqué à l'évolution des fluides hydrocarbonés et soufrés dans les gisements ; ceci permet de prévoir la stabilité thermique des pétroles en présence de H_2S et la genèse de H_2S en gisement.

Ce mémoire comporte *6 chapitres*. Le *premier chapitre* introduit le contexte de l'étude et présente le rôle important du pétrole dans le monde, la composition du pétrole dont les composés soufrés, les études cinétiques disponibles dans la littérature sur le craquage thermique des composés modèles soufrés, les composés modèles choisis pour cette étude et les conditions expérimentales. Dans le *chapitre 2*, les techniques expérimentales et analytiques sont présentées. L'étude de la pyrolyse du mélange binaire C_8/H_2S en termes de résultats qualitatifs et quantitatifs est présentée au *chapitre 3*. Puis, le mécanisme détaillé de pyrolyse de ce mélange et la validation du mécanisme établi sont explicités dans le *chapitre 4*. L'objet du *chapitre 5* est l'étude de la réactivité de différents mélanges avec un composé soufré : *n*-octane/thiol, *n*-octane/H_2S/1-hexène, alkylbenzène/H_2S et huile/H_2S. L'étude de la formation et de l'évolution des produits soufrés dans ces mélanges permet une meilleure compréhension de la chimie du soufre dans les pétroles. La simulation dans les conditions de gisement du mécanisme de craquage de C_8/H_2S est présentée au *chapitre 6*. Enfin, ce mémoire se termine par une conclusion générale présentant une synthèse des résultats obtenus sur la chimie des composés soufrés dans les huiles qui est proposée ainsi que les perspectives de ce travail.

Chapitre 1

Contexte de l’étude

1.1. Contexte économique

La consommation de pétrole dans le monde est en expansion. La croissance de la demande en pétrole est soutenue en Chine, en Inde et reste stable, voire progresse légèrement aux États-Unis, en Europe et au Japon, ainsi que dans les pays en voie de développement.

Cependant, les ressources fossiles sont limitées et inéluctablement un maximum de production sera atteint à plus ou moins long terme. Le pic de Hubbert ou "pic pétrolier" (*peak oil*) qui correspond au moment à partir duquel la production mondiale de pétrole commencera à décliner, devient un problème à résoudre. Les réserves en hydrocarbures représentent encore plusieurs décennies de consommation, mais cette contrainte amène dès à présent à initier la transition énergétique qui permettra la substitution progressive du pétrole. Pendant cette période de transition, le pétrole devra probablement être utilisé de manière différente, plus rationnelle et plus propre en faisant appel dès que possible à de nouvelles sources d'énergie. Aujourd'hui, aucune énergie alternative ne peut assurer seule, en l'état actuel des technologies, la succession du pétrole.

Du point de vue du pétrole, il y a encore beaucoup de ressources pour répondre à la demande, par exemple, des ressources non-conventionnelles qui sont abondantes et peu exploitables. De nombreux défis technologiques devront être relevés dans les années à venir afin, d'une part de repousser l'avènement de ce *peak-oil* et, d'autre part, de préparer la transition énergétique. Il existe plusieurs défis à résoudre :

- les progrès en exploration ;
- l'amélioration du rendement en production ;
- le développement de champs jusqu'à présent inaccessibles ;
- la valorisation de bruts extra-lourds tels que les bruts Vénézuéliens ou Canadiens ;
- la maximalisation de la transformation du pétrole brut afin de convertir au maximum les produits lourds tels que les fuels (utilisés comme combustibles, entre autres pour fournir de l'électricité) en carburants pour le transport. L'électricité peut, quant à elle, être fournie par d'autres moyens tels que le nucléaire, l'hydraulique, l'éolien, le photovoltaïque etc. ;
- la diversification des sources d'énergie en utilisant la transformation du charbon, du gaz et de la biomasse pour produire des carburants de synthèse ;
- le captage et le stockage du CO_2.

1.2. Le pétrole

Le phytoplancton marin, fossilisé dans des roches très généralement à grains fins est transformé en kérogène, un solide organique. Ce dernier, une fois enfoui en profondeur par la subsidence des bassins sédimentaires, va subir des transformations sous l'effet de la chaleur (50-120°C), de la pression (100-1500 bar) et du temps (quelques millions à plusieurs dizaines de millions d'années). Ces transformations ont notamment pour conséquence la formation de liquides et de gaz hydrocarbonés. Une roche contenant plus de 1% en masse de kérogène, ayant généré des hydrocarbures, est appelée « roche-mère active ». Une fois expulsé de la roche-mère, le liquide hydrocarboné accompagné de gaz est appelé « pétrole ». Ce dernier, sous l'effet de la poussée d'Archimède, va migrer dans les milieux poreux perméables des roches ainsi que dans les fractures. Lorsque sa migration est stoppée par une roche imperméable (la roche « couverture ») et qu'une accumulation de pétrole et de gaz a lieu (dans la roche « réservoir »), on parle de piège pétrolier (*Tissot et Welte, 1984 ; Magoon et Dow, 1994*).

1.2.1. Composition du pétrole brut

La composition des pétroles est très variable et dépend du type de kérogène présent dans la roche-mère, de la maturité de l'huile et de son histoire géologique. Elle est constituée en général par quatre familles de composés (*Tissot et Welte, 1984*) :

- les hydrocarbures saturés

- les aromatiques

- les résines

- les asphaltènes

Les hydrocarbures saturés sont constitués par les n-alcanes, les iso-alcanes et les cycloalcanes (naphtènes).

Les aromatiques contiennent les mono-aromatiques, les poly-aromatiques, les cycloalkyl-aromatiques et les composés hétéroatomiques. Les composés soufrés, comme les dérivés du thiophène (benzo-, dibenzothiophènes), peuvent atteindre environ 23,4% en masse dans la fraction aromatique (5% de la masse des pétroles les plus soufrés) (*Vandenbroucke et Largeau, 2007*).

Les résines et les asphaltènes sont des composés polycycliques polaires très complexes formant des structures supramoléculaires de masse molaire apparente élevée (300 et 1000 $g.mol^{-1}$ pour les résines, > 10 000 $g.mol^{-1}$ pour les asphaltènes) contenant des éléments mineurs (comme S, N, O) et des métaux. Dans les huiles brutes non dégradées, leurs quantités varient jusqu'à 40% en masse. Par contre, pour les pétroles plus matures, elles diminuent car les résines et les asphaltènes sont thermiquement craqués en composés plus légers et en pyrobitume.

Le vanadium peut représenter jusqu'à 75% de la teneur en métaux suivi du nickel. *Hunt (1979)*, *Tissot et Welte (1984), Lopez et Lo Monaco (2004)* ont montré que l'abondance du vanadium est proportionnelle à la teneur en soufre du pétrole brut.

1.2.2. Nature des composés soufrés dans les pétroles

Ho et al. (1974) ont distingué les différents types de composés soufrés en analysant 79 échantillons de pétroles bruts :

- composés soufrés non-thiophéniques : thiols (ou mercaptans), sulfures, disulfures.

- composés soufrés thiophéniques (ou dérivés du thiophène) : thiophènes, benzothiophènes, dibenzothiophènes, benzonaphtothiophènes.

- composés soufrés non-identifiés.

Le soufre natif sous forme S_8 et le gaz H_2S sont présents dans certains pétroles.

Les tableaux 1.1 et 1.2 regroupent les différents composés soufrés dans les pétroles (*Rall et al., 1972 ; Tissot et Welte, 1984*).

- *Le soufre libre S* : Il est très peu présent dans les bruts, mais il existe dans certains bruts sous forme de suspension ou à l'état dissous, par exemple, le brut de Goldsmith (Texas, Etats-Unis) avec 1% en masse de soufre libre pour 2,17% de soufre total.

- *L'hydrogène sulfuré H_2S* se trouve dans les gaz du gisement et dissous en faible partie dans le brut (<50 ppm en poids). Au cours des traitements des pétroles (raffinage, craquage catalytique, hydrodésulfuration, craquage thermique), H_2S peut être exsolvé, ce qui provoque des phénomènes corrosifs sur le matériel.

- *Les thiols*

Les thiols (ou mercaptans) sont des composés dérivés de H_2S par le remplacement d'un atome hydrogène par un groupe alkyle ou cyclo-alkyle. Ils contiennent le groupe fonctionnel R-SH qui est fragile (74 kcal.mol^{-1}) ; ils sont corrosifs et malodorants. Les thiols sont présents en faible concentration dans les pétroles bruts ; on peut trouver des thiols comme le méthanethiol, l'éthanethiol, le 2-méthylpropanethiol, le 2-méthylheptanethiol dans les pétroles bruts. Par contre, les thiols aromatiques ont été très peu observés.

Orr (1974) a mis en évidence l'évolution de la teneur en thiols selon l'origine des pétroles matures. Les thiols atteignent les concentrations les plus élevées dans les pétroles très matures ou les pétroles des réservoirs carbonatés profonds. Par les processus de réduction thermochimique des sulfates, les réservoirs carbonatés contiennent une grande quantité de H_2S et ce dernier peut réagir avec les composés organiques (l'huile, le condensat ou les gaz) pour générer les thiols (*Cai et al., 2003*).

- *Les sulfures* (thia-alcanes, thia-cycloalcanes)

Les sulfures (R-S-R') sont stables avec leur température d'ébullition qui est plus élevée que celle des mercaptans. Ils sont non acides donc non corrosifs et peu odorants. Ils sont en général en faible abondance dans les pétroles (*Guadalupe et al., 1991, Riboulleau et al., 2000*). *Sinninghe Damsté et al. (1986)* ont observé des alkyl-thiolanes dans des sédiments à Apennines (Italie).

- *Les disulfures* (R-S-S-R') ont la même structure que les sulfures, mais avec un atome de soufre en plus (*Riboulleau et al., 2000)*.

- *Les composés thiocycliques*

Les thiophènes alkylés sont des composés majeurs dans les extraits des sédiments et de plusieurs huiles brutes immatures (*Sinninghe Damsté et al., 1986, 1987, 1989, 1998 ; Peakman et al., 1989 ; Vallejos et al., 1989 ; Sinninghe Damsté et De Leeuw, 1990 ; De Leeuw et Sinninghe Damsté, 1990*) et ils peuvent être un indicateur pour étudier le changement du paléoenvironnement (*Kohnen et al., 1990*). Il y a également des benzothiophènes, des dibenzothiophènes (DBTs) et leurs dérivés alkylés, des naphténophénanthrènes et des naphténoanthracènes qui contiennent un ou plusieurs cycles naphténiques et aromatiques avec un seul atome de soufre (*Orr, 1978 ; Hughes, 1984 ; Chakhmakhchev et Suzuki, 1995a, b ; Li et al., 2012*). *Hanin et al. (2002)* ont utilisé deux composés soufrés de type alkyl-2-thiaadamantanes (1,5-diméthyl et 1-méthyl) comme

marqueurs de la sulfuration sous contraintes thermiques élevées dans les réservoirs pétroliers profonds.

Thiols (mercaptans)	1-propanethiol	cyclohexanethiol	benzènethiol
Disulfures	2,3-dithiapentane (éthyl méthyl disulfure)	1,2-dithiacyclopentane (1,2-dithiolane)	
Sulfure			
Thiaalcanes	2-thiapentane		
Thiacycloalcanes	thiacyclopentane (thiolane)	2-méthyl thiacyclopentane	
	thiacyclohexane (thiane)	2,6-diméthyl thiacyclohexane	
	6-thiabicyclo [3,2,1]octane	2-thiabicyclo [2,2,2]octane	
	1-thiaindane	2,2-diméthyl-1-thiaindane	2,5-diméthyl-1-thiaindane
	2-thiaadamantane	1-méthyl-2-thiaadamantane	1,5-diméthyl-2-thiaadamantane

Tableau 1.1. Exemples de composés soufrés non-thiophéniques dans les pétroles.

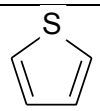
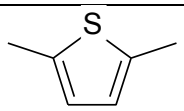
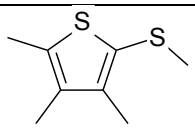
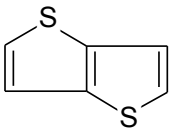
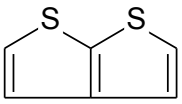
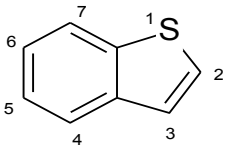
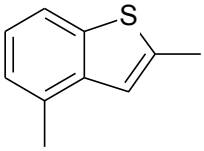
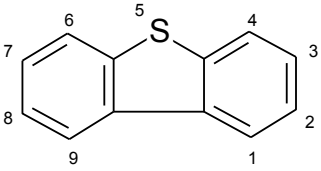
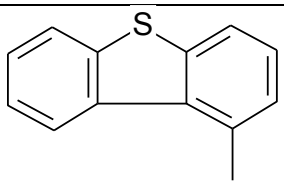
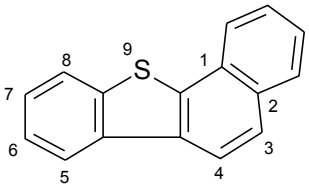
	Thiophènes	
 thiophène	 2,5-diméthylthiophènes	 3,4,5-triméthyl-2(1-thiaéthyl)-thiophène
 thieno [3,2-b] thiophène	 thieno [2,3-b] thiophène	
	Benzothiophènes	
 benzo [b] thiophène	 2,4-diméthylbenzo [b] thiophène	
	Dibenzothiophènes	
 dibenzo [bd] thiophène	 1-méthyldibenzo [bd] thiophène	 9-thia-1,2-benzofluorene

Tableau 1.2. Exemples de composés soufrés thiophéniques dans les pétroles.

Pour estimer la quantité de soufre total (sous toutes ses formes) contenue dans les huiles brutes, on mesure la quantité de SO_2 formée par la combustion d'un échantillon ; on peut aussi doser le soufre élémentaire et le H_2S dissous.

1.2.2.1 Distribution des composés soufrés dans un pétrole

La distribution des composés soufrés peut être étudiée à travers l'analyse d'huiles naturelles soufrées ou par maturation artificielle des kérogènes riches en soufre (*Vallejos et al., 1989 ; Wang et al., 2010*) (figure 1.1).

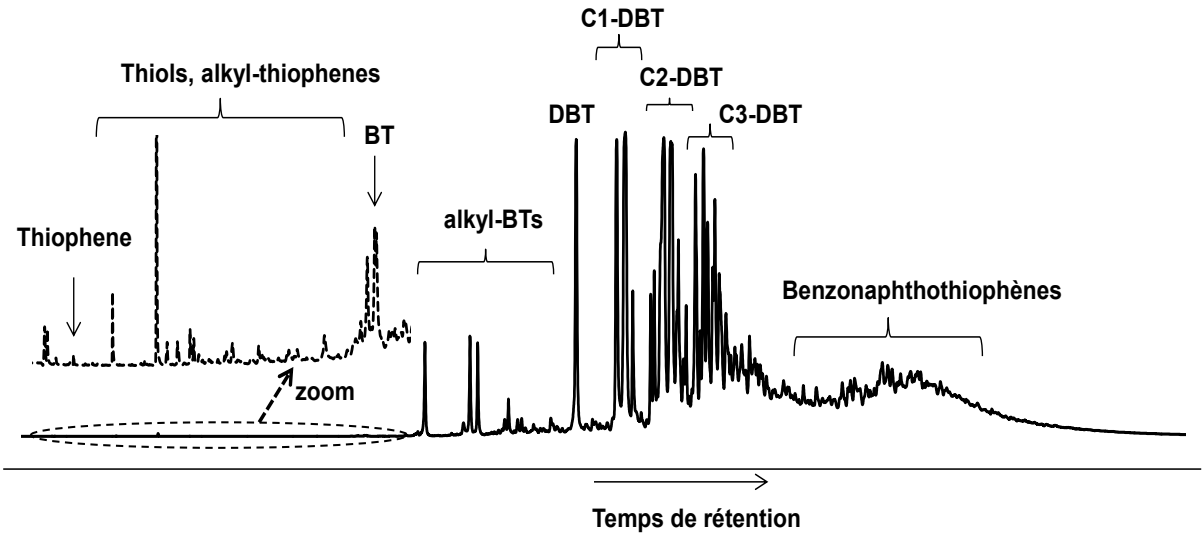


Figure 1.1. Distribution des composés soufrés dans une huile brute de Kazakhstan.

Ho et al. (1974) ont observé que les pétroles immatures contiennent la teneur la plus importante en composés soufrés non-thiophéniques et les pétroles matures, dans les réservoirs très profonds aux hautes températures, sont à faible taux de soufre total mais conservent essentiellement les composés organiques soufrés stables, comme les dibenzothiophènes.

En particulier, la distribution des dérivés du thiophène dans le pétrole brut a été étudiée par plusieurs auteurs. *Schou et Myhr (1988), Radke et al. (1991), Hughes et al. (1995), Chakhmakhchev et al. (1997)* ont proposé l'utilisation de la distribution des isomères du méthyl-DBTs dans le pétrole brut comme indicateur des réservoirs carbonatés. *Ho et al. (1974)* ont montré que le rapport entre les benzothiophènes et les dibenzothiophènes diminue avec l'augmentation de maturité du pétrole et l'utilisent comme un indicateur de maturité. *Vallejos et al. (1989)* ont utilisé les différents rapports entre les composés soufrés légers (thiophène, alkylthiophènes) et les composés soufrés lourds (BT, alkyl-BTs) en fonction de la maturité.

1.2.2.2 Evolution du soufre dans les pétroles

Tissot et Welte (1984) ont étudié 9347 échantillons d'huile brute et observé une teneur moyenne en soufre de 0,65% en masse. Les huiles contenant moins de 1% de soufre sont classées comme huiles à basse teneur en soufre (environ 7500 huiles brutes) et celles de plus de 1% de soufre sont les huiles à haute teneur en soufre. En général, les réservoirs riches en carbonates génèrent des huiles hautement soufrées et les huiles à basse teneur en soufre proviennent des réservoirs riches en argile (*Hunt, 1979 ; Tissot et Welte, 1984 ; Orr, 1986*).

La teneur en soufre dans le pétrole brut dépend du kérogène source et de la maturité (*Orr, 1974, 1986*). Cette teneur a tendance à diminuer avec la maturité du pétrole (*Ho et al., 1974*). *Orr (1986) et Sinninghe Damsté et al. (1992b, 1993)* ont proposé que, lorsqu'un kérogène contient un rapport atomique S_{org}/C supérieur à 0,04, ce kérogène soit appelé kérogène de « Type –S ». Pour les rapports $0,02 < S_{org}/C < 0,04$, le kérogène est considéré comme ayant une teneur en soufre moyenne et lorsque $S_{org}/C < 0,02$, il s'agit d'un kérogène faiblement soufré.

La perte du soufre peut être liée à l'évolution du kérogène avec l'augmentation de l'enfouissement des sédiments qui conduit ainsi à :

- la libération de H_2S (*Aizenshtat et al., 1995) ;*

- la transformation du soufre en des composés insolubles : les bitumes ou les pyrobitumes (*Sassen, 1988*).

De plus, les kérogènes de « type –S » peuvent générer du pétrole à des températures plus basses que celles des kérogènes normaux car ils contiennent des liaisons faibles C-S et S-S qui sont faciles à casser par échauffement au cours des temps géologiques (*Tissot et Welte, 1984 ; Orr, 1986 ; Tomic et al., 1995*). *Lewan (1998)*, *Aizenshtat et Amrani (2004a, b)* ont proposé que la présence des radicaux soufrés dans le kérogène lors de sa maturation thermique joue un rôle important dans le mécanisme de formation du pétrole à partir du kérogène.

Par contre, les connaissances sur la formation des composés soufrés dans le pétrole restent limitées.

1.2.2.3 Etudes sur l'origine du soufre dans les sédiments

L'identification des composés soufrés et la connaissance du rôle du soufre dans la formation du pétrole ont fait l'objet de très nombreux travaux comme par exemple ceux de

Orr (1986), Sinninghe Damsté et al. (1989a, b, c), Orr et Sinninghe Damsté (1990), Lewan (1998), Song et al. (1998).

Une technique très répandue pour les études de maturation artificielle des composés organiques soufrés dans les sédiments et les kérogènes riches en soufre, est la pyrolyse sous pression d'eau (hydrous pyrolysis) (*Koopmans et al., 1995, 1998 ; Lewan et al., 2006 ; Song et al., 2005, 2012*).

Cette méthode a aussi été utilisée pour étudier la réactivité des composés soufrés (*Katritzky et al., 1991*), à plus haute température, 350°C (*Katritzky et al., 1992*) ou dans l'eau supercritique à 460°C (*Katritzky et al., 1994*).

Plusieurs méthodes sont utilisées pour évaluer l'origine de H_2S, telles que :

- l'étude de la distribution et de la forme de la pyrite dans les réservoirs (*Amrani et al., 2005*) ;

- l'activité microbiologique des eaux ;

- la signature isotopique du soufre ($\delta^{34}S$) dans H_2S (*Cai et al., 2005)*, dans les composés organiques soufrés de l'huile et dans les composés inorganiques (sulfates) de l'eau associée (*Krouse et al., 1988 ; Connan et Lacrampe-Couloume, 1993 ; Amrani et al., 2005, 2006, 2008a ; Cai et al., 2009*) ou la signature isotopique de l'oxygène ($\delta^{18}O$), la salinité de l'eau ou la signature isotopique du carbone ($\delta^{13}C$) dans le réservoir (*Krouse et al., 1988 ; Heydari et Moore, 1989 ; Worden et Smalley, 1996 ; Worden et al., 1996 ; Cai et al., 2001, 2004, 2010*) ;

- l'étude des interactions roche / eau / pétrole dans un réservoir (*Worden et al., 1996*).

1.2.3. Interaction H_2S/ hydrocarbures soufrés/ huiles

Le gaz naturel dans les gisements est habituellement constitué majoritairement du méthane, avec des quantités variables d'éthane, de propane, de butane, et accompagné de gaz acides comme CO_2 et H_2S. La présence de gaz acides peut déprécier la valeur économique d'un gisement. Cependant dans certains cas (gisement de Lacq en France ; les gisements du Kazakhstan) les réserves en hydrocarbures sont conséquentes et l'exploitation a lieu bien que H_2S soit abondant. L'hydrogène sulfuré est un gaz toxique, incolore et corrosif qui nécessite des précautions supplémentaires lors du forage, de la récupération et du traitement des

hydrocarbures. Son origine dans les réservoirs provient de quatre sources principales (*Orr, 1977*) (figure 1.2).

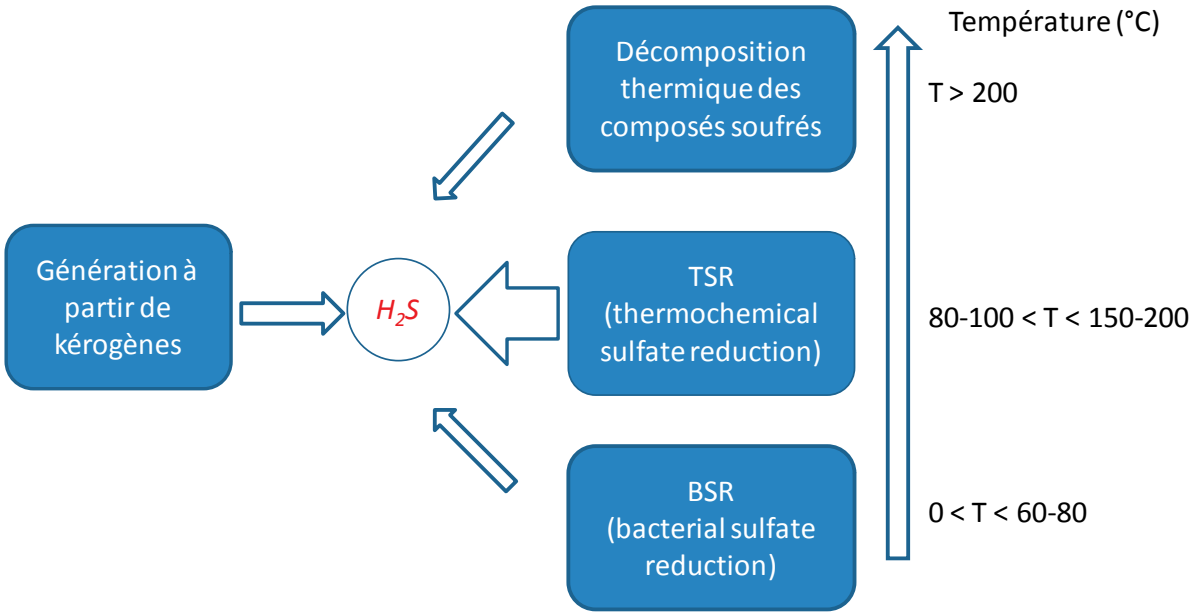


Figure 1.2. Origine de la formation de H_2S dans les réservoirs.

- Le craquage thermique des kérogènes riches en soufre permet de générer des composés soufrés (alkylthiophènes, alkylthiolanes, alkylbenzo[b]thiophènes) et H_2S associés à la formation du pétrole (*Orr, 1986 ; Sinninghe Damsté et al., 1989c ; Eglinton et al., 1990, 1992, 1994 ; Aizenshtat et al., 1995 ; Lewan, 1998 ; Aizenshtat et Amrani, 2004a, 2004b*). *Le Tran (1972)* a montré la formation de H_2S et CH_4 dans le bassin d'Aquitaine (France) lors du craquage des kérogènes à des températures supérieures à 120°C. *Amrani et al. (2005)* ont étudié la pyrolyse d'un kérogène de Ghareb Limestone (Israel) de type II-S avec et sans eau à des températures comprises entre 200°C et 365°C durant 72 heures, par mesure de la teneur isotopique en soufre ($\delta^{34}S$) dans les principaux produits organiques et inorganiques. Les auteurs ont observé que la plupart des composés organiques soufrés libère H_2S (jusqu'à 70% en masse) par rupture des liaisons faibles C-S, S-S.

- Réduction des sulfates par des bactéries (BSR) : en milieu anaérobie, en présence d'une solution aqueuse de sulfates, les bactéries sulfato-réductrices produisent H_2S dans les conditions géologiques de basse température (0 < T < 60-80°C), à des profondeurs inférieures à 2000-2500 m (*François, 1987* ; *Elsgaard et al., 1994 ; Machel et al., 1995 ; Descrocher et al., 2004 ; Cai et al., 2005 ; Baykara et al., 2007*) selon la réaction simplifiée suivante :

$$2\ CH_2O + SO_4^{2-} \rightarrow H_2S + 2\ HCO_3^-$$

où CH_2O est un hydrate de carbone utilisé par les bactéries et SO_4^{2-} sont les ions sulfates dissous.

Ce processus est lent, sélectif et dépend de la population des bactéries, des conditions de l'environnement et de la composition du pétrole. La réduction du sulfate par les bactéries ne produit généralement pas de gaz contenant plus de 5% de H_2S (*Orr, 1977*). Dans les réservoirs, les conditions les plus favorables à l'activité de ces micro-organismes se trouvent à l'interface huile-eau pour des températures de 20°C à 60-75°C (*Berner, 1984*). *Bailey et al. (1990)* ont montré que l'action des bactéries permet d'augmenter la teneur totale en soufre dans les sédiments récents de Louisiane (États-Unis) en fonction des matières organiques et de la salinité en présence de sulfates.

H_2S peut réagir avec certains lipides et sucres présents dans le milieu (*Sinninghe Damsté et al., 1990, 1998 ; Wakeham et al., 1995*) par incorporation du soufre sur des chaînes alkyles en formant des ponts soufrés du type R-S-R'. Ce dernier participe à la formation de kérogène soufré, constitué de macromolécules très complexes et résistantes aux bactéries.

- Réduction thermochimique des sulfates (TSR) : dans les réservoirs carbonatés, H_2S peut être un gaz dominant (*Orr, 1986 ; Sassen, 1988 ; Sinninghe Damsté et al., 1988b, 1990, 1992a ; Baskin et Peters, 1992 ; Worden et al., 1995 ; Heydari, 1997 ; Amrani et al., 2008b*). Les hautes teneurs en H_2S sont issues principalement de la réaction directe des hydrocarbures avec les ions sulfates (SO_4^{2-}) en phase aqueuse (*Zhang et al., 2008b)*. La formation de H_2S par cette voie se produit à des profondeurs comprises entre 2000 et 6000 m et à des températures de 80-100°C < T < 150-200°C (*Machel et al., 1995 ; Cai et al., 2004*). Le mécanisme des processus de TSR (*Orr, 1974 ; Krouse et al., 1988 ; Heydari et Moore, 1989 ; Machel et al., 1995 ; Worden et Smalley, 1996 ; Manzano et al., 1997 ; Cai et al., 2003 ; Cross et al. 2004 ; Mougin et al., 2007 ; Zhang et al., 2007, 2008a ; Amrani et al., 2012*) peut être simplifié par :

$$C_nH_{2n+2} + nCaSO_4 \rightarrow H_2S + nH_2O + nCaCO_3 + (n\text{-}1)\ S$$

La TSR a été mise en évidence dans plusieurs bassins pétroliers dans le monde, tels que : le « Santa Maria Basin » aux USA (*Orr, 1986*), le « Lacq Field » dans le bassin d'Aquitaine (*Connan et Lacrampe-Couloume, 1993*), le « Khuff Formation » à Abu Dhabi (*Worden et Smalley, 1996*) …

- Décomposition thermique des composés soufrés : pour des réservoirs très profonds (température > 200°C), la décomposition thermique se produit sur des composés soufrés,

comme les thiols, les disulfures,… qui contiennent des liaisons faibles comme C-S, S-S. Généralement, ce processus ne produit pas de gaz tel que H_2S > 5% (*Orr, 1977*).

H_2S a été trouvé dans plusieurs bassins à des concentrations variables dans les gaz. Par exemple, dans les réservoirs de Mer du Nord ou au Nord-est du bassin Sichuan (Chine), la quantité de H_2S devient importante à des profondeurs ≥ 3500 m (*Worden et al., 2003 ; Li et al., 2005*). De plus, H_2S s'accumule dans les réservoirs carbonatés et peut atteindre à 32% (*Cai et al., 2003*). Les auteurs ont proposé que H_2S provienne de la TSR et aussi de la décomposition thermique des composés soufrés dans le pétrole. A l'inverse, H_2S peut être incorporé dans les hydrocarbures ou être piégé dans des inclusions.

Bien que l'origine de H_2S soit aujourd'hui comprise, très peu d'études traitent de l'origine des composés organiques soufrés dans ces systèmes (*Cai et al., 2003, 2009 ; Amrani et al., 2012*) lorsque leur présence dans le pétrole n'est pas héritée du craquage primaire du kérogène de la roche-mère. Surtout, l'interaction directe de H_2S avec le pétrole est très rarement abordée dans la littérature (*Zhang et al., 2008a*), notamment en termes de mécanismes et de cinétique des réactions. Pourtant, cette information est très importante car elle permet de comprendre la réactivité d'H_2S et des composés organiques soufrés dans divers problèmes qui se posent à l'industrie pétrolière : l'exploitation des gisements de pétrole de haute teneur en soufre, la récupération de pétrole lourd par injection de vapeur, la récupération assistée par injection de gaz, la séquestration de H_2S dans les réservoirs pétroliers déplétés.

La présence de H_2S en forte concentration dans les réservoirs est non seulement dépendante des mécanismes de formation, mais aussi de la nature géologique du réservoir (*Wenhui et al., 2010 ; Zhu et al., 2011*). En effet, la présence de métaux dans le milieu peut conduire à la précipitation de H_2S sous forme des sulfures (*Machel, 2001*). Par exemple, le fer dans les réservoirs peut provoquer la réduction de H_2S par la formation de pyrite et donc modifier la teneur en soufre dans les composés organiques sédimentaires (*Orr, 1977 ; Berner, 1984 ; Riciputi et al., 1996 ; Rickard, 1997 ; Rickard et Luther, 1997*). Quelques expériences sur le craquage des composés soufrés ont consisté à ajouter des métaux (comme le cadmium) pour capter H_2S sous forme de sulfures et empêcher les réactions secondaires entre H_2S et les autres espèces (*Song et al., 2005*).

1.2.4. H_2S : un gaz acide dont la réactivité doit être comprise et maîtrisée

H_2S est un gaz extrêmement inflammable, très toxique par inhalation. Le seuil de toxicité de H_2S est de 14 ppm, des concentrations de l'ordre de 500 ppm en H_2S peuvent entraîner la mort, tandis que son seuil de perception olfactive chez l'homme est de 0,008 ppm, c'est-à-dire que notre système olfactif est capable de détecter cette substance en très faible quantité.

H_2S est dangereux pour l'environnement en particulier pour la faune aquatique. Dans l'air, H_2S est facilement oxydé par O_2 ou O_3 en SO_2 qui évolue en H_2SO_4 (pluies acides) (*Association Toxicologie - Chimie, Paris, 2009*).

Dans *l'industrie du pétrole*, la maîtrise de H_2S et de tous les composés soufrés est un problème majeur qui se décline sous diverses formes :

- la corrosion des matériaux : H_2S réagit avec les métaux ce qui provoque un surcoût de maintenance des équipements de traitement. Les études ont montré que H_2S est un agent corrosif important des métaux : l'acier (*Aezola et Genesca, 2005*), le fer (*Ma et al., 2000*), le chrome (*Cheng et al., 1999*), le nickel (*Cheng et al., 2000*). Des développements technologiques spécifiques sont ainsi nécessaires pour permettre l'exploitation des gisements riches en H_2S ;

- l'empoisonnement des catalyseurs lors du raffinage (*Kako et al., 2005 ; Brightman et al., 2011*) ;

- les résidus soufrés stables (BTs, DBTs) diminuent la qualité de l'huile et doivent être maîtrisés pour assurer que les carburants produits soient moins nocifs pour l'environnement (*Kallinikos et al., 2000*) ;

- Dans le cadre de l'exploitation des réservoirs riches en hydrocarbures du gisement de Lacq, la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine avait en 1957 mis en service une unité de désulfuration du gaz. H_2S est transformé par oxydation partielle en soufre liquide et vapeur d'eau (procédé Claus) et le soufre est utilisé pour la production d'acide sulfurique. H_2S peut aussi être considéré comme une source de production de H_2 (*Baykara et al., 2007) ;*

- Dans le cadre de la récupération assistée, la maîtrise de H_2S est aussi un enjeu. Par exemple afin d'augmenter la récupération des huiles lourdes, des techniques basées sur l'injection d'eau vapeur sont mises en œuvre (Steam Assisted Gravity Drainage ou SAGD) (*Babadagli,*

2003 ; Babadagli et Al-Bemani, 2007). Les interactions physico-chimiques entre l'eau vapeur, l'huile lourde (qui contient jusqu'à 5% de soufre) et la roche conduisent à la formation de H_2S et CO_2 (*Thimm, 2004, 2008 ; Zhu et al., 2010*). La formation de H_2S dépend de la température d'injection, de la teneur en ions sulfates SO_4^{2-} dans l'eau, de la composition de l'huile, des minéraux présents dans le réservoir et de la durée de l'injection (*Kowalewski et al., 2008*). Outre la formation de H_2S à partir des composés soufrés présents dans l'huile, *Zhu et al. (2010)* ont proposé que la TSR soit un mécanisme majeur pour la formation de H_2S dans ce type de contexte ;

- Le défi du stockage en réservoir déplété. Dans le cadre de traitement de gaz acides (CO_2, H_2S), l'injection en réservoir pétrolier appauvri de H_2S est une solution à l'étude (*Bachu et Watson, 2009*). Dans ce cadre il est important d'évaluer les interactions entre H_2S et les autres constituants des réservoirs : phase aqueuse, minéraux, résidu pétrolier.

1.3. Etudes cinétiques de pyrolyse de composés soufrés

1.3.1. H_2S

La pyrolyse de H_2S pur a été étudiée par plusieurs auteurs dans des conditions de température et de pression différentes. La décomposition thermique non catalytique de H_2S dans un réacteur tubulaire en continu a été étudiée par *Kaloidas et Papayannakos (1989)* à des pressions comprises entre 1,3 et 3 atm pour des températures comprises entre 600 et 860°C ; mais également par *Tesner et al. (1989)* entre 600 - 1200°C ; ou par *Adesina et al. (1995)* à 1303-1343°C. D'autre études menées en tube à onde de choc ont été effectuées par *Woiki et Roth (1994)* à haute température : de 2160°C < T < 3164°C, et une pression d'environ 1,3 bar ; ou par *Shiina et al. (1996)* à 3013 – 3843°C et une pression inférieure à 2 bar.

Plus récemment, une étude cinétique de la décomposition thermique de H_2S à 800 - 1100°C, pour des temps de réaction compris entre 0,4 et 1,6 s sous pression atmosphérique et dans un réacteur continu parfaitement agité a été réalisée par *Binoist et al. (2003)*. La conversion de H_2S atteint jusqu'à 50%. Les auteurs ont proposé un mécanisme radicalaire comprenant 22 réactions élémentaires, dont 15 réversibles et qui rend compte des résultats expérimentaux.

D'autre part, *Mango (1983)* a effectué des expériences entre des carbohydrates [$C_m(H_2O)_n$] et H_2S à basse température (100°C à 200°C) et il a obtenu des produits soufrés comme les thiophènes, thiols, sulfures et sulfones. *Casagrande et Ng (1979)* ont prouvé que H_2S réagit avec la tourbe à la température ambiante pour donner des composés soufrés.

Uteyev (2011) a réalisé les réactions thermiques de différents composés organiques soufrés en présence de H_2S à 150°C, 500 bar pour une durée de 2 semaines. Des produits soufrés comme les disulfures ou les trisulfures et/ou le soufre élémentaire ont été formés à partir des thiolanes et des thiophènes avec H_2S. Par contre, les benzo[b]- et dibenzo[b,d]thiophènes ne réagissent pas.

1.3.2. Autres composés soufrés

Schmid et al. (1987) ont proposé que la réaction directe entre des n-alcanes et le soufre natif au début de la maturation soit une voie de formation des dialkylthiolanes et des dialkylthianes et ils ont validé cette suggestion par l'expérience.

Katritsky et al. (1991, 1992, 1994), Siskin et Katritsky (2001) ont étudié la stabilité thermique d'une gamme complète de composés organiques soufrés. *Song et al. (2005), Song et Wang (2012)* ont étudié la stabilité thermique des composés soufrés en présence d'eau. Par ailleurs, la formation de composés organiques soufrés par réaction entre les hydrocarbures et le soufre minéral a été publiée récemment par *Amrani et al. (2012).*

1.3.2.1. Thiols

Des composés soufrés tels que thiols peuvent également exister dans le pétrole brut. Ils sont plus réactifs que les hydrocarbures car ils contiennent une liaison relativement faible C-S qui se casse facilement sous contrainte thermique (énergie de liaison C-S de 74 $kcal.mol^{-1}$ contre 82 $kcal.mol^{-1}$ pour une liaison C-C ordinaire).

Yang et al. (2006) ont étudié la décomposition des alkyl-thiols (n-butylthiol, iso-butylthiol, n-hexylthiol, tert-octylthiol) à basse température (200-400°C) pendant 4 heures, pour mettre en évidence l'influence de la longueur de la chaîne carbonée ainsi que de la structure des thiols sur leur stabilité. H_2S est un des produits principaux lors la pyrolyse des thiols.

Douglas (1987) a montré que le craquage du benzènethiol ne se produit qu'à partir de 500°C. *Song et Wang (2012)* ont pyrolysé 1-nonanethiol à 200°C, 66 heures en présence d'eau, les produits obtenus sont des sulfures, des disulfures, alkyl-thiophènes et sulfones.

1.3.2.2. Composés soufrés thiophéniques

Katritzky et al. (1991) ont montré que la pyrolyse des thiols et des sulfures en présence d'eau acide à 250°C et 300°C conduit à la formation de H_2S. *Katritzky et al. (1992)* ont pyrolysé différents composés soufrés, comme le thiophène, le tétrahydrothiophène, les (di)-méthylthiophènes, les BT et DBT, sous pression d'eau à 350°C avec 10% d'acide phosphorique. Des produits soufrés sont formés mais sans H_2S. Par ailleurs, le tétrahydrothiophène et le DBT n'ont pas réagi. Les auteurs ont aussi étudié les réactions des composés soufrés dans l'eau supercritique à 460°C (*Katritzky et al., 1994*).

Winkler et al. (2002) ont pyrolysé le thiophène, le benzo[b]thiophène entre 500°C et 1100°C et le dibenzothiophène à 900°C dans un réacteur continu. La plupart des produits de pyrolyse a été identifiée par GC-MS et quelques voies de formation des produits ont été proposées.

La stabilité thermique du dibenzothiophène (DBT), qui est représentatif des hydrocarbures aromatiques soufrés dans les huiles, a été étudiée sous 100 bar et pour des températures comprises entre 375 à 500°C et des temps de réaction compris entre 1 heure et 2 mois par *Dartiguelongue et al. (2006)*. Les produits soufrés du craquage sont H_2S, les dimères du DBT, le benzothiophène et le phényl-DBT.

Song et al. (2005) ont effectué le craquage de 14 composés soufrés purs en présence d'eau, de charbon peu soufré et d'acétate de cadmium à des températures constantes comprises entre 200°C à 330°C durant 66 heures. Ils ont observé que la plupart des composés soufrés sont réactifs aux températures étudiées et H_2S est le produit principal de pyrolyse (sauf pour les BT, DBT, phényl sulfite et thianthrène qui sont thermiquement stables).

Song et Wang (2012) ont pyrolysé une série de composés soufrés, tels que les thiophène, alkylthiophènes, BT et DBT, sous pression d'eau à 230°C et 330°C pour une durée de 66 heures. Les résultats montrent que les composés thiophéniques sont stables aux températures étudiées ; quelques traces de produits ont été obtenues, sauf pour le DBT qui reste inchangé.

1.4. Choix des réactifs et des conditions d'étude

1.4.1. Huile naturelle

Afin d'étudier l'influence de H_2S sur les pétroles, des pyrolyses ont été menées sur le système H_2S-huile naturelle. L'huile de Pechelbronn a été choisie car elle ne contient pas de composés soufrés (figure 1.3) ; de plus, la comparaison de la composition de cette huile avant et après pyrolyse avec H_2S dans les différentes conditions opératoires permet d'observer la distribution des produits soufrés formés.

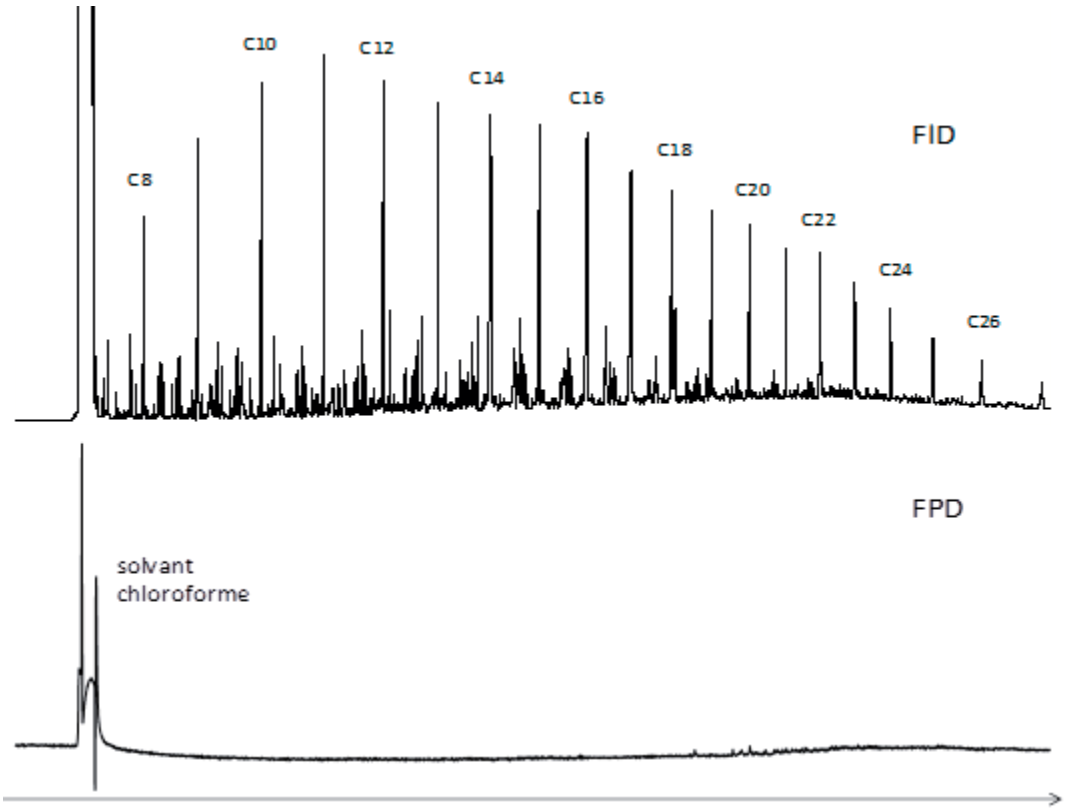


Figure 1.3. Huile de Pechelbronn diluée dans le chloroforme ($CHCl_3$) analysée par FID et FPD. Il faut noter qu'aucun composé soufré n'est détecté par le FDP.

L'utilisation d'une huile de composition naturelle permet d'étudier l'effet global de la réactivité de H_2S avec le fluide organique. Toutefois, un pétrole est un mélange complexe et il est très difficile de discerner l'origine des produits de réaction et a fortiori d'écrire les mécanismes réactionnels correspondant. Il est toutefois possible d'étudier en détails les interactions entre H_2S et des composés purs. Ces derniers ont été choisis de façon à

représenter les familles majeures d'hydrocarbures présents dans les pétroles. Un composé modèle permet de comprendre les caractéristiques réactionnelles et de modéliser ensuite l'ensemble de la famille. Par exemple, l'étude du comportement d'un n-alcane sera représentative de l'ensemble de la famille des n-alcanes, à la longueur de la chaîne carbonée près.

1.4.2. Composés modèles

1.4.2.1. Famille des alcanes

Les hydrocarbures aliphatiques sont majoritaires dans les pétroles, environ 40-80% en masse, et les n-alcanes occupent une partie importante. Le craquage thermique des n-alcanes a été étudié dans plusieurs travaux, comme la pyrolyse à haute pression du n-hexane (*Dominé, 1989, 1991 ; Dominé et al., 1990, 1998 ; Dominé et Enguehard, 1992*), du pentacosane (n-C_{25}) (*Behar et Vandenbroucke, 1996*), du n-hexadecane (*Burklé-Vitzthum et al., 2004*). Les travaux de *Lannuzel (2007), Lannuzel et al. (2010b)* montrent les effets de la pression et de la température sur la pyrolyse du *n*-octane.

Dans notre cas, le composé choisi pour la pyrolyse avec H_2S est le *n*-octane (figure 1.4) qui comporte une chaîne carbonée suffisamment longue pour être représentatif d'un n-alcane contenu dans la fraction liquide d'un pétrole et dont on possède déjà des connaissances concernant la pyrolyse du composé pur ou en mélange avec d'autres composés comme le toluène (*Lannuzel et al., 2010b*), ce qui permet d'évaluer l'impact de H_2S sur les alcanes.

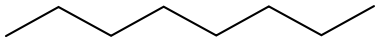


Figure 1.4. Structure du n-octane (C_8H_{18}).

1.4.2.2. Famille des aromatiques

Les alkylbenzènes appartiennent aux composés aromatiques principaux des huiles (*Tissot et Welte, 1984; Al Darouich et al., 2005*). De nombreuses publications sur la pyrolyse d'alkylbenzènes purs, comme le craquage de l'iso-propylbenzène (*Chen et Froment, 1991a*), du n-propylbenzène, de l'éthylbenzène (*Chen et Froment, 1991b*), du toluène (*Lannuzel et al, 2010a*), du 1-phénylbutane (*Savage et Korotney, 1990 ; Dominé, 1991),* du décylbenzène

(*Burkle-Vitzthum et al., 2003*), du dodecylbenzène (*Behar et al., 2002*) et du 1,2,4-triméthylbenzène (*Fusetti et al., 2010*) et la pyrolyse du mélange des aromatiques (*Smith et Savage, 1991, 1994 ; Al Darouich et al., 2006)* ont montré que leur réactivité est fortement liée à la faible énergie de la liaison C-C en position β et de la liaison C-H du substituant alkyle directement lié au cycle, par rapport aux liaisons correspondantes dans les alcanes ou les cycles aromatiques.

Dans cette famille, on s'intéresse aux composés aromatiques simples qui comportent un noyau aromatique et une chaîne aliphatique latérale, comme le toluène, l'éthylbenzène, le n-propylbenzène et le n-butylbenzène (figure 1.5).

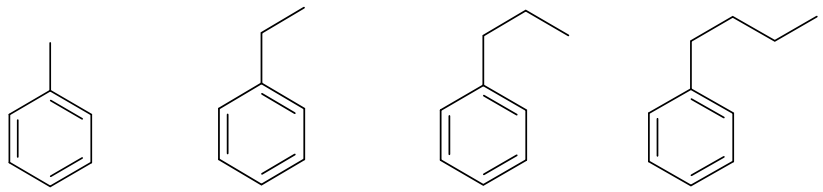


Figure 1.5. Structure des composés aromatiques étudiés : toluène, éthylbenzène, n-propylbenzène, n-butylbenzène.

1.4.2.3. Autres cas

Les thiols ne représentent qu'une partie minoritaire des pétroles, mais, grâce à la liaison R-SH faible, les thiols entraînent la formation de radicaux qui initient le craquage radicalaire des autres composés dans le pétrole. L'influence de leur réactivité sur un alcane est étudiée par la pyrolyse des 1-propanethiol et 1-hexanethiol avec le *n*-octane (figure 1.6).

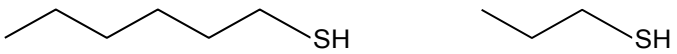


Figure 1.6. 1-hexanethiol et 1-propanethiol

1.4.3. Système expérimental

Afin d'étudier la réactivité du pétrole en présence de H_2S, la composition de chaque mélange a été préparée de façon à ce qu'elle soit représentative de celle d'un pétrole réel.

- **Composition du mélange huile/H_2S**

Au vu de la composition complexe de l'huile de Pechelbronn utilisée (sa composition exacte n'a pas été déterminée), la quantité introduite est contrôlée en masse, dans la gamme 180 à 500 mg d'huile par capsule. Le gaz H_2S est ajouté avec un rapport massique H_2S/huile de l'ordre de 1-2,5%.

- **Composition du mélange binaire *n*-octane/H_2S**

Le rapport molaire entre les deux réactifs *n*-octane/H_2S est de 80/20 ce qui correspond aux rapports hydrocarbures/gaz de réservoirs pétroliers.

- **Composition du mélange binaire *n*-octane/thiol**

Cette étude a pour le but de connaître l'influence d'un thiol – qui est un produit formé par pyrolyse du mélange *n*-octane/H_2S - sur la pyrolyse des alcanes.

Pour permettre une comparaison plus facile avec le mélange *n*-octane/H_2S, le volume de *n*-octane ajouté dans les deux mélanges est identique. Dans notre expérience, la fraction molaire *n*-octane/thiol est égale à 2,4.

- **Composition du mélange binaire alkylbenzène/H_2S**

Une étude sur quatre composés de cette famille - toluène, éthylbenzène, n-propylbenzène, n-butylbenzène - est effectuée pour comprendre la réactivité des aromatiques et l'influence du groupe alkyle sur la pyrolyse en présence de H_2S.

Une quantité équi-volumique de chaque alkylbenzène est introduite dans la capsule dans laquelle le rapport molaire alkylbenzène/H_2S varie entre 1,5 et 2,1.

1.4.4. Conditions opératoires

Les conditions de laboratoire (température, pression) appliquées dans notre étude sont les mêmes que dans plusieurs études, notamment les travaux de *Burklé-Vitzthum (2001)* et *Lannuzel (2007).*

Dans notre cas, les pyrolyses sont effectuées à des températures de 310°C à 350°C et des durées comprises entre trois jours et quelques semaines (tableau 1.4). Ceci permet d'avoir une conversion du réactif et des rendements en produits formés suffisants pour construire un modèle cinétique.

Pour des gisements de grande profondeur, la pression est en général de l'ordre de quelques centaines de bars. Au cours de la pyrolyse, on impose donc une pression maintenue constante à 700 bar, ce qui est représentatif des pressions subies par la matière organique dans les réservoirs.

Mélange *n*-octane/H_2S / Rapport molaire *n*-octane/H_2S	Température	Pression	Durée
80/20	310°C	700 bar	72 heures à 312 heures
80/20	330°C	700 bar	72 heures à 312 heures
80/20	350°C	700 bar	72 heures à 312 heures

Tableau 1.4. Conditions expérimentales des pyrolyses de n-octane/H_2S effectuées.

1.5. Conclusion

La revue bibliographique montre ainsi que soufre et matière organique sont très intimement associés dans les systèmes pétroliers. Cette association se retrouve dès les premières étapes de diagenèse (formation des kérogènes soufrés), pendant la maturation thermique (libération de H_2S et de composés organiques soufrés par les roches-mères) et dans les réservoirs pétroliers (gaz riches en H_2S). Certains de ces aspects ont fait l'objet de très nombreuses études (comme la formation de kérogènes soufrés, ou la genèse de H_2S par la TSR) alors que les études traitant de la réaction directe de H_2S avec les hydrocarbures en milieu géologique sont rares. Pourtant, cet aspect est très important dès lors que l'on s'intéresse aux réservoirs pétroliers (en tant que source d'hydrocarbures ou en tant que réservoir d'injection de gaz acide par exemple). Ceci est d'autant plus intéressant que le soufre est un atome partagé par les cycles de géochimie minérale et organique. L'étude des interactions chimiques entre H_2S et pétrole s'inscrit ainsi dans un cadre plus large qui est celui de la compréhension du cycle organo-minéral des systèmes géologiques.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales et analytiques

2.1. Pyrolyse

2.1.1. Choix du dispositif de pyrolyse

La technique de pyrolyse en milieu confiné a été choisie car elle permet de simuler correctement la maturation de la matière organique, les évolutions des échantillons par cette technique étant globalement cohérentes avec celles de la nature (*Monthioux et al., 1985, 1986 ; Monthioux, 1988 ; Landais et Monthioux, 1988 ; Monthioux et Landais, 1987, 1988, 1989a, b*).

Les expérimentations sont réalisées dans des microréacteurs fermés, constitués par des capsules en or. L'or est inerte chimiquement, très malléable et bon conducteur de la chaleur et de la pression. Les capsules vont permettre une bonne transmission de la pression (par déformation de l'or) et de la température du fluide de confinement vers le milieu réactionnel. La pression varie dans une gamme (100 à 1300 bar) analogue à celle que l'on peut mesurer dans les réservoirs géologiques. Le volume mort dans la capsule est réduit à son minimum, la capsule étant complètement écrasée par la pression imposée.

Par contre, l'utilisation de cette technique présente l'inconvénient de ne pas pouvoir analyser les effluents en continu.

2.1.2. Description du dispositif expérimental

Les capsules sont placées dans des autoclaves de 100 cm^3 de la marque Autoclave Engineer™ supportant une pression de 1,5 kbar et une température maximale de 650°C (figure 2.1), et contrôlés en pression par un système hydraulique (mélange eau-huile). La pression interne est vérifiée par un manomètre en entrée de l'autoclave.

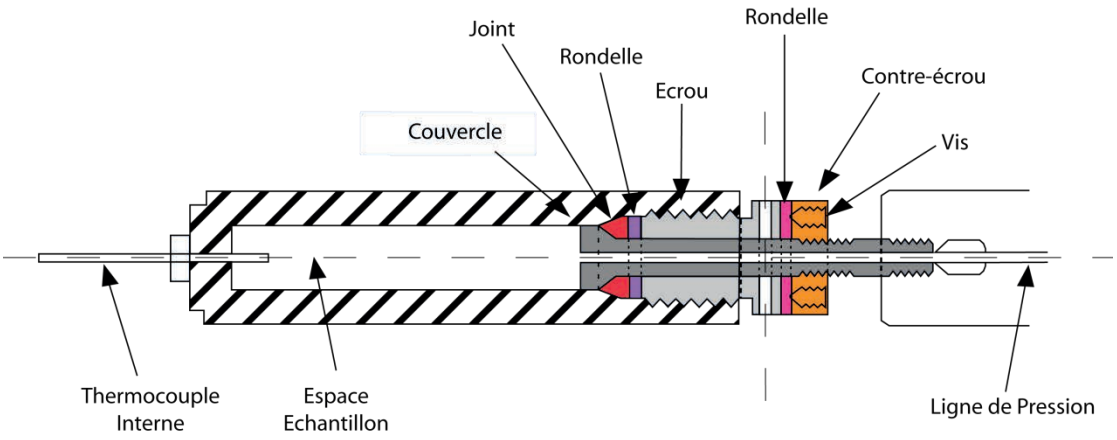


Figure 2.1. Coupe d'un autoclave.

Le chauffage est assuré par un four cylindrique placé autour de l'autoclave. Le contrôle de la température se fait par un thermocouple placé à proximité des capsules en or (figure 2.2).

Avant l'introduction de l'autoclave dans le four, ce dernier a été chauffé à une température supérieure à 100°C par rapport à la température de consigne. Cette étape permet que le four atteigne la température de consigne au bout d'environ une heure. La pression est ajustée en permanence à la valeur de 700 bar car la montée en température du four provoque une augmentation de pression.

Le temps de mise en régime du réacteur fermé (pour atteindre la température et la pression choisies) est de l'ordre de 30 à 40 minutes, ce qui reste petit par rapport aux temps de réaction étudiés qui varient entre 3 jours et 13 jours ; cette phase transitoire n'aura donc qu'un effet négligeable sur les résultats de pyrolyse.

Au cours de la pyrolyse, la température de l'ensemble peut varier autour de la valeur de consigne de ±1°C.

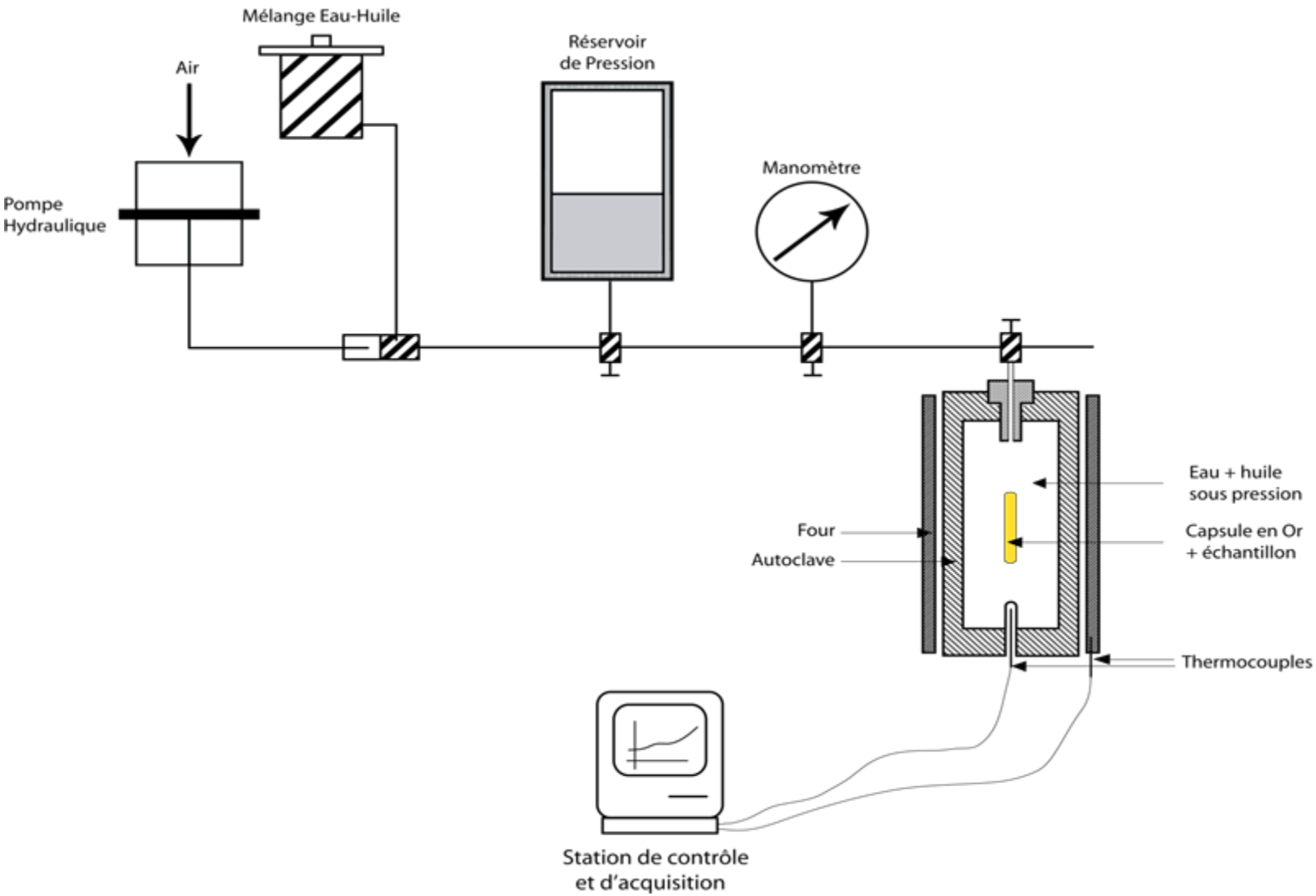


Figure 2.2. Dispositif de pyrolyse confinée.

2.1.3. Introduction du gaz H_2S

2.1.3.1. Préparation des capsules

Les tubes d'or (pureté 99,99% fourni par Heraeus - Allemagne) ont une longueur initiale de 50 cm. Le diamètre utilisé est de 5 mm, de façon à limiter le volume des gaz toxiques lors des expériences. Un coupe-tube est utilisé pour découper les tubes en plusieurs tronçons de 10 cm. Les tubes sont ensuite recuits à 700°C pendant 45 minutes de façon à rendre le métal malléable. Ceci permet ainsi une meilleure déformation de la capsule lors de sa montée en pression et évite tout risque de rupture du métal.

Avant chargement, l'une des extrémités de la capsule est soudée en croix. Puis la capsule est chargée et placée dans un étau relié électriquement au poste à soudure (figure 2.3). Le deuxième fil est relié à une pointe de graphite. La deuxième extrémité de la capsule est pincée. La tension réglée sur 1.6 kV, l'extrémité pincée de la capsule est effleurée avec la pointe du crayon en graphite pour générer un arc électrique entraînant la fusion de l'or (la température de l'arc est supérieure à 1000°C). La pointe du crayon de graphite est déplacée jusqu'à soudure complète de l'embout de la capsule.

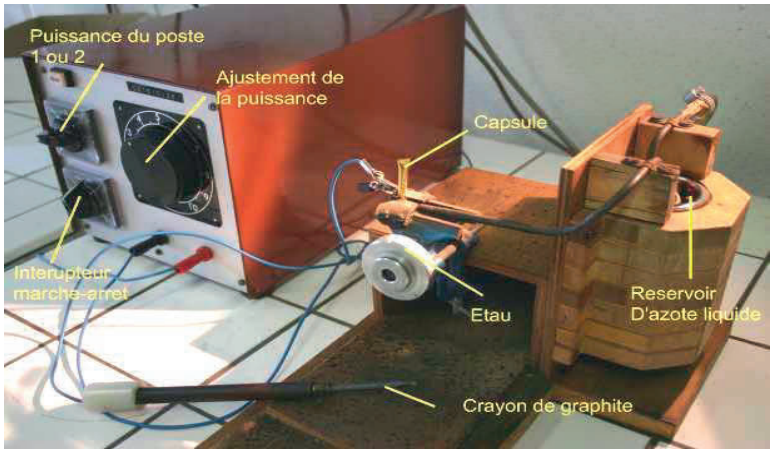


Figure 2.3. Poste à souder utilisé pour la soudure des capsules en or.

Les capsules sont ensuite numérotées et lavées au dichlorométhane puis placées à l'étuve pour évaporer le solvant.

2.1.3.2. Remplissage des capsules

Le remplissage des capsules est réalisé en deux étapes : d'abord, le chargement des phases solides ou liquides et ensuite, le chargement des phases gazeuses. Les capsules sont pesées à vide à l'aide d'une balance Mettler AT201. Entre chaque chargement, elles sont à nouveau pesées, afin de connaître la masse exacte de chaque phase ajoutée et sont protégées par un couvercle en papier aluminium afin d'éviter toute pollution extérieure.

A noter que le remplissage par la phase liquide doit être inférieur à la moitié de la capsule. Si cette quantité est dépassée, alors le volume restant est insuffisant pour piéger le gaz.

Certains gaz réactifs étant toxiques (ici, H_2S), les soudures sont réalisées sous hotte aspirante dans laquelle est installée la ligne d'injection des gaz dangereux (figure 2.4). Il est strictement obligatoire de porter des protections, comme le masque, des lunettes … pour les travaux avec H_2S. Le G2R a ainsi équipé ses laboratoires et développé des procédures permettant de manipuler ce gaz en expérimentation et en analyses, ce qui a notamment permis de faire le travail présenté dans cette thèse. Ce dispositif a été établi par *Jacquemet et al. (2005)* afin de pouvoir piéger les gaz dans la capsule en or via un système de tubes et de vannes étanches. Il comporte plusieurs entrées et sorties modulables en fonction du besoin, ainsi que deux capteurs de pression : un capteur 1-50 bar en entrée de ligne (mesure en sortie de la bouteille de gaz) et un capteur de pression 0-6 bar en sortie de ligne (mesure des gaz collectés après expérience à des pressions généralement inférieures à 5 bar). Les capsules sont insérées dans un dispositif étanche relié à la ligne de chargement, composé d'une collerette de serrage venant écraser les bords de la capsule contre un cône percé (figure 2.5).

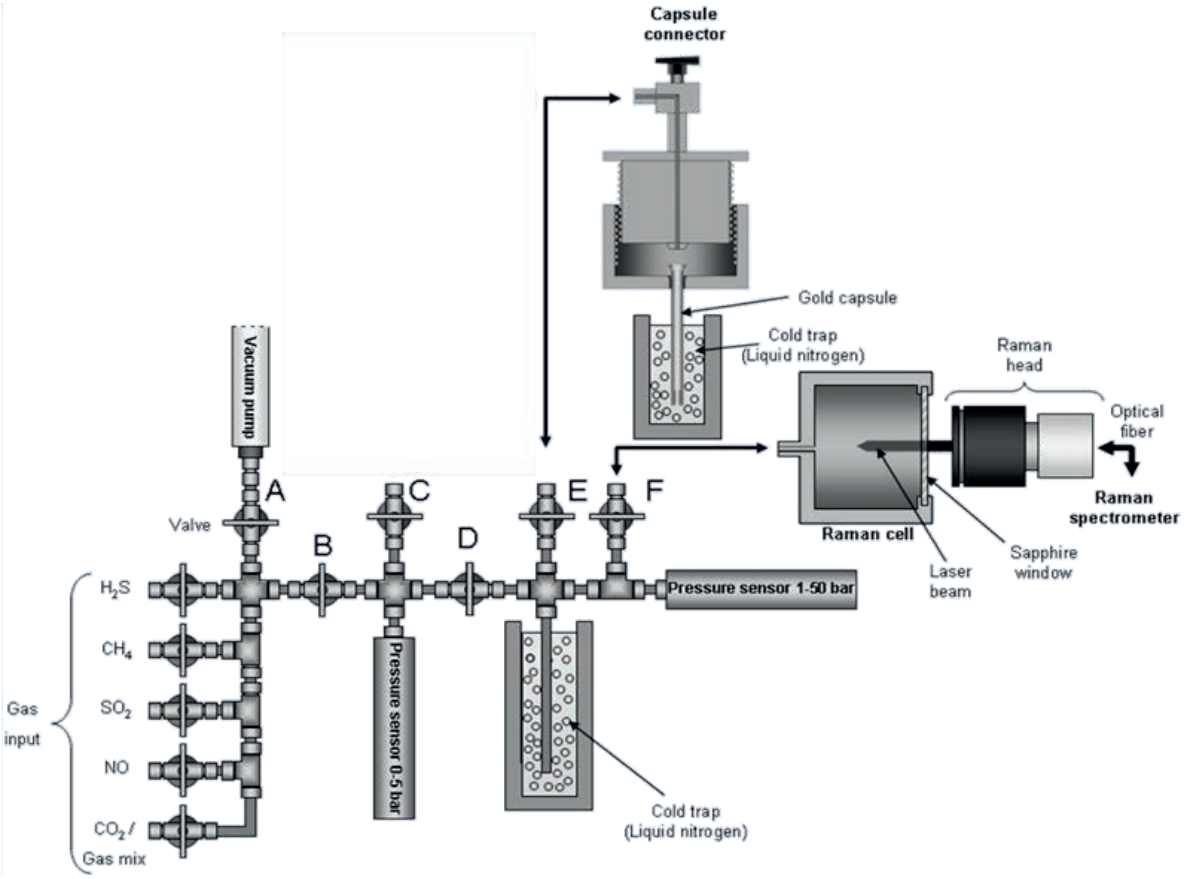


Figure 2.4. Ligne de chargement et déchargement des gaz utilisés (Jacquemet et al., 2005). Différents dispositifs peuvent être connectés à la ligne : vannes A-F, cellule de connexion des capsules lors du remplissage (capsule connecteur), cellule Raman d'analyse des gaz.

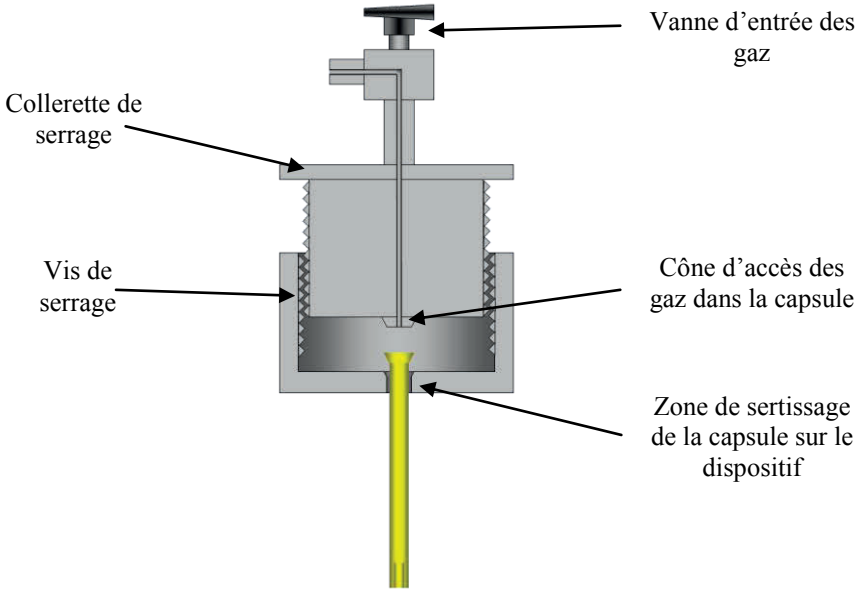


Figure 2.5. Schéma en coupe du système de connexion des capsules.

La capsule est sertie de façon étanche lors du vissage du dispositif. Elle est plongée dans l'azote liquide afin de solidifier la phase aqueuse puis mise sous vide. La pression résiduelle est alors comprise entre 6 mbar et 30 mbar. La capsule en or est isolée du reste de la ligne par fermeture de la vanne E (figure 2.4). Le gaz est injecté dans la ligne et piégé une première fois en plongeant un doigt de gant dans l'azote liquide. La vanne d'entrée des gaz est fermée à la fin du piégeage (vanne D). Le doigt de gant est ensuite progressivement réchauffé jusqu'à température ambiante. Les différents volumes de la ligne où le gaz est piégé étant connus (V_0, V_1, V_2), il est possible de connaître la quantité de gaz présent par la mesure de la pression interne (figure 2.6). D'autre part, un système de cellule Raman lié avec la ligne de chargement par la vanne F permet de vérifier qualitativement des gaz présentés dans la ligne (H_2S, CO_2, N_2, O_2, vapeur d'eau …).

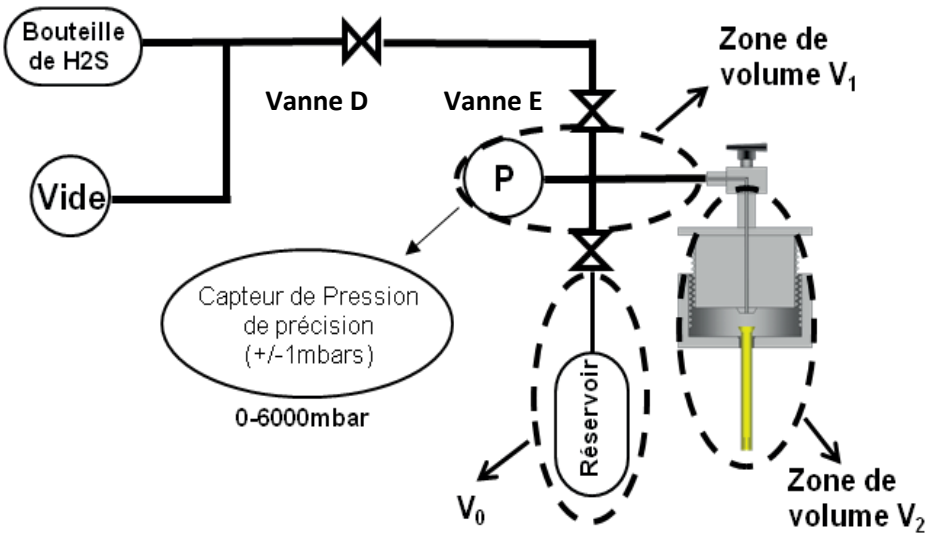


Figure 2.6. Schéma détaillé du dispositif de remplissage des gaz, dans le cas de H_2S. Les volumes sont : V_0 = 1,081cm^3, V_1 = 1,755 cm^3 +/-0,001 (0,098%), V_2 = 0,874 cm^3+/-0,013 (0,1%).

Si la pression est trop haute, la vanne de purge (il s'agit de la vanne F lors de la phase d'injection) est actionnée afin d'atteindre la pression désirée. Si au contraire elle est trop basse, le piège froid est de nouveau activé en ouvrant la vanne D. Une fois la pression désirée obtenue après réchauffement du doigt de gant, la vanne de connexion à la capsule est ouverte, et la capsule est plongée dans l'azote liquide. La vanne de la capsule est fermée lorsque la pression de H_2S se stabilise autour de 10 mbar. Cette pression correspond à la pression

résiduelle minimale et permet de considérer que le gaz H_2S est totalement piégé dans la capsule.

La capsule est alors sertie hermétiquement à l'aide d'une pince coupante adaptée afin de maintenir l'étanchéité et de pouvoir la désolidariser de la ligne de chargement. Toujours plongée dans l'azote liquide, elle est raccordée au poste de soudure via une pince crocodile reliée au connecteur électrique de l'appareil. La soudure est effectuée dans l'azote liquide afin d'éviter toute fuite de gaz. Après soudure, la capsule est placée à température ambiante sous la hotte dans un bécher rempli d'eau afin d'y détecter les éventuelles fuites par bullage.

Les capsules de chargement sont ensuite pesées avant de pratiquer la pyrolyse.

2.1.3.3. Mode d'estimation de la quantité de gaz chargée dans la capsule

La plupart des gaz se comportent comme des gaz parfaits à faible pression et à température ambiante. Il est ainsi possible d'estimer la quantité piégée dans la capsule en utilisant la loi des gaz parfaits :

$$\frac{(P_{ini} - P_{final}) \times V}{R \times T} = n_{capsule}$$

Avec :

P_{ini} = pression du système avant piégeage dans la capsule (Pa)

P_{final} = pression du système après piégeage dans la capsule (Pa)

V = volume calibré du système (m^3)

R = constante des gaz parfaits

T = température (K)

Le volume de la ligne de gaz a été mesuré par injection d'argon ou d'azote. Le gaz est normalement piégé dans le volume V_0 ou V_1 ou les deux volumes (figure 2.6). La température correspond à la température de la pièce lors du chargement de la capsule. Elle est comprise entre 16 et 20°C. La quantité de gaz à ajouter est estimée à partir de la quantité d'alcane chargée dans la capsule selon la fraction molaire alcane / gaz souhaitée (environ 80/20).

2.1.3.4. Ouverture des capsules

Après la durée de pyrolyse souhaitée, l'autoclave est refroidi dans un échangeur de chaleur à contre-courant d'eau pour tremper la réaction et il est à température ambiante après dix minutes. Les capsules après pyrolyse, sont lavées par le dichlorométhane et pesées, puis leurs masses sont comparées avec celles avant pyrolyse pour vérifier l'étanchéité de la capsule. Elles sont ensuite divisées en deux groupes :

a) Analyse des gaz

Les capsules sont introduites dans un four de thermodésorption pour analyser les produits légers.

b) Collecte de la phase liquide dans la capsule

La capsule est regonflée à l'aide d'une pince et puis placée dans un bain d'azote liquide, ce qui permet de limiter le fort dégagement de gaz (H_2S) à l'ouverture de la capsule.

A l'aide d'une pince coupante qui entaille la capsule aux deux extrémités, la phase liquide est collectée dans un flacon de 22 mL, et la capsule est lavée au chloroforme. La quantité de solvant est ajustée pour avoir un volume final de 10 mL dans une fiole jaugée. Cette solution est ensuite analysée par Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (GC-MS), à un Détecteur à Ionisation de Flamme (GC-FID) et à un Détecteur de Photométrie de Flamme (GC-PPD). Ces techniques sont détaillées dans le paragraphe suivant.

2.2. Techniques analytiques

2.2.1. Identification des produits de pyrolyse par GC-MS

L'identification des composés dans la phase liquide après pyrolyse a été effectuée par un chromatographe en phase gazeuse Hewlett-Packard GCD HP 5890 constitué d'un injecteur Split-Splitless chauffé à 300°C. La séparation chromatographique est réalisée sur une colonne capillaire apolaire (phase stationnaire greffée 5% diphényle, 95% diméthylsiloxane) en silice fondue DB-5MS (longueur = 60 m, diamètre interne = 0,25 mm, épaisseur de film = 0,1 µm) avec un flux d'hélium de 1mL/min.

Le spectromètre de masse permet l'identification de chaque composé. Il est constitué d'une chambre d'ionisation où règne un vide poussé (<10^{-5} torr) dans laquelle les composés sortant successivement de la colonne capillaire sont bombardés par un faisceau d'électrons ayant une énergie de 70 eV. Les électrons sont produits par l'excitation d'un filament de rhénium (Re).

Sous l'effet du bombardement, les molécules organiques sont fragmentées. Les fragments chargés positivement par la perte d'un ou de plusieurs électrons sont séparés selon leur rapport masse/charge (*m/z*) par un champ électromagnétique généré par un quadrupôle. Les ions moléculaires sont cassés en plusieurs fragments dont le rapport m/z est généralement compris entre 50 et 550 et qui sont comptés par un détecteur.

Le chromatographe et le spectromètre de masse sont montés en série et connectés via une ligne de transfert chauffée à 280°C.

Les programmes de température sur le GC-MS et sur le FID-FPD sont identiques : 40 °C durant 1 min, rampe de 10°C.min^{-1} jusqu'à 325°C.

2.2.2. Dosage des produits légers par Thermodésorption – TCD

Un système de thermodésorption est utilisé pour quantifier les gaz formés par pyrolyse (*Gerard et al., 1994*).

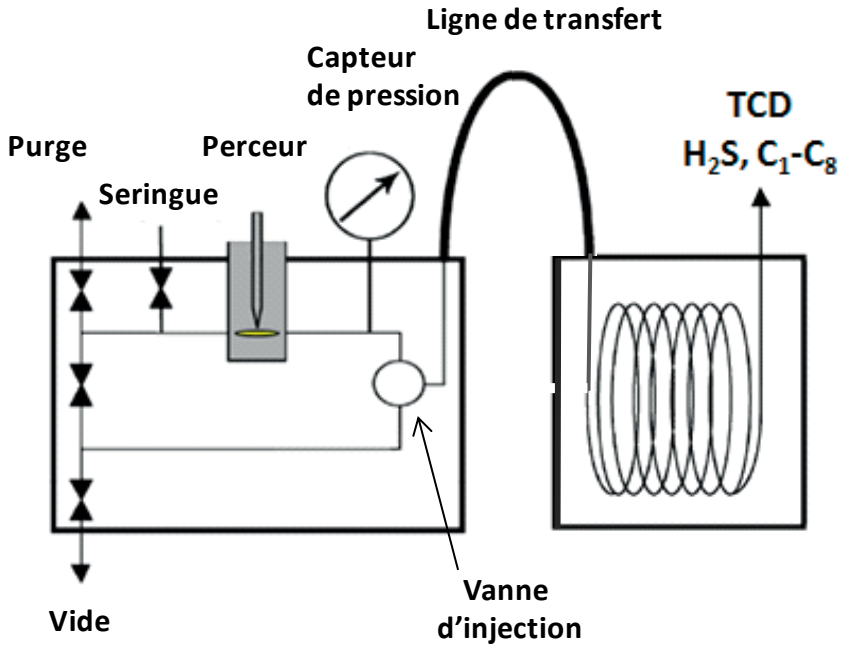


Figure 2.7. Système de thermodésorption

Ce système comprend trois éléments : un four de « thermodésorption » muni d'un perceur dans lequel est placée la capsule à analyser et une vanne d'injection connectée par une ligne de transfert à un chromatographe en phase gazeuse couplé à un Détecteur de Conductibilité Thermique (TCD) permettant l'analyse des produits légers comme H_2S et C_1-C_8 (figure 2.7).

2.2.2.1. Four de thermodésorption

Le four, maintenu à 120°C par des panneaux radiants, permet de vaporiser les composés légers (C_1-C_8) et les gaz (CO_2, H_2S). La capsule est introduite dans la zone de perçage et les composés légers se détendent dans un circuit parfaitement hermétique. Les volumes de la zone perçage et des lignes dans le four sont connus, ce qui permet de calculer les quantités des composés.

Une vanne pneumatique Valco de 6 voies, pouvant fonctionner à haute température, permet d'injecter un volume constant de 0,5 mL de gaz dans le GC-TCD. Un capteur de pression installé dans le four permet de mesurer la pression des effluents dans le système. La gamme de mesure de ce capteur est de 0 à 6 bar.

Le four de thermodésorption est couplé au chromatographe par une ligne de transfert thermostatée à 300°C.

2.2.2.2. Système chromatographique

Le système chromatographique est constitué d'un chromatographe de type *Hewlett*-Packard HP 5890 série II équipé d'un détecteur de conductibilité thermique (TCD) qui est un détecteur universel mais de sensibilité moyenne.

Le TCD est formé d'un catharomètre composé de 2 thermistors (= filaments chauffés) dont un est balayé par le gaz vecteur seul (débit d'hydrogène de 5 $mL.min^{-1}$) et l'autre par le gaz en sortie de colonne. Quand un courant gazeux passe sur les filaments, ils sont refroidis en fonction de la température, du débit et de la nature du gaz ; la température et le débit sont les mêmes pour le gaz arrivant sur les deux filaments mais la présence d'un composé en sortie de colonne modifie la conductibilité du gaz qui est alors moins refroidi sur le 2ème filament. Il en résulte une variation de résistance proportionnelle à la concentration du composé.

La séparation chromatographique est effectuée sur une colonne capillaire Varian Poraplot Q, en silice fondu – longueur 25m ; diamètre 0,32mm ; épaisseur de film 10µm ; phase polystyrène-divinylbenzène.

a) Programme de température du TCD

Le four est réglé à 40°C durant 6 min, puis subit une rampe de 70°C.min^{-1} jusqu'à 180°C, pour un débit de gaz vecteur (H_2) de 5 mL.min^{-1}.

b) Calibration du détecteur TCD

Le TCD a été calibré par l'injection de mélanges de gaz de composition connue à différentes pressions, la température du four étant de 120°C. Des courbes de calibration sont construites, c'est-à-dire que la quantité de gaz injectée est représentée en fonction de l'aire de chaque pic obtenu. La quantité de gaz est déterminée par la loi des gaz parfaits en utilisant les fractions molaires des gaz dans les mélanges, les pressions dans le four et le volume injecté par la vanne Valco (0,5 mL).

Les courbes de calibration des alcanes légers (C_1 à C_5) donnent des facteurs de réponse qui sont une fonction affine du nombre de carbone (annexe 2.1), ce qui permet de les extrapoler pour trouver la réponse du TCD aux alcanes plus lourds comme les n-hexane, n-heptane, et *n*-octane (*Tranchant et al.*, 1995).

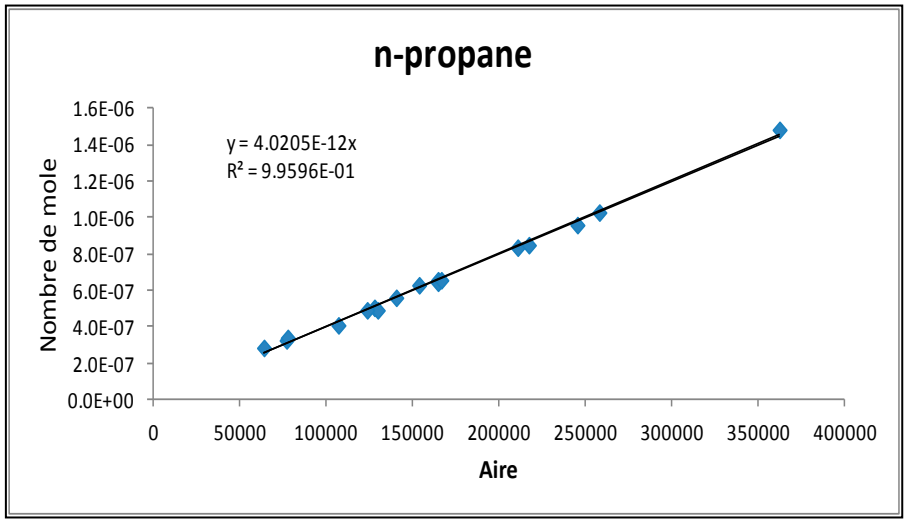


Figure 2.8. Exemple de courbe de calibration du TCD sur le n-propane.

Composé	Pourcentage molaire	Incertitude relative
%Argon	14,99	± 0,5%
%CH_4	19,80	± 0,5%
%C_2H_6	*13,03*	± 0,5%
%C_3H_8	9,00	± 0,5%
%C_4H_{10}	7,00	± 0,5%
%C_5H_{12}	1,01	± 0,5%
%CO_2	25,1	± 0,5%
%H_2S	10,07	± 1%
Total (%)	*100*	

Tableau 2.1. Composition du mélange de gaz de calibration (fourni par Air Products).

2.2.3. Dosage des composés soufrés par FPD

Le couplage GC-FID-FPD est utilisé pour l'analyse qualitative et quantitative des molécules organiques lourdes.

Le principe consiste à séparer les composés du mélange par chromatographie en phase gazeuse puis à les analyser par le FID pour les hydrocarbures et par le FPD pour les composés soufrés.

Le chromatographe en phase gazeuse Agilent Technologies A7890 est constitué d'un injecteur Split-Splitless chauffé à 300°C. La séparation chromatographique est réalisée sur une colonne capillaire apolaire (phase stationnaire greffée 5% diphényle, 95% diméthylsiloxane) en silice fondue DB5 (longueur = 60 m, diamètre interne = 0,25 mm, épaisseur du film = 0,1 µm), dont les températures limites sont -60°C et 325°C. La température du FPD ne doit pas dépasser 250°C, sous peine d'être endommagé.

Une « plaque micro-fluidique » est utilisée comme diviseur de débit, et elle comprend de trois connections :

- une entrée (prise haute) des effluents en sortie de colonne.

- deux sorties : la prise du milieu vers le FPD et la dernière pour le FID, le ratio est de 50 : 50.

Les deux détecteurs fonctionnent simultanément, le FPD donnant des signaux sensibles seulement aux composés soufrés, et le FID détectant l'ensemble des hydrocarbures.

a) Détecteur à photométrie de flamme (FPD)

Les composés élués sont brûlés dans une flamme très chaude air-hydrogène et les atomes de phosphore et de soufre sont excités : ils émettent alors une radiation verte ou bleue, détectée par un photomultiplicateur. Les radiations caractéristiques de ces deux éléments sont sélectionnées par des filtres interférentiels (λ= 390 nm pour le soufre).

Le FPD est un détecteur très sélectif, de sensibilité moyenne. La température du détecteur est fixée à 250°C. Les débits des gaz sont maintenus à 65mL/min de H_2, 90mL/min d'air, et 15mL/min d'He (gaz vecteur).

La calibration du détecteur FPD a été réalisée par un mélange de composés soufrés de thiophène, 2-méthylthiophène, 2-éthylthiophène, 2-propylthiophène, 2-butylthiophène, 1-octanethiol … à différentes concentrations. Des exemples de courbes de calibration sont donnés sur les figures 2.9 et 2.10. On notera que la réponse du détecteur n'est pas linéaire (Ding et al., 2008).

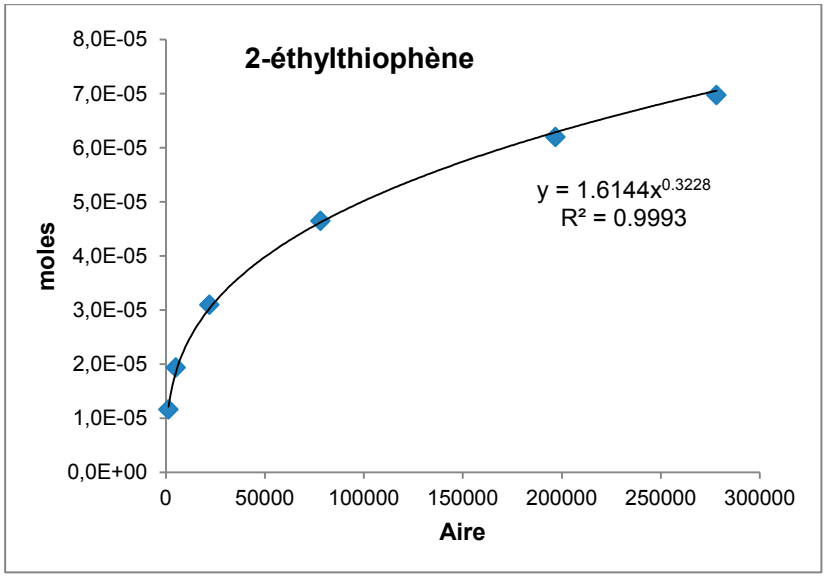


Figure 2.9. Exemple de courbe de calibration de 2-éthylthiophène pour le FPD.

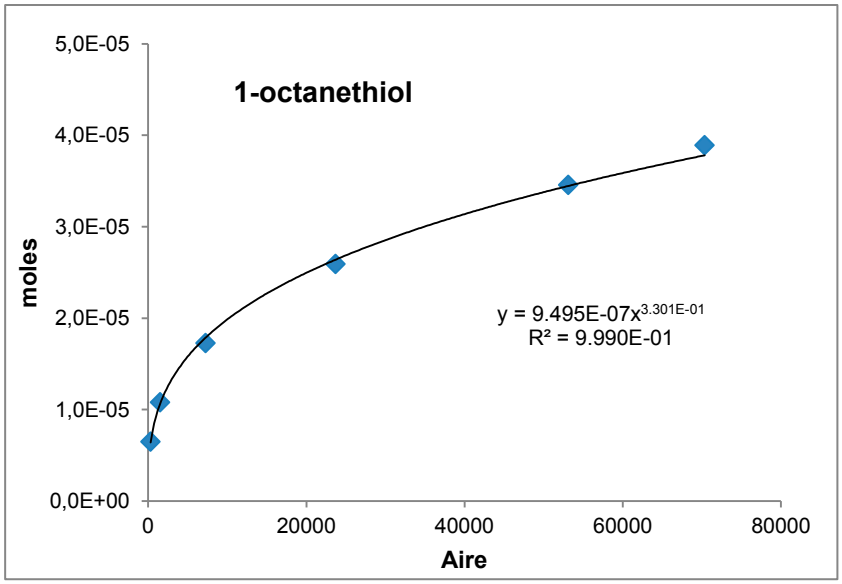


Figure 2.10. Exemple de courbe de calibration de 1-octanethiol pour le FPD.

D'autre part, les figures 2.11 et 2.12 représentent les courbes de calibration de deux familles différentes de composés soufrés, les alcanethiols et les alkyl-thiophènes, sur le FPD. Les courbes relatives aux espèces d'une même famille sont très proches, ce qui permet d'appliquer le même facteur de réponse pour estimer les quantités de composés au sein d'une famille.

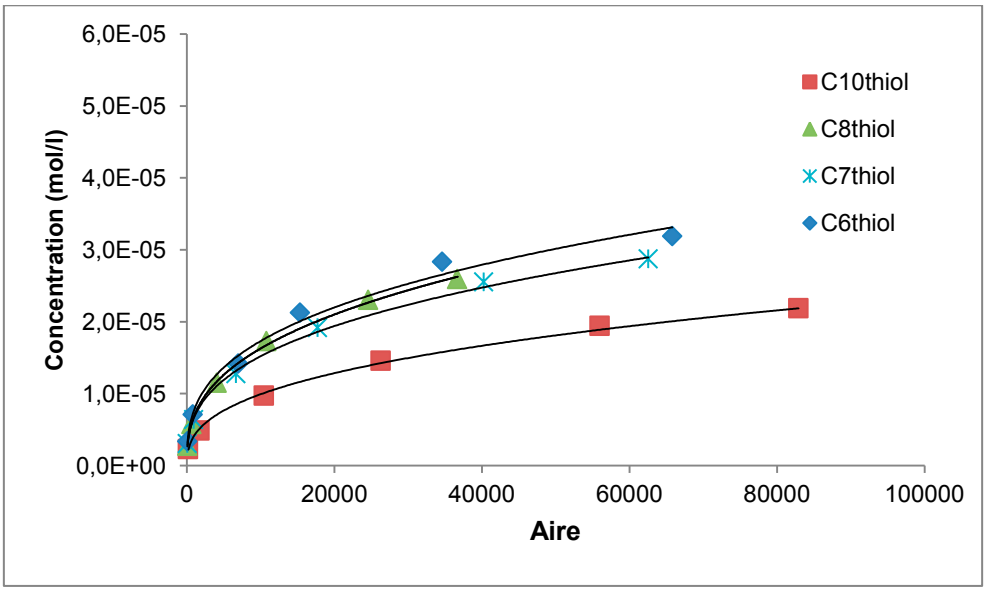


Figure 2.11. Exemple de courbe de calibration des alcanethiols pour le FPD.

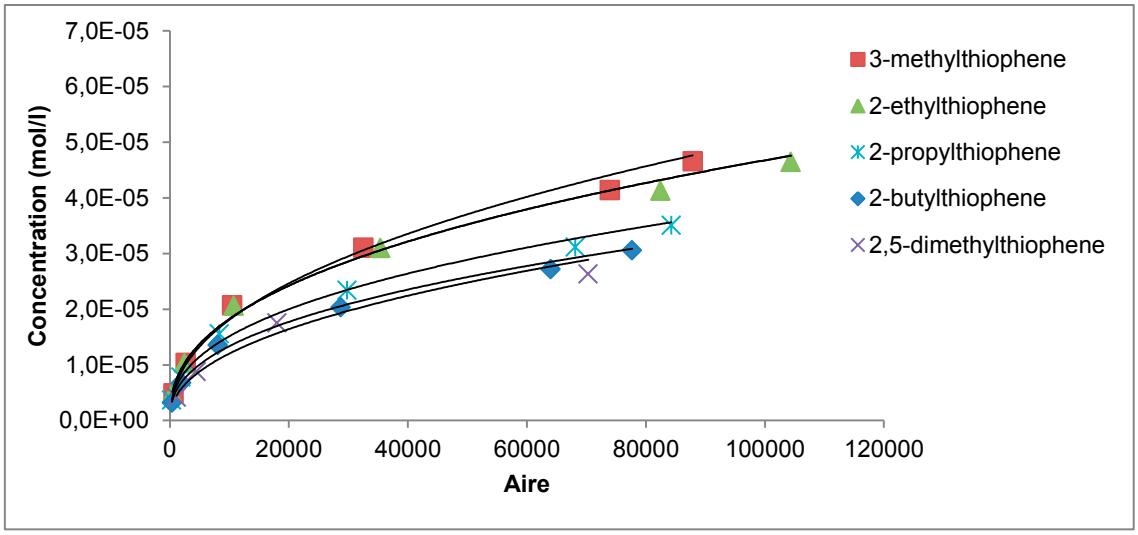


Figure 2.12. Exemple de courbe de calibration des alkyl-thiophènes pour le FPD.

b) Détecteur à ionisation de flamme (FID)

Le détecteur à ionisation de flamme transmet l'échantillon et le gaz vecteur de la colonne, vers une flamme air-hydrogène. Cette dernière à elle seule crée peu d'ions, mais si un composé organique est brûlé, le nombre d'ions produits augmente. Une tension de polarisation attire ces ions vers un collecteur placé près de la flamme. Le courant produit est proportionnel à la quantité d'échantillon brûlé. Ce courant est détecté par un électromètre, converti sous forme numérique, puis envoyé à une unité de sortie.

Fonctionnement :

La température du détecteur est fixée à 300°C. Les débits des gaz sont maintenus à 30mL/min de H_2, 400mL/min d'air, et 27 mL/min d'He (gaz vecteur).

La figure 2.13 présente les courbes de calibration du toluène et du butylbenzène sur le GC-FID, à titre d'exemples.

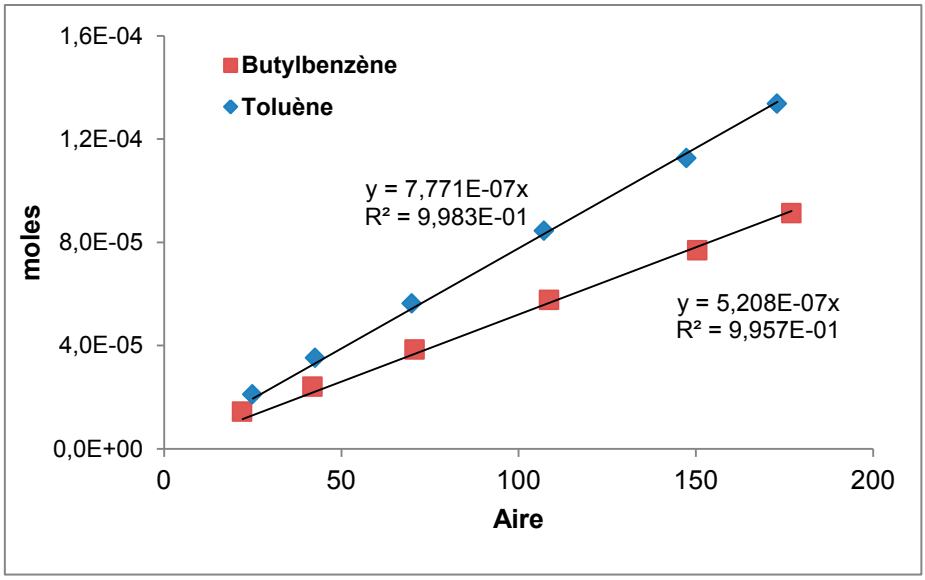


Figure 2.13. Exemple de courbe de calibration du toluène et du butylbenzène pour le FID.

2.3. Effet de paroi

L'utilisation de l'or comme matériau composant le réacteur pourrait perturber la vitesse de pyrolyse (*Zezin et al., 2007*). Afin de vérifier l'influence de l'or, une série de pyrolyse du mélange *n*-octane/H_2S a été effectuée à 350°C, 700 bar, 7 jours en ajoutant 5 fils d'or de dimension 26*2*1,5 mm dans chaque capsule.

Le tableau 2.2 montre le rapport entre la surface totale (S_{totale}) après ajout de fils d'or et la surface initiale ($S_{capsule}$), où $S_{totale} = S_{capsule} + S_{or\ ajouté}$. L'ajout de fils d'or permet d'augmenter environ deux fois la surface de contact entre l'or et les réactifs dans la capsule.

$V_{or\ ajouté}$ (5 fils d'or)	390	mm^3
$S_{or\ ajouté}$ (5 fils d'or)	940	mm^2
$S_{capsule}$	1100	mm^2
Rapport S_{total} / $S_{capsule}$	1,9	

Tableau 2.2. Rapport S_{total} / $S_{capsule}$ *lors de l'ajout de fils d'or.*

La figure 2.14 montre la distribution des composés soufrés formés au cours de la pyrolyse du mélange octane/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours avec et sans ajout de fils d'or. Ceci

permet de conclure que l'utilisation de capsules en or n'influence pas ou très peu la pyrolyse du mélange octane/H_2S.

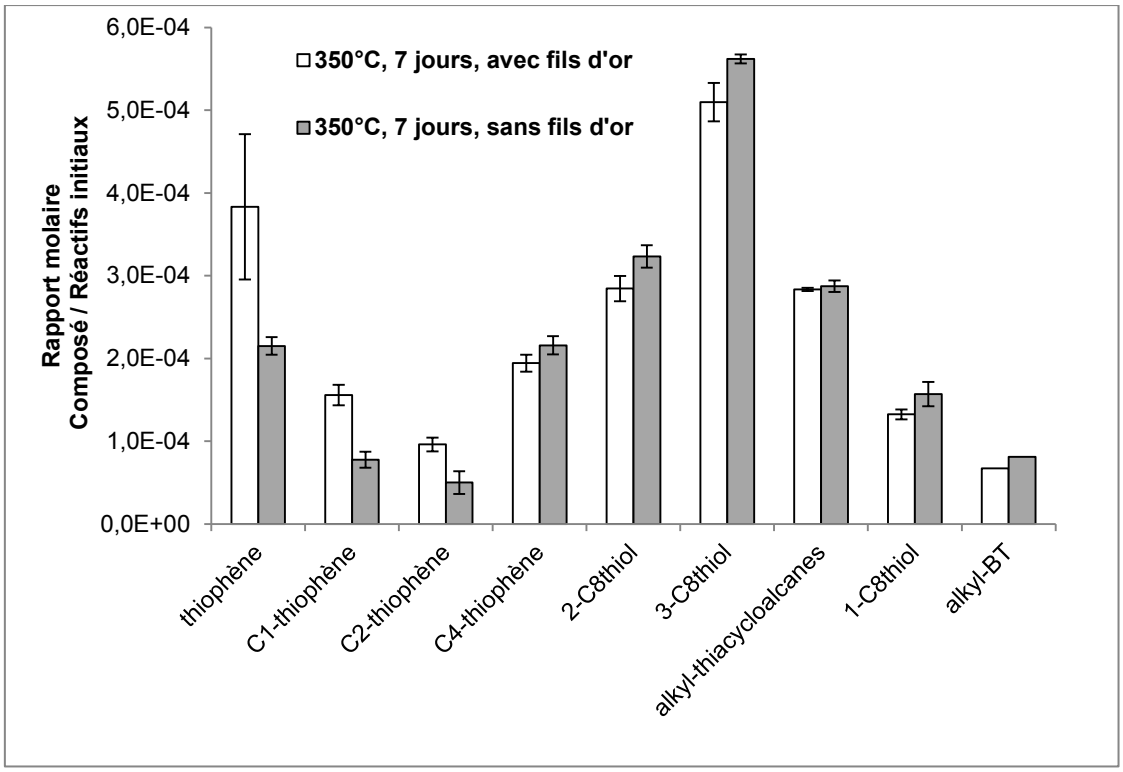


Figure 2.14. Comparaison de la distribution des produits soufrés lors de la pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 350°C, 7 jours, 700 bar avec et sans ajout de fils d'or.

2.4. Etat de phases

La solubilité de H_2S dans les mélanges binaires avec l'eau ou un hydrocarbure a été étudiée dans les différents travaux, tels que *Selleck et al. (1952), Duan et al. (1996), Perfetti et al. (2008), Tang et Gross (2010)*. Il est important de vérifier l'état de phases des mélanges utilisés dans les conditions expérimentales, à la pression constante de 700 bar et :

- à des températures comprises entre 310°C et 350°C pour le mélange octane/H_2S

- à T = 350°C pour les mélanges alkylbenzène/H_2S et à 250°C pour la pyrolyse de butylbenzène/H_2S.

- à T = 350°C pour les mélange octane/thiol.

En utilisant le logiciel ProII avec l'équation d'état de Peng-Robinson *(Peng et Robinson, 1976)* appliquée aux mélanges binaires, on obtient le diagramme de phases du mélange octane/H_2S de rapport molaire octane/H_2S = 80/20 (figure 2.15).

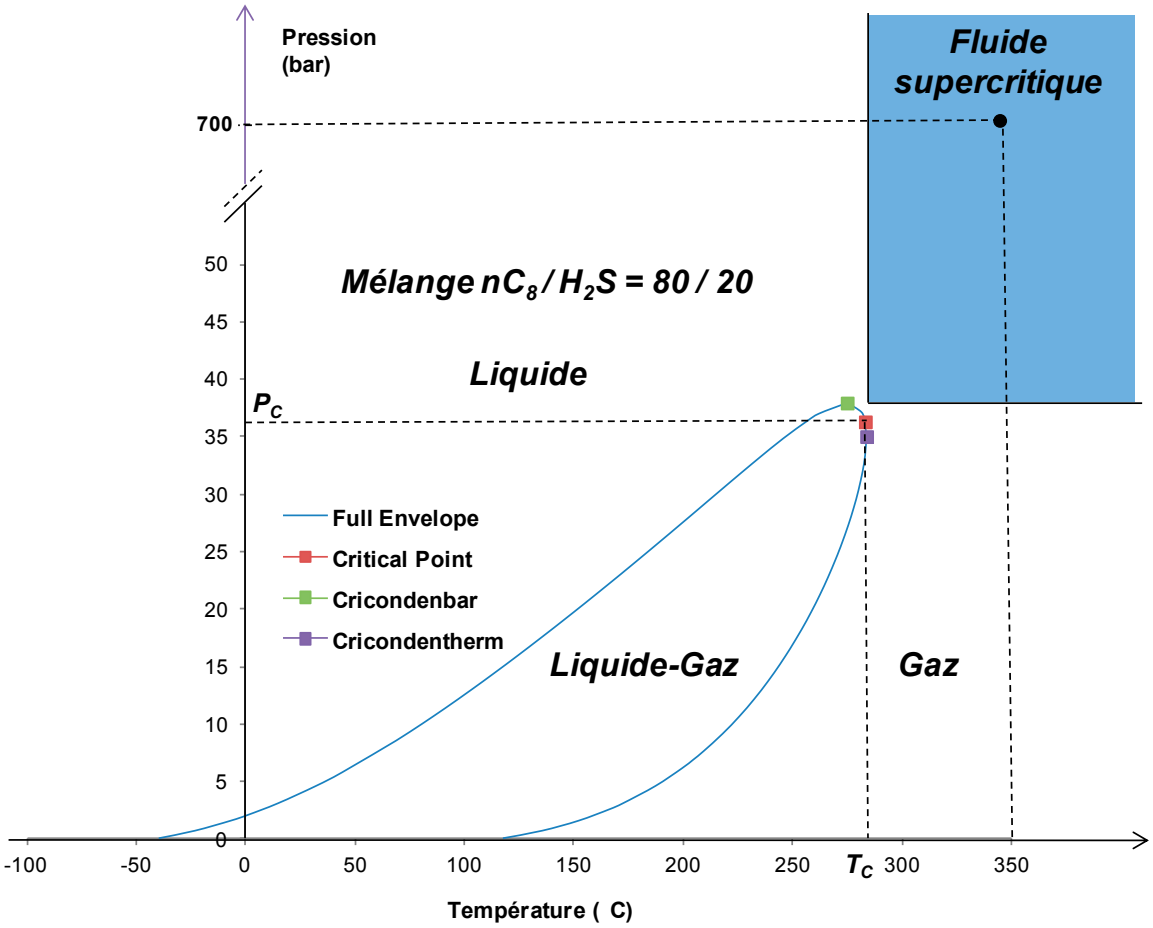


Figure 2.15. Diagramme de phases du mélange nC_8 / H_2S de composition molaire à 80/20 (T_C = température critique, P_C = pression critique).

Ce diagramme présente quatre états de phases du mélange octane/H_2S : liquide, gaz, liquide-gaz et supercritique, selon la température et la pression. Ici, le domaine de fluide supercritique est défini par : $P > P_{cricondenbar}$ et $T > T_{cricondentherm}$ *(Privat, 2012)*. On constate que le mélange nC_8/H_2S de rapport molaire 80/20 est à l'état supercritique pour les températures > $T_{cricondentherm}$ = 283,7°C et les pressions > $P_{cricondenbar}$ = 38 bar.

Le tableau 2.3 résume les résultats pour les mélanges étudiés obtenus par le logiciel ProII (Annexe 2.3) :

Mélange	Température (°C)	Etat de phases
octane/H_2S	310 - 350	Supercritique
octane/thiol	350	Supercritique
alkylbenzène/H_2S (sauf le butylbenzène)	350	Supercritique
butylbenzène/H_2S	250°C et 350°C	Liquide

Tableau 2.3. Etat de phases des différents mélanges à 700 bar.

Dans les conditions opératoires, les mélanges utilisés sont monophasiques, à l'état supercritique ou liquide.

2.5. Conclusion

Le montage décrit dans ce chapitre nous permet d'étudier en réacteur fermé (capsules d'or soudées) les réactions de pyrolyse du mélange *n*-octane /H_2S mais aussi des mélanges alkylbenzènes/H_2S et *n*-octane/thiols, à haute pression (700 bar), et à des températures comprises entre 250°C et 350°C ; les temps de réaction sont de plusieurs jours. On notera que pour ces conditions opératoires, les réactifs sont supercritiques ou liquides et donc le mélange réactionnel est monophasique. Les moyens analytiques utilisés permettent de doser les hydrocarbures non soufrés et une grande partie des hydrocarbures soufrés.

Chapitre 3

Etude de la pyrolyse du mélange binaire *n*-octane/H_2S

Introduction

Ce chapitre présente les résultats expérimentaux de la pyrolyse du mélange binaire *n*-octane/H_2S en fonction des paramètres : température et durée de pyrolyse. L'octane (Figure 3.1) a été choisi pour représenter la famille des alcanes dans les pétroles. Les énergies de liaison moyennes dans l'octane sont les suivantes : pour C-C : 82 kcal.mol^{-1} et pour C-H : 96 kcal.mol^{-1}, et dans H_2S, pour S-H : 90,1 kcal.mol^{-1}.

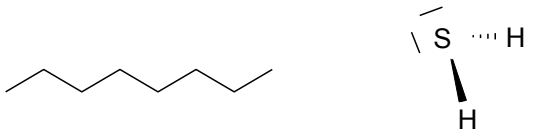


Figure 3.1. Structure de l'octane et de H_2S.

3.1. Conditions opératoires

Le Tableau 3.1 regroupe les conditions expérimentales de pyrolyse du mélange *n*-octane/H_2S à la pression constante de 700 bar.

Durées \ Température	310°C	330°C	350°C
3 jours (72 heures)	X	X	X
7 jours (168 heures)	X	X	X
13 jours (312 heures)	X	X	X

Tableau 3.1. Conditions expérimentales des pyrolyses du mélange octane/H_2S.

Chaque capsule a été chargée avec un mélange *n*-octane/H_2S de rapport molaire *n*-octane/H_2S = 80/20 (Tableau 3.2).

nC_8 (mol)	H_2S (mol)	Rapport C_8/H_2S	Total (C_8+H_2S) (mol)
$3{,}70.10^{-4}$	$9{,}25.10^{-5}$	4,0	$4{,}62.10^{-4}$

Tableau 3.2. Composition initiale des réactifs.

3.2. Produits de la réaction

3.2.1. Chromatogrammes

Après pyrolyse, les composés se scindent en deux groupes :

- les composés légers à savoir H_2S, les alcènes et les alcanes (linéaires et ramifiés) de masse molaire inférieure à l'octane (de CH_4 à C_7H_{14}) qui ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée un détecteur de conductivité thermique (GC-TCD) (Figure 3.2). Les autres pics non-identifiés peuvent être des composés soufrés, comme des thiols ou des sulfures.

- les composés lourds, i.e. de masse molaire supérieure à celle de l'octane. Il s'agit de composés soufrés ou d'alcanes lourds (C_{9+}) qui sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée un détecteur à ionisation de flamme et à un détecteur à photométrie de flamme (GC-FID-FPD) (Figure 3.3 et Figure 3.4).

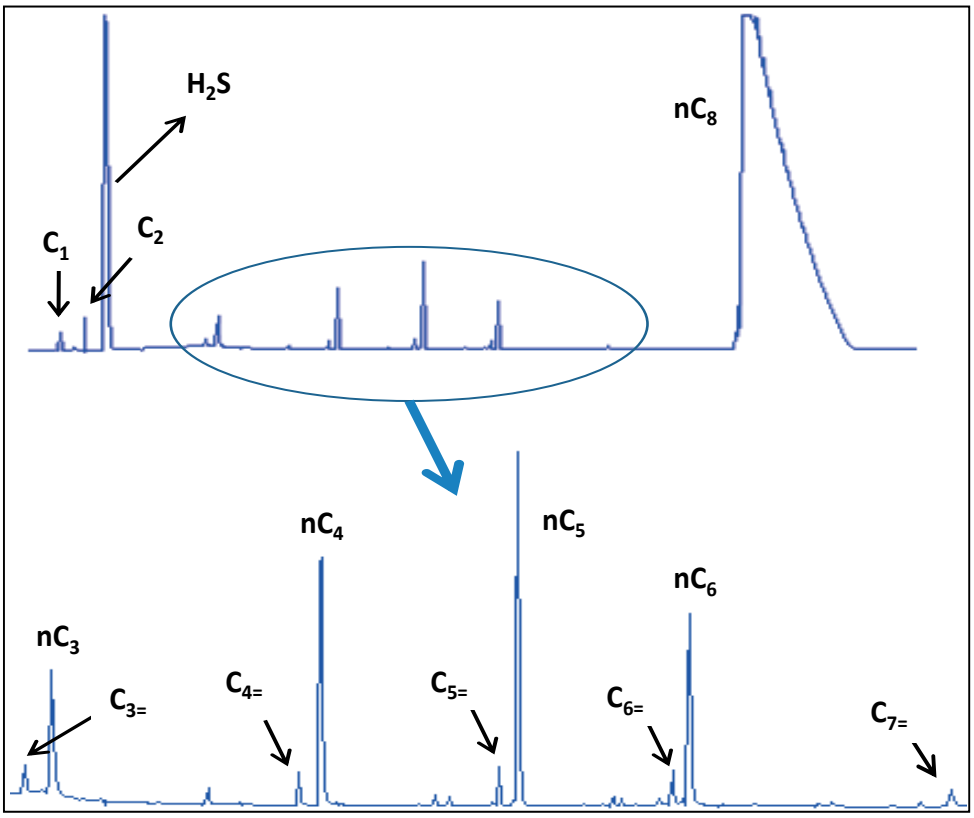


Figure 3.2. Chromatogramme des produits légers obtenus par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 350°C, 700 bar, 168h (GC-TCD).

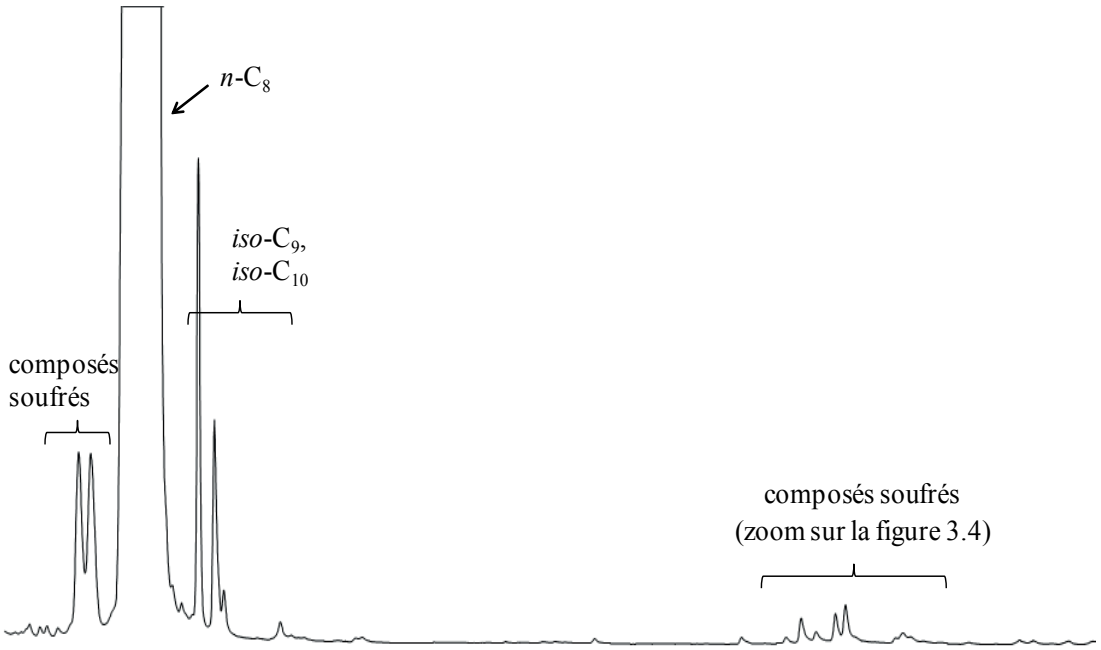


Figure 3.3. Chromatogramme des composés obtenus par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 350°C, 700 bar, 168h (GC-FID).

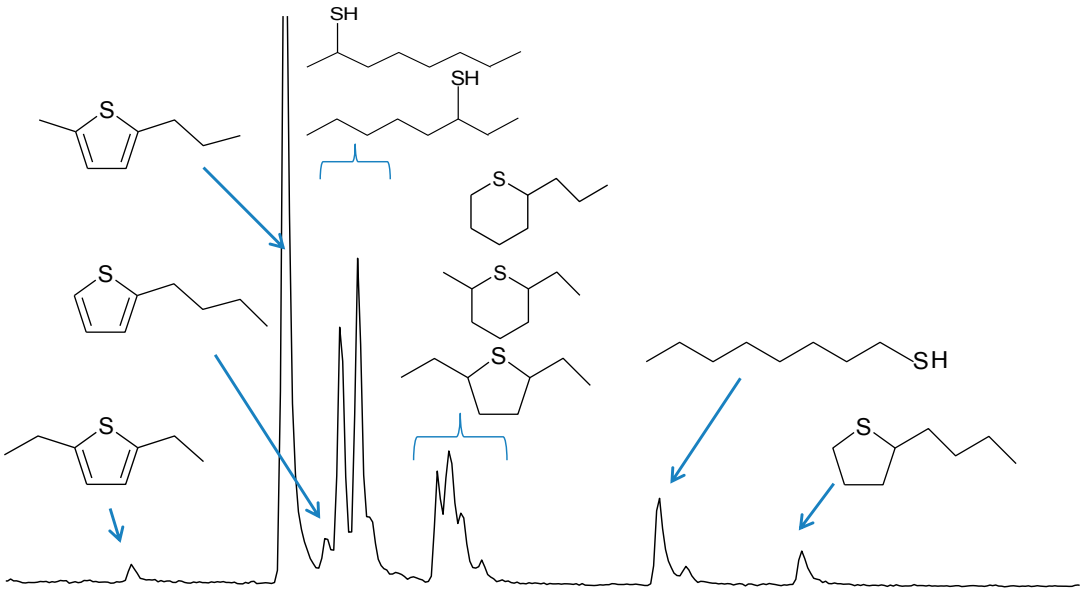
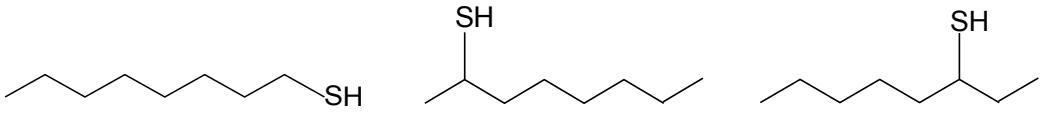


Figure 3.4. Chromatogramme des produits soufrés obtenus par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S dans les conditions 350°C, 700 bar, 168h (GC-FPD).

3.2.2. Produits principaux

En plus des produits légers (de C_1 à C_7), des produits lourds essentiellement en C_8 soufrés sont obtenus. Ils s'agissent d'octanethiols, d'alkyl-thiophènes, et de thia-cycloalcanes (figures 3.5, 3.6 et 3.7).



1-octanethiol *2-octanethiol* *3-octanethiol*

Figure 3.5. Octanethiols obtenus par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S.

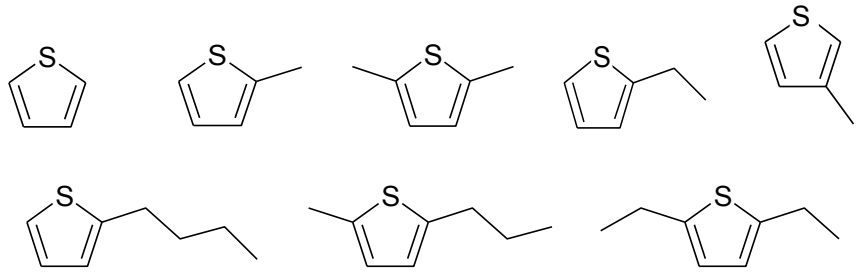
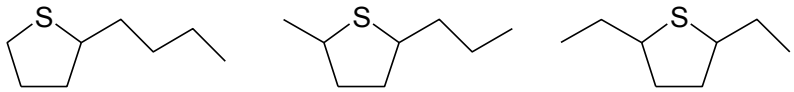
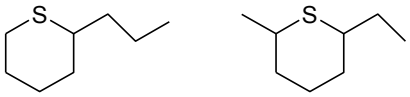


Figure 3.6. Thiophènes obtenus par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S.



Alkyl-thiacyclopentanes



Alkyl-thiacyclohexanes

Figure 3.7. Alkyl-thiacycloalcanes obtenus par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S.

3.3. Evolution des produits principaux

Les produits légers (alcanes et alcènes) et les composés soufrés lourds ont été quantifiés et leur évolution est présentée dans les paragraphes suivants (annexes 3.1 et 3.2).

3.3.1. Produits légers

3.3.1.1. En fonction de la durée de pyrolyse

Les produits légers principaux (alcanes, alcènes) ont été dosés entre 72 heures (3 jours) et 312 heures (13 jours). Les quantités produites sont exprimées en rapport molaire de chaque composé sur la somme des deux réactifs initiaux (*n*-octane et H_2S) (annexe 3.1).

En général, les composés formés par pyrolyse, augmentent avec la durée de pyrolyse. A la température la plus basse - 310°C - l'éthane représente le composé le plus abondant dans la distribution des produits légers. Pour les températures plus élevées, ce sont les alcanes C_3 et C_4 qui dominent. De plus, il y a formation mineure d'heptène à 330°C et 350°C (figures 3.8, 3.9 et 3.10).

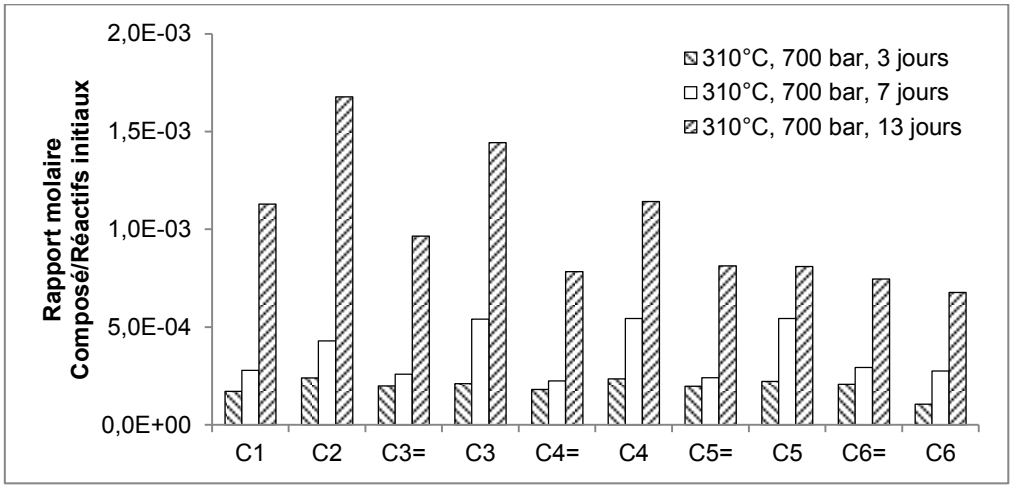


Figure 3.8. Evolution des produits de pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 310°C, 700 bar pour des durées de 3, 7 et 13 jours.

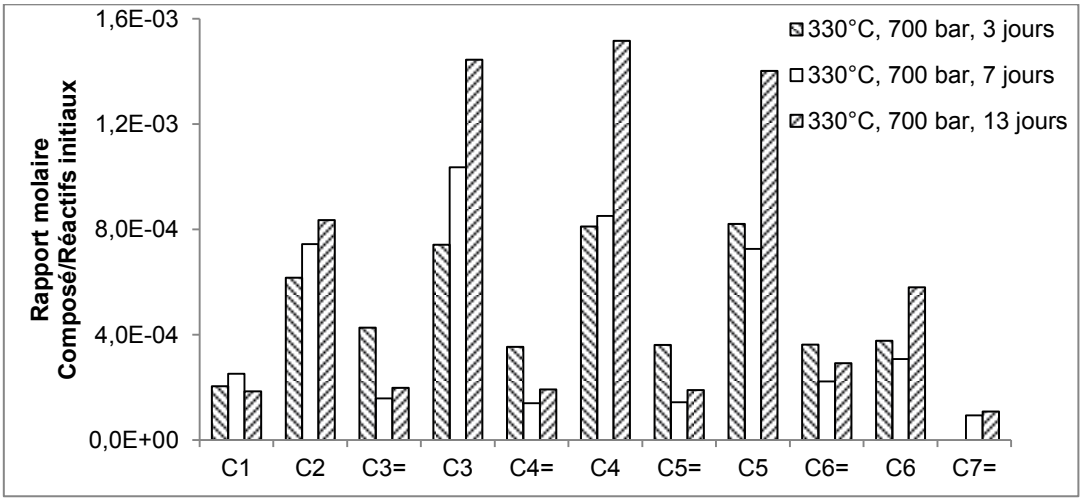


Figure 3.9. Evolution des produits de pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 330°C, 700 bar pour des durées de 3, 7 et 13 jours.

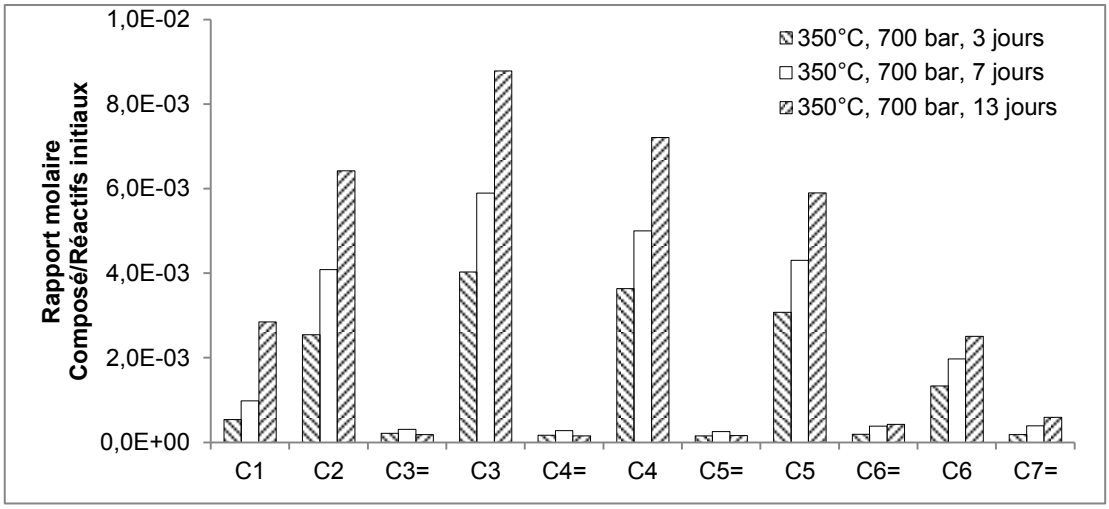


Figure 3.10. Evolution des produits de pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 350°C, 700 bar pour des durées de 3, 7 et 13 jours.

3.3.1.2. En fonction de la température de pyrolyse

Une augmentation des produits légers est observée quand la température de pyrolyse augmente de 310°C à 350°C. A 350°C, la pyrolyse génère une quantité importante de produits légers par rapport aux faibles températures (figures 3.11, 3.12 et 3.13).

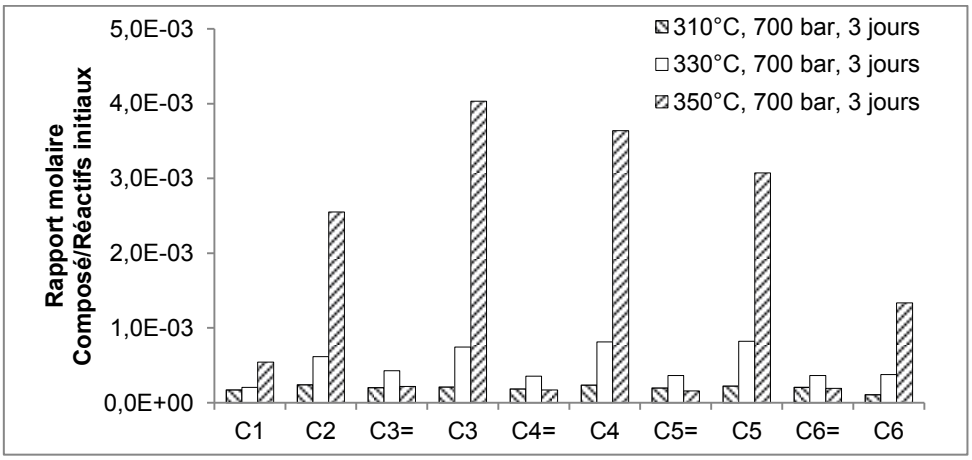


Figure 3.11. Evolution des produits de pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à différentes températures pour une durée de 3 jours.

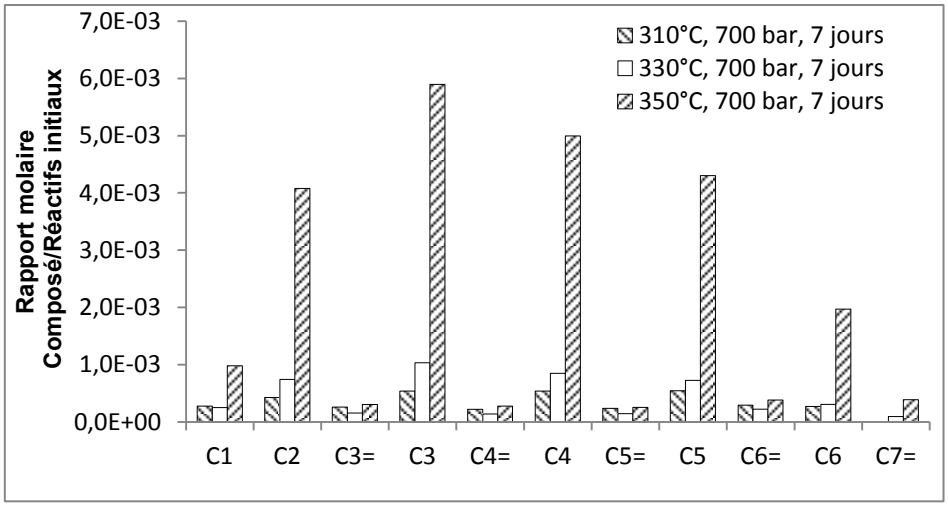


Figure 3.12. Evolution des produits de pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à différentes températures pour une durée de 7 jours.

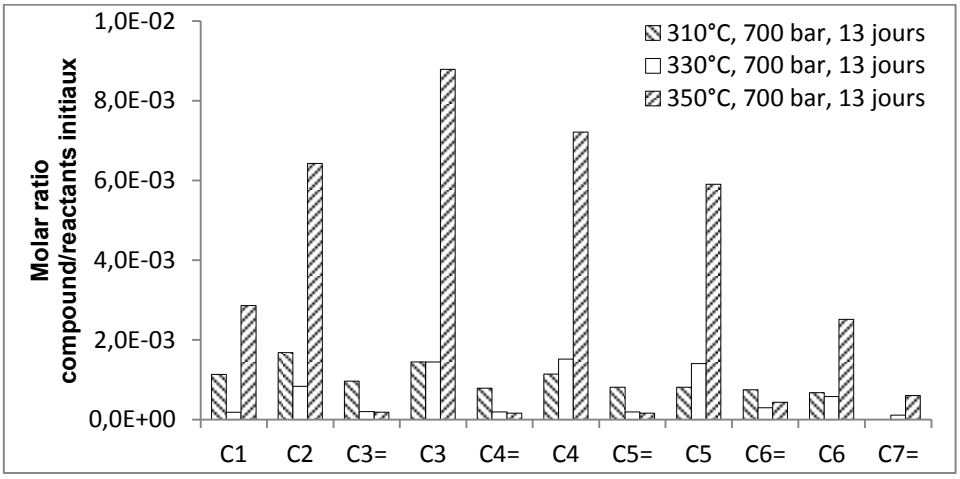
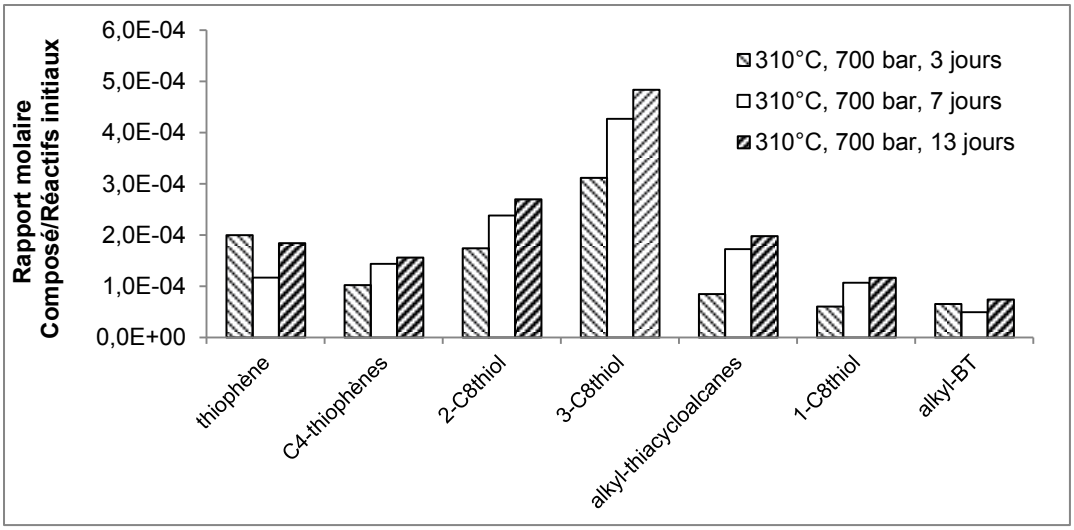


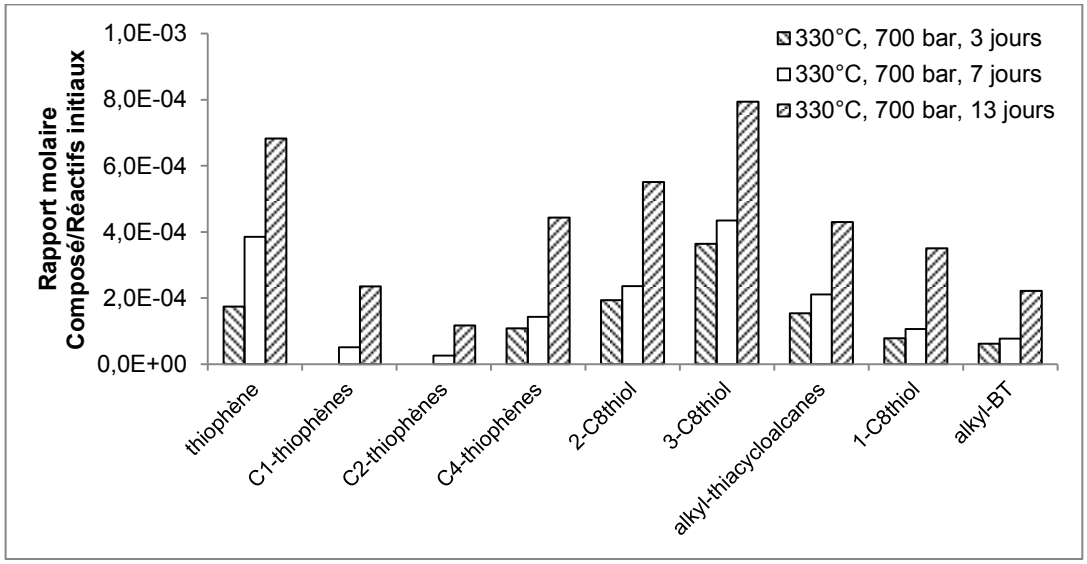
Figure 3.13. Evolution des produits de pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à différentes températures pour une durée de 13 jours.

3.3.2. Produits soufrés

3.3.2.1. En fonction de la durée de pyrolyse

En général, les quantités de composés soufrés augmentent en fonction de la durée de pyrolyse, les octanethiols prédominent et la formation d'alkylbenzothiophènes est observée (Figure 3.14). On constate qu'à 310°C, il n'y a pas de formation des C_1-, C_2-thiophènes.





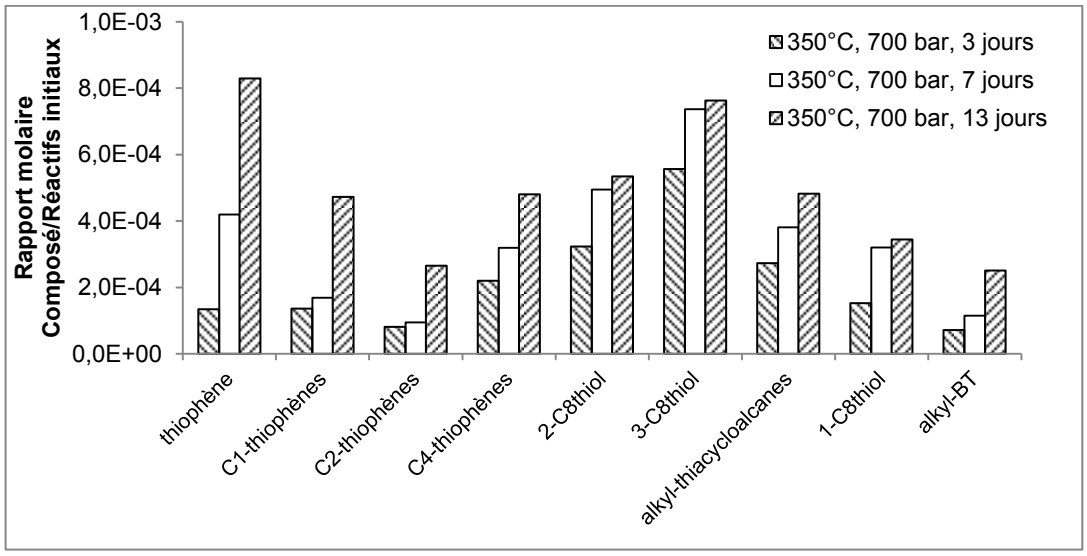


Figure 3.14. Evolution des produits soufrés de pyrolyse du mélange n-octane/H_2S aux différentes durées (3, 7 et 13 jours), 700 bar pour les températures 310°C, 330°C, 350°C.

3.3.2.2. En fonction de la température de pyrolyse

La Figure 3.15 représente l'évolution des composés soufrés en fonction de la température.

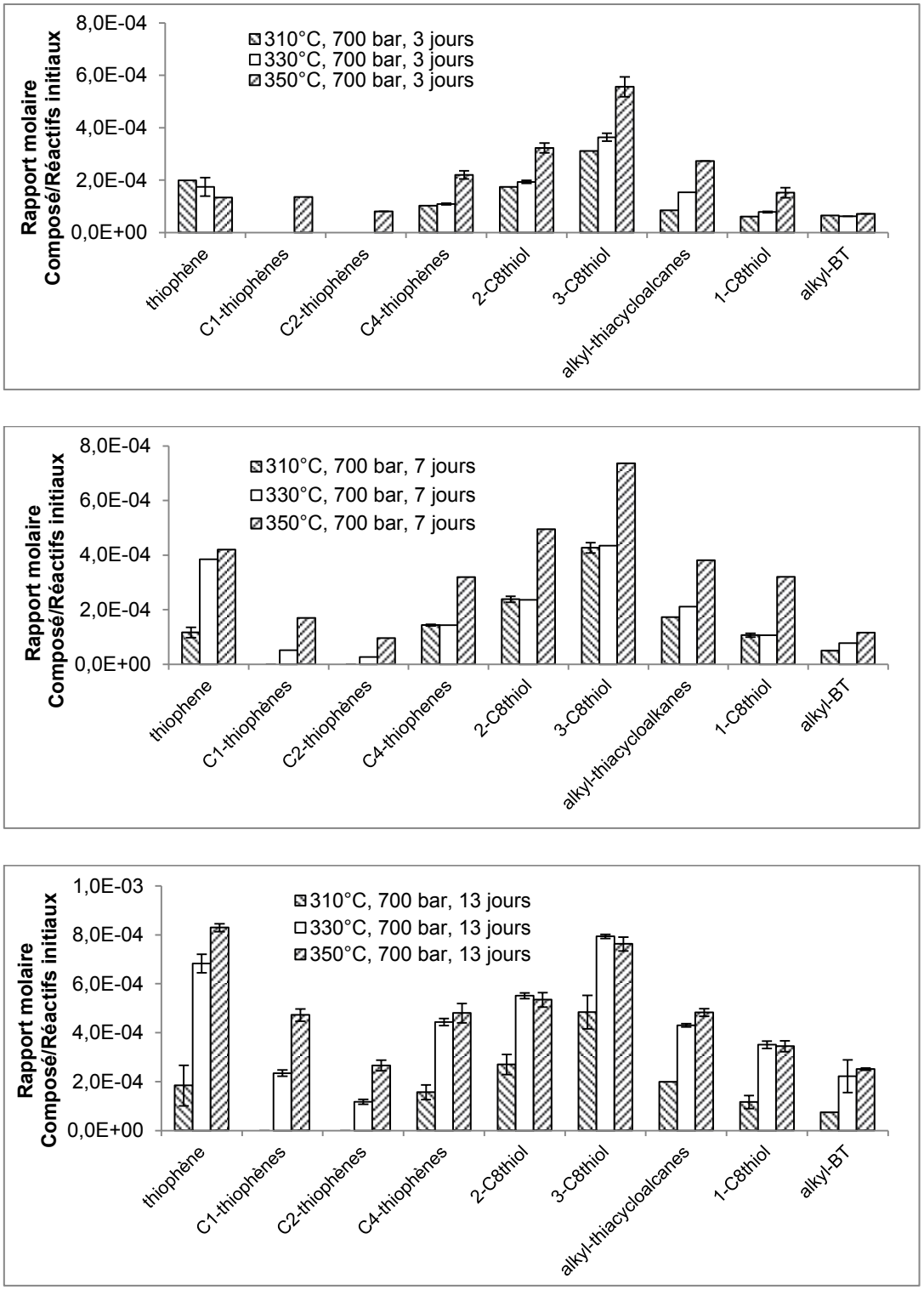


Figure 3.15. Evolution des produits soufrés de pyrolyse du mélange n-octane/H_2S aux différentes températures (310°C, 330°C, 350°C), 700 bar pour les durées de 3, 7 et 13 jours.

Pour les températures de pyrolyse plus élevées, la quantité et le nombre des composés soufrés augmentent avec l'apparition des C_1-, C_2-thiophènes.

3.4. Rendement et somme des produits dosés

3.4.1. Rendement en produits

Pour estimer les rendements en produits, des bilans de matière sont proposés sur les quantités d'atomes de carbone et de soufre :

Bilan sur l'atome C : $C_{initial} = C_{non\ réagi} + C_{produits}$

avec

$C_{initial}$: nombre d'atomes de carbone initial, $C_{initial} = 8 * n_{C8\ initial}$

$C_{non\ réagi}$: nombre d'atomes de carbone présents dans le *n*-octane restant

$C_{produits}$: nombre d'atomes de carbone présents dans les produits principaux, $C_{produits} = n_{C(HC\ non\ soufré)} + n_{C(HC\ soufré)}$

La quantité d'atomes de carbone dans les produits principaux - hydrocarbures et composés soufrés - s'exprime par :

Dans les hydrocarbures formés :

$$n_{C(HC\ non\ soufré)} = \sum_1^6 i.n(C_i\ H_{2i+2}) + \sum_9^{16} i.n(C_i\ H_{2i+2}) + \sum_3^7 i.n(C_i\ H_{2i}) \text{ (mole)}$$

Dans les produits soufrés :

$$n_{C(soufré)} = 4.n(thiophène) + 8.[n(C4thiophène) + n(octanethiol) + n(C4thiolane)] + 11.n(alkylBT)$$

Bilan sur l'atome S : La quantité de soufre dans les produits soufrés formés, s'exprime par :

$$n_S = \sum n_{composé\ soufré}$$

Les rendements en composés hydrocarbures (HC) non soufrés et soufrés par rapport au *n*-octane se calculent par :

$$Y_{HC\ non\ soufré} = \frac{n_{C(HC\ non\ soufré)}}{8*n_{C8ini}} \quad ; \quad Y_{HC\ soufré} = \frac{n_{C(HC\ soufré)}}{8*n_{C8ini}}$$

Le tableau 3.3 suivant regroupe les valeurs des rendements :

310°C, 700 bar	$Y_{HC\ non\ soufré}$	$Y_{HC\ soufré}$
3 jours	0,18%	0,12%
7 jours	0,30%	0,15%
13 jours	0,67%	0,18%

330°C, 700 bar	$Y_{HC\ non\ soufré}$	$Y_{HC\ soufré}$
3 jours	0,40%	0,13%
7 jours	0,37%	0,18%
13 jours	0,57%	0,40%

350°C, 700 bar	$Y_{HC\ non\ soufré}$	$Y_{HC\ soufré}$
3 jours	1,17%	0,21%
7 jours	1,64%	0,33%
13 jours	2,49%	0,42%

Tableau 3.3. Rendement en produits non soufrés ($Y_{HC\ non\ soufré}$) et en produits soufrés ($Y_{HC\ soufré}$) par rapport au n-octane.

A partir du tableau 3.3 et de la figure 3.16, on remarque que les rendements – $Y_{HC\ non\ soufré}$, $Y_{HC\ soufré}$ - croissent en fonction de la durée et de la température lors de la pyrolyse du mélange *n*-octane/H_2S.

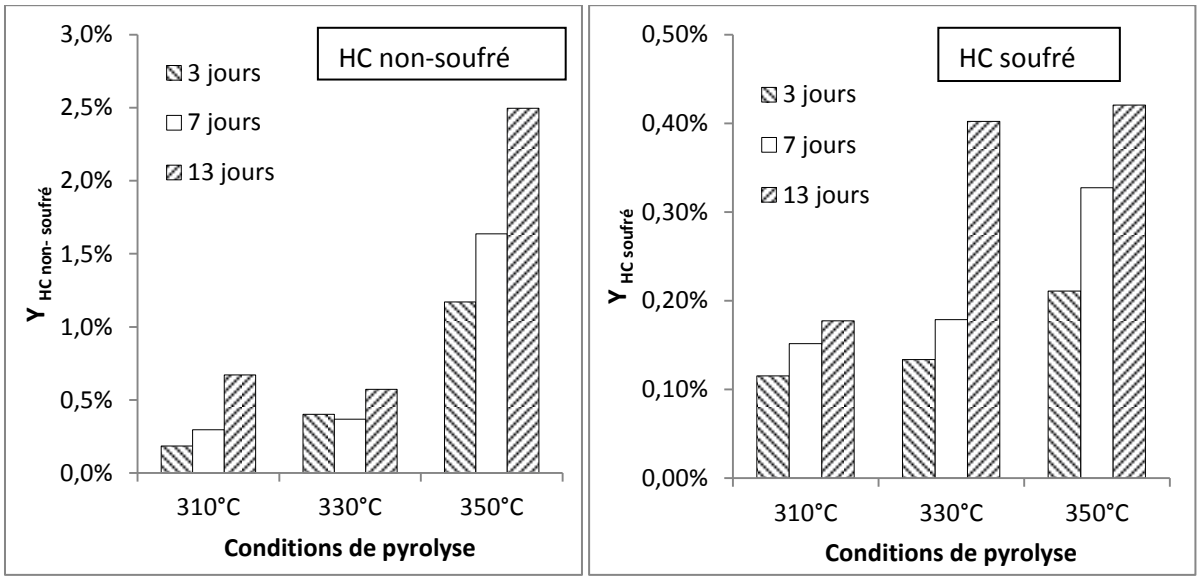


Figure 3.16. Evolution des rendements –$Y_{HC\ non\ soufré}$, $Y_{HC\ soufré}$ - lors de la pyrolyse du mélange n-octane/H_2S pour différentes conditions expérimentales (700 bar).

3.4.2. Evolution de la somme des produits dosés

Les faibles conversions obtenues et l'imprécision sur les mesures de réactifs initiaux – octane et H_2S – sur le TCD ne permet pas d'estimer les taux de conversion de n-C_8 et de H_2S directement à partir des quantités de réactif n'ayant pas réagi.

Par contre, les quantités de produits obtenus peuvent donner des indications sur l'évolution de la somme des produits dosés par rapport à chaque réactif initial.

- Les produits carbonés par rapport à l'octane :

$$Y_{C8} = \frac{n_{C8\ réagi}}{n_{C8ini}} = \frac{n_{C(HC\ non\ soufré)} + n_{C(HC\ soufré)}}{8 * n_{C8ini}} = Y_{HC\ non\ soufré} + Y_{HC\ soufré}$$

- Les produits soufrés par rapport à H_2S :

$$Y_{H2S} = \frac{n_S}{n_{H2Sini}}$$

Les tableaux 3.4 et 3.5 représentent l'évolution de la somme des produits dosés dans les conditions opératoires.

Y_{C8}	310°C	330°C	350°C
3 jours	0,30%	0,53%	1,38%
7 jours	0,45%	0,55%	1,96%
13 jours	0,85%	0,97%	2,91%

Tableau 3.4. Evolution des produits carbonés par rapport à l'octane lors de la pyrolyse du mélange octane/H_2S sous 700 bar, pour différentes conditions températures-durées.

Y_{H2S}	310°C	330°C	350°C
3 jours	0,50%	0,57%	0,86%
7 jours	0,63%	0,80%	1,39%
13 jours	0,74%	1,74%	1,84%

Tableau 3.5. Evolution des produits soufrés par rapport à H_2S lors de la pyrolyse du mélange octane/H_2S sous 700 bar, pour différentes conditions températures-durées.

En effet, comme tous les produits n'ont pas été dosés, surtout les produits soufrés légers, ces rapports représentent juste une partie de la conversion réelle par pyrolyse et peuvent être une indication sur l'évolution des produits.

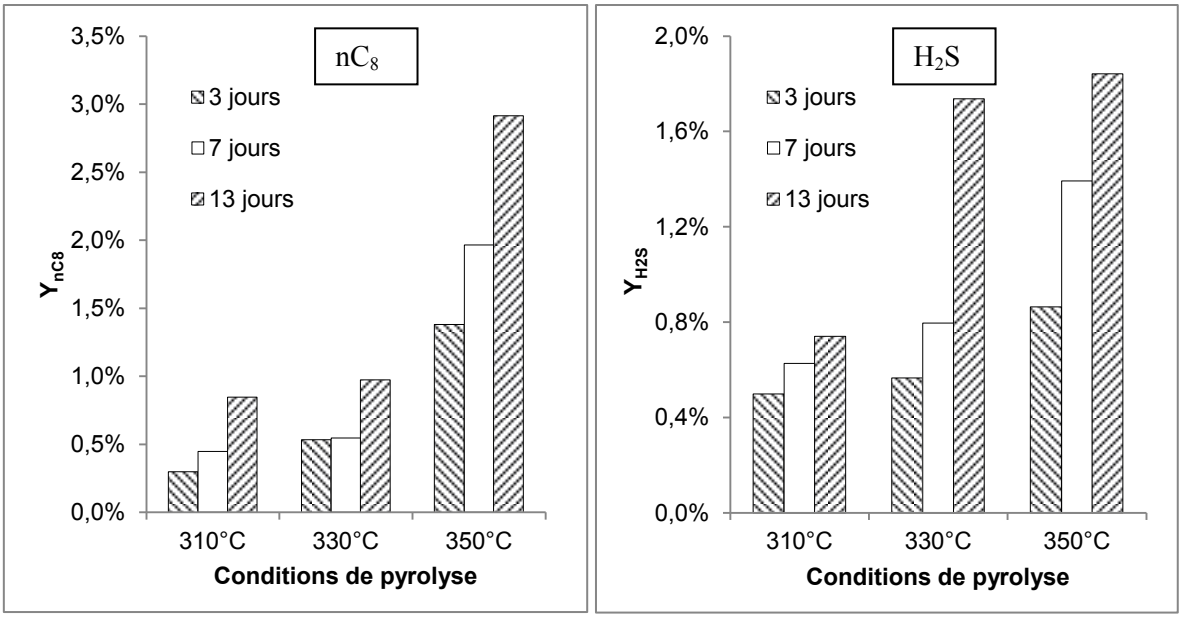


Figure 3.17. Evolution des produits dosés lors de la pyrolyse du mélange n-octane/H_2S pour différentes conditions expérimentales (700 bar).

La figure 3.17 montre une augmentation de la quantité des produits obtenus en fonction de la durée et de la température de pyrolyse. Ces quantités sont relativement faibles et elles permettent d'estimer une valeur minimum de la conversion des réactifs dans chaque cas : 0,3 – 2,9 % pour l'octane et 0,5 – 1,9 % pour H_2S. Il faut noter que ces estimations des conversions sont minorées puisque tous les produits ne sont pas dosés.

3.5. Conclusion

Ce chapitre a présenté les principaux produits formés, les hydrocarbures comme les n-alcanes, les alcènes et les composés soufrés comme les thiophènes, les thiols et les thiacycloalcanes, lors de la pyrolyse du mélange *n*-octane/H_2S ainsi que leur évolution de 310°C à 350°C, sous 700 bar pour des durées variant de 3 à 13 jours. Ces résultats ont permis la construction d'un mécanisme qui est détaillé dans le chapitre suivant.

Chapitre 4

Mécanisme détaillé de la pyrolyse du mélange binaire *n*-octane/H_2S

Le mécanisme de pyrolyse d'un mélange binaire est constitué par :

- les mécanismes de pyrolyse des deux composés purs
- les différentes réactions croisées entre les molécules et les radicaux issus des deux réactifs.

Dans notre étude, le milieu réactionnel contient deux réactifs : le *n*-octane et le sulfure d'hydrogène. Les données thermodynamiques indiquent des énergies moyennes de liaison pour C-C (normal) : 82 kcal.mol^{-1}, pour C-H : 96 kcal.mol^{-1}, et pour S-H : 90,1 kcal.mol^{-1}.

4.1. Mécanisme des composés purs

4.1.1. Pyrolyse du *n*-octane pur

Le mécanisme radicalaire détaillé de la pyrolyse des alcanes a été étudié par *Bounaceur (2001), Bounaceur et al. (2002b), Dominé et al. (2002), Burklé-Vitzthum et al. (2011)*. Récemment, *Lannuzel (2007)* a proposé un mécanisme de pyrolyse du *n*-octane pur qui comporte :

- un mécanisme primaire où les seules espèces moléculaires consommées sont les réactifs, 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 dans la propagation primaire I (Figure 4.1)

- un mécanisme secondaire partiel faisant intervenir les mêmes types de processus élémentaires mais appliqués aux molécules formées au cours du mécanisme primaire (produits primaires) dans les deux propagations secondaires II et II' (Figure 4.1).

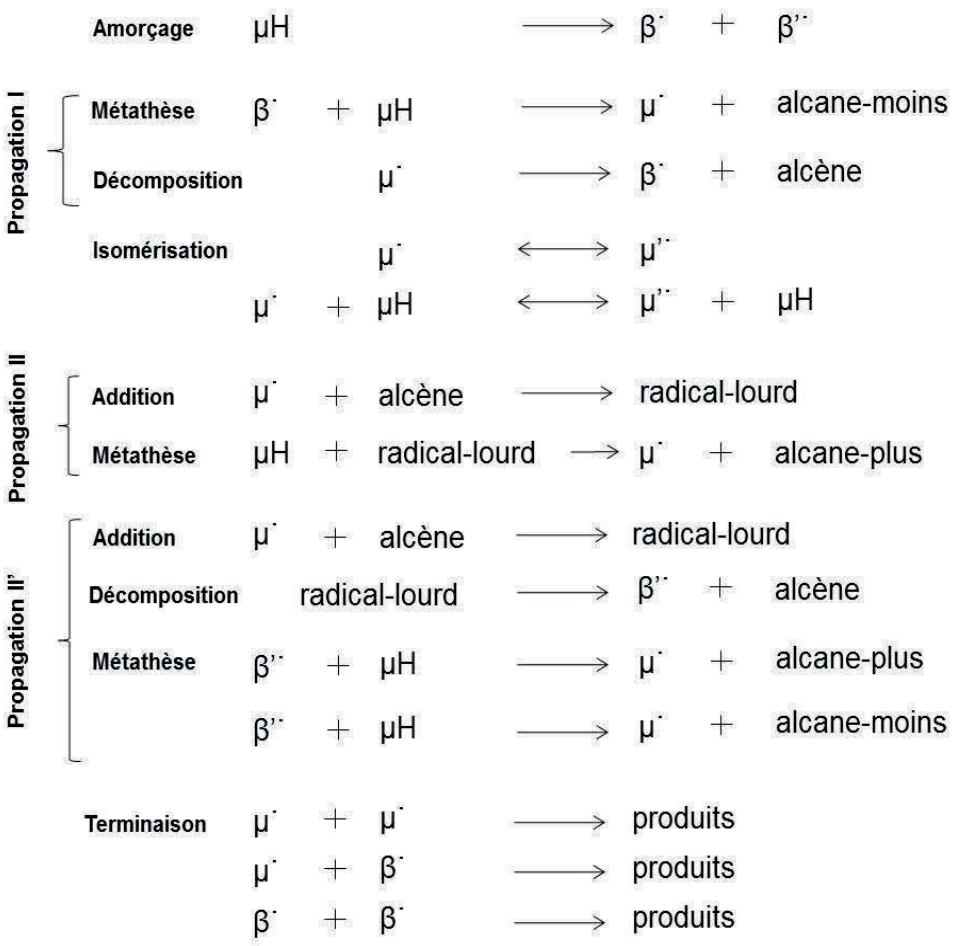


Figure 4.1. Schéma cinétique de pyrolyse d'un alcane μH.

Où μH représente l'alcane pyrolysé (*n*-octane) ; alcane-moins, les alcanes linéaires dont la masse molaire est inférieure à celle du réactif μH ; alcane-plus, les alcanes linéaires ou ramifiés de masse molaire supérieure à celle du réactif. β• sont les radicaux formés par amorçage ou par décomposition des radicaux μ• ; μ• sont les radicaux qui correspondent au réactif ; β'• sont les radicaux formés par amorçage ou par décomposition d'un radical-lourd ; radical-lourd représente les radicaux de masse molaire supérieure à μ•.

Le détail de ce mécanisme est présenté dans l'annexe 4.2.

4.1.2. Pyrolyse de H_2S pur

La pyrolyse de H_2S pur a été étudiée par plusieurs auteurs dans des conditions de température et de pression différentes, dans un réacteur tubulaire (*Kaloidas et Papayannakos, 1989 ; Tesner et al., 1989 ; Adesina et al., 1995)* ou en tube d'onde à choc (*Woiki et Roth, 1994 ; Shiina et al., 1996).*

Binoist et al. (2003) ont proposé un mécanisme détaillé et un mécanisme réduit pour la pyrolyse de H_2S dans l'intervalle de température 800-1100°C à la pression atmosphérique, pour des temps de passage de 0,4 à 1,6 secondes. Le mécanisme réduit représenté dans le schéma ci-dessous, contient 7 espèces et 9 réactions dont les deux réactions de dissociation de H_2S. Les produits finaux de pyrolyse de H_2S sont H_2 et S_2. Les simulations ont été validées par les données expérimentales obtenues dans un réacteur continu parfaitement agité.

$$\text{Amorçage}\left\{\begin{array}{l} H_2S \longrightarrow H^{\bullet} + HS^{\bullet} \\ H_2S \longrightarrow H_2 + {}^{\bullet}S^{\bullet} \end{array}\right.$$

$$H^{\bullet} + H_2S \longleftrightarrow H_2 + HS^{\bullet}$$

$$H_2S + {}^{\bullet}S^{\bullet} \longrightarrow H^{\bullet} + HS_2^{\bullet}$$

$$HS^{\bullet} + HS^{\bullet} \longleftrightarrow H_2S + {}^{\bullet}S^{\bullet}$$

$$HS^{\bullet} + {}^{\bullet}S^{\bullet} \longleftrightarrow H^{\bullet} + S_2$$

$$H^{\bullet} + HS^{\bullet} \longleftrightarrow H_2 + {}^{\bullet}S^{\bullet}$$

$$H^{\bullet} + S_2 \longleftrightarrow HS_2^{\bullet}$$

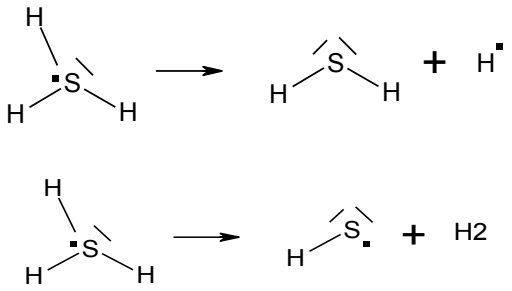
$$HS_2^{\bullet} + HS^{\bullet} \longleftrightarrow H_2S + S_2$$

$$HS^{\bullet} + HS^{\bullet} \longleftrightarrow HSSH$$

Ce mécanisme détaillé a été utilisé dans notre cas avec des modifications pour tenir compte des conditions de pyrolyse à haute pression, par exemple l'ajout d'un amorçage bimoléculaire comme la pyrolyse du toluène pur (*Lannuzel, 2007 ; Lannuzel et al., 2010a*) pour former un nouveau radical H_3S• (annexe 4.3) :

$$H_2S + H_2S \longrightarrow HS^{\bullet} + H_3S^{\bullet}$$

Le radical H_3S• issu de l'amorçage bimoléculaire de H_2S forme des radicaux plus petits HS• et H•, par décomposition intramoléculaire de type α-scission et H_2-élimination :



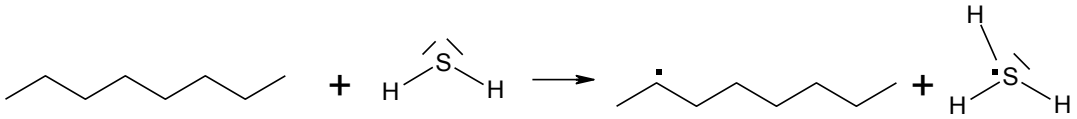
4.2. Couplage des mécanismes

Les différentes réactions croisées du mécanisme de la pyrolyse du mélange binaire *n*-octane/H_2S sont proposées comme suit (Annexe 4.5) :

<u>Amorçages bimoléculaires</u>

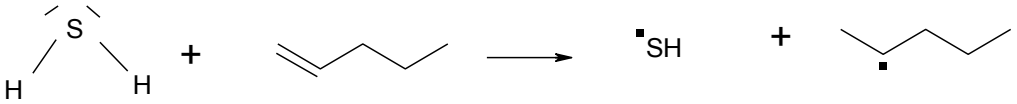
- Entre octane/H_2S

A haute pression, les réactions bimoléculaires sont favorisées. Par ailleurs, le soufre étant un élément appartenant à la troisième période de la classification de Mendeleïev, une extension de valence est possible. Les amorçages bimoléculaires entre l'octane et H_2S ont donc été envisagés :



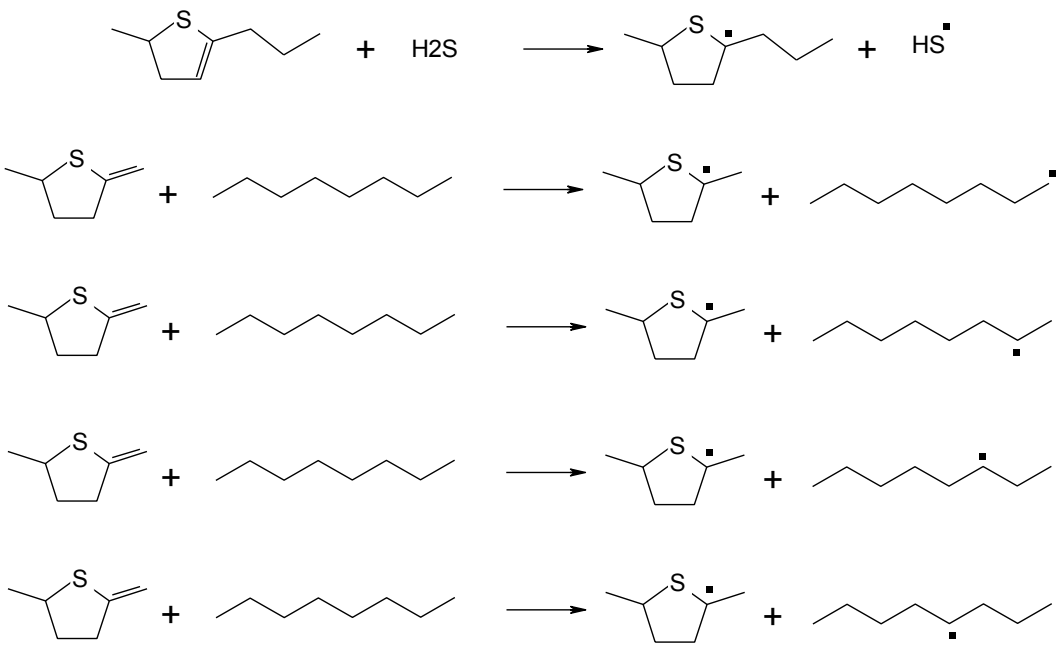
- Entre H_2S et alcènes

Les alcènes formés à partir de la décomposition des radicaux de l'octane, participent à la formation de radicaux en réagissant avec H_2S suivant des réactions du type RRD (Reverse Radical Disproportionation, inverse d'une dismutation) *(Smith et Savage, 1994 ; Bounaceur, 2001).* Ici, seuls des radicaux secondaires provenant de l'alcène sont créés, par exemple :



- Entre des composés soufrés portant une double liaison et les deux réactifs

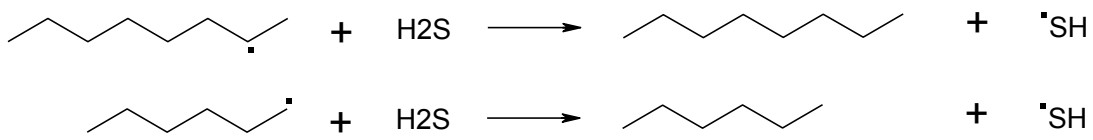
Les composés soufrés qui sont formés au cours de la pyrolyse et qui contiennent une double liaison, peuvent réagir selon des amorçages bimoléculaires avec les deux réactifs.



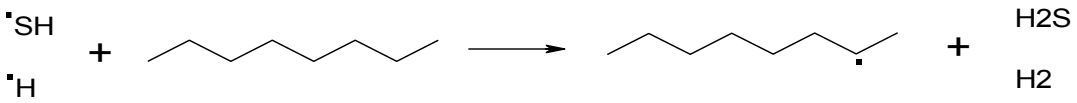
<u>Métathèses</u>

Il s'agit du transfert d'hydrogène entre un radical quelconque et une molécule pour générer une nouvelle molécule et un nouveau radical.

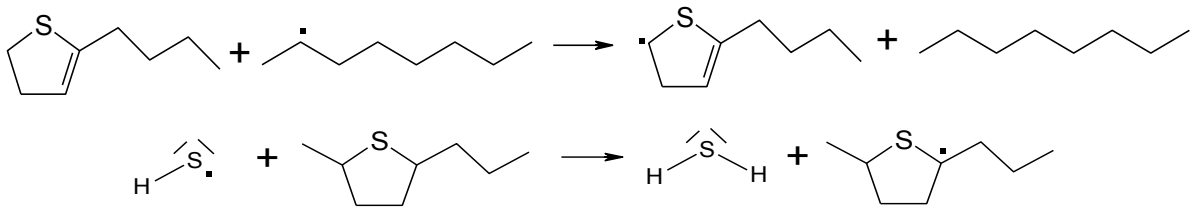
- Métathèse des radicaux issus de la pyrolyse du *n*-octane sur H_2S



- Métathèse des radicaux issus de la pyrolyse de H_2S sur le *n*-octane

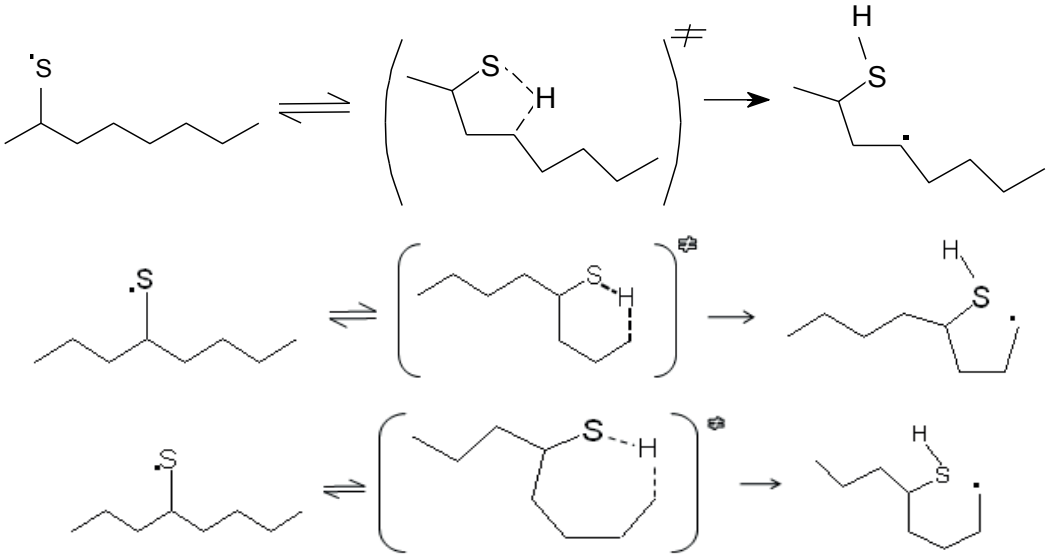


- Métathèse entre un radical et une molécule produite dans le milieu réactionnel



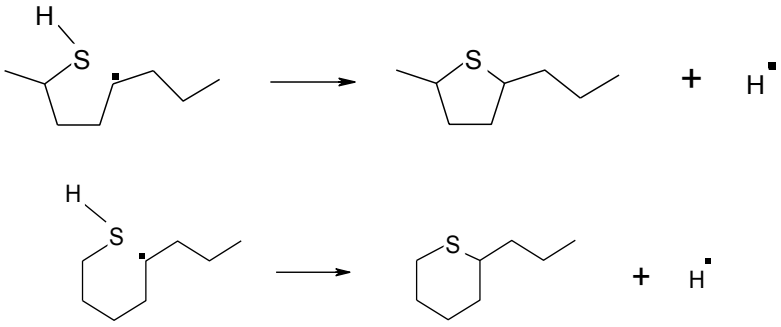
Isomérisations

Nous avons pris en compte les isomérisations monomoléculaires dont l'état de transition est un cycle qui comprend 5, 6 ou 7 atomes

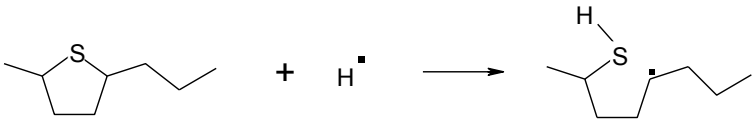


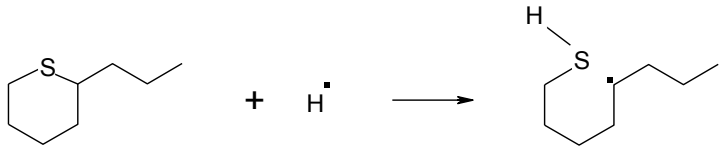
Cyclisations (additions intramoléculaires suivies d'une élimination d'un radical H•)

La cyclisation d'un radical soufré permet de former des alkylthiacycloalcanes et un radical d'hydrogène, exemple :



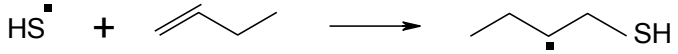
Et les réactions inverses :

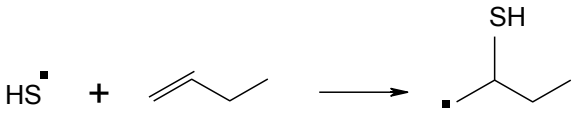




Additions

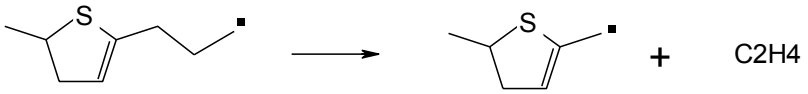
Addition bimoléculaire de HS• sur les alcènes



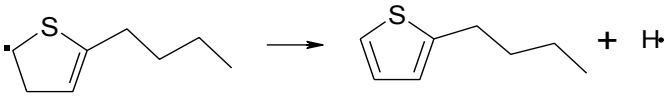


Décompositions

- Décomposition par β-scission C/C

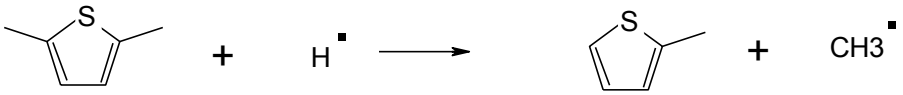


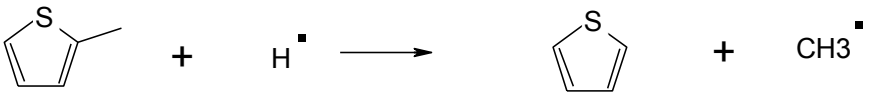
- Décomposition par β-scission C/H :

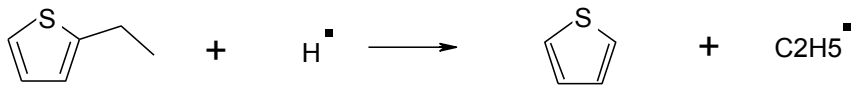


Ipso-additions

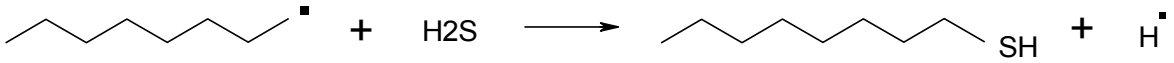
Une des voies de formation du thiophène est l'ipso-addition d'un atome d'hydrogène sur les méthylthiophènes ou éthylthiophènes :







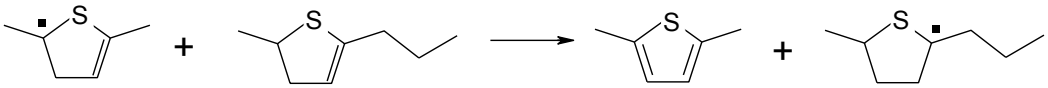
La formation des octanethiols par ipso-addition a aussi été envisagée. Cette voie supplémentaire de formation des thiols nous permet d'augmenter la quantité des thiols formés en simulation, en accord avec nos résultats expérimentaux :



On notera que la seule autre voie envisageable pour la formation des octanethiols est les réactions de terminaison par recombinaison.

Réactions RHT (« Radical Hydrogen Transfer »)

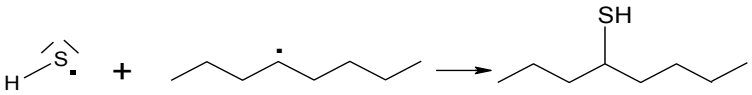
Cette étape donne des produits de type thiophènes, qui ont été observés dans les produits de pyrolyse. Il s'agit du transfert d'un atome d'hydrogène d'un radical vers un alcène :



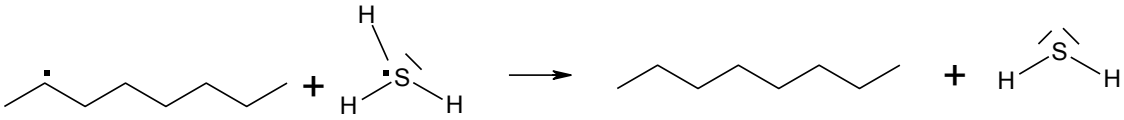
Terminaisons

Ces réactions font intervenir les radicaux prépondérants du milieu réactionnel.

- Recombinaison



- Dismutation



4.3. Voies de formation des espèces principales

Thiols et alkylthiacycloalcanes

La voie principale de formation des octanethiols est réalisée par la réaction d'ipso-addition entre les radicaux octyles et H_2S (Figure 4.2). Les autres thiols (plus petits) sont formés par addition de HS• sur les alcènes ou par addition des radicaux β• sur H_2S. Les thiols sont thermiquement instables et peuvent subir des processus de métathèse conduisant à différents radicaux qui permettent de former des thiacycloalcanes par cyclisation.

Alkylthiophènes

Les alkylthiophènes se forment par les deux chemins suivants :

- à partir des thiacyclopentanes ($C_8H_{16}S$) par des réactions de déshydrogénation (métathèse et décomposition par β-scission de la liaison C/H) (Figure 4.3). Pour les thiophènes plus légers, la décomposition de type β-scission C/C sur la chaîne alkyle permet de réduire la taille de la molécule (Figure 4.4).

- des réactions RHT, par exemple : des radicaux soufrés formés à partir des alkyl-thiacycloalcanes (Figure 4.5) peuvent réagir selon des réactions RHT pour aboutir aux alkylthiophènes (Figure 4.6).

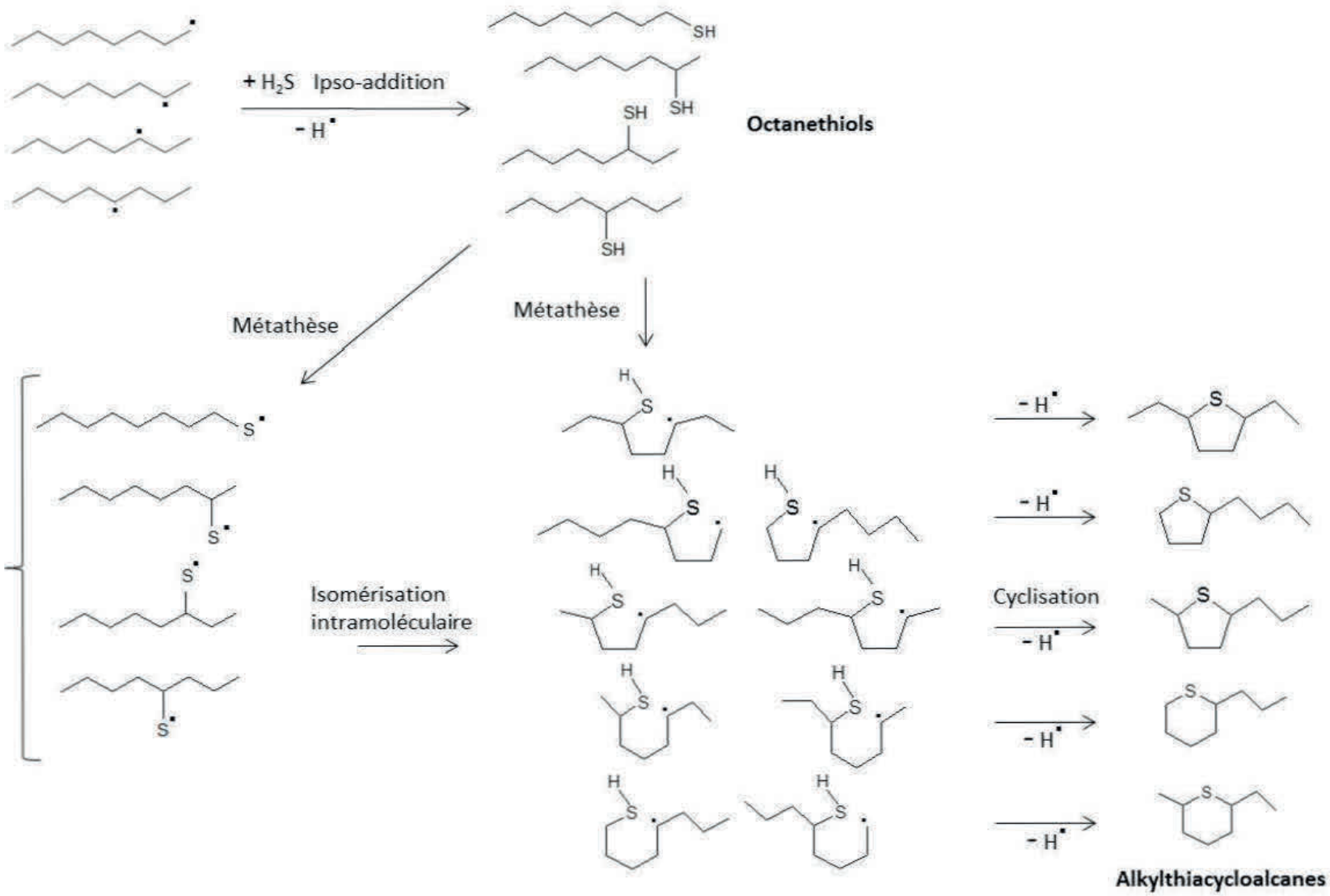


Figure 4.2. Ensemble des différentes voies réactionnelles pour la formation des octanethiols et des alkyl-thiacycloalcanes.

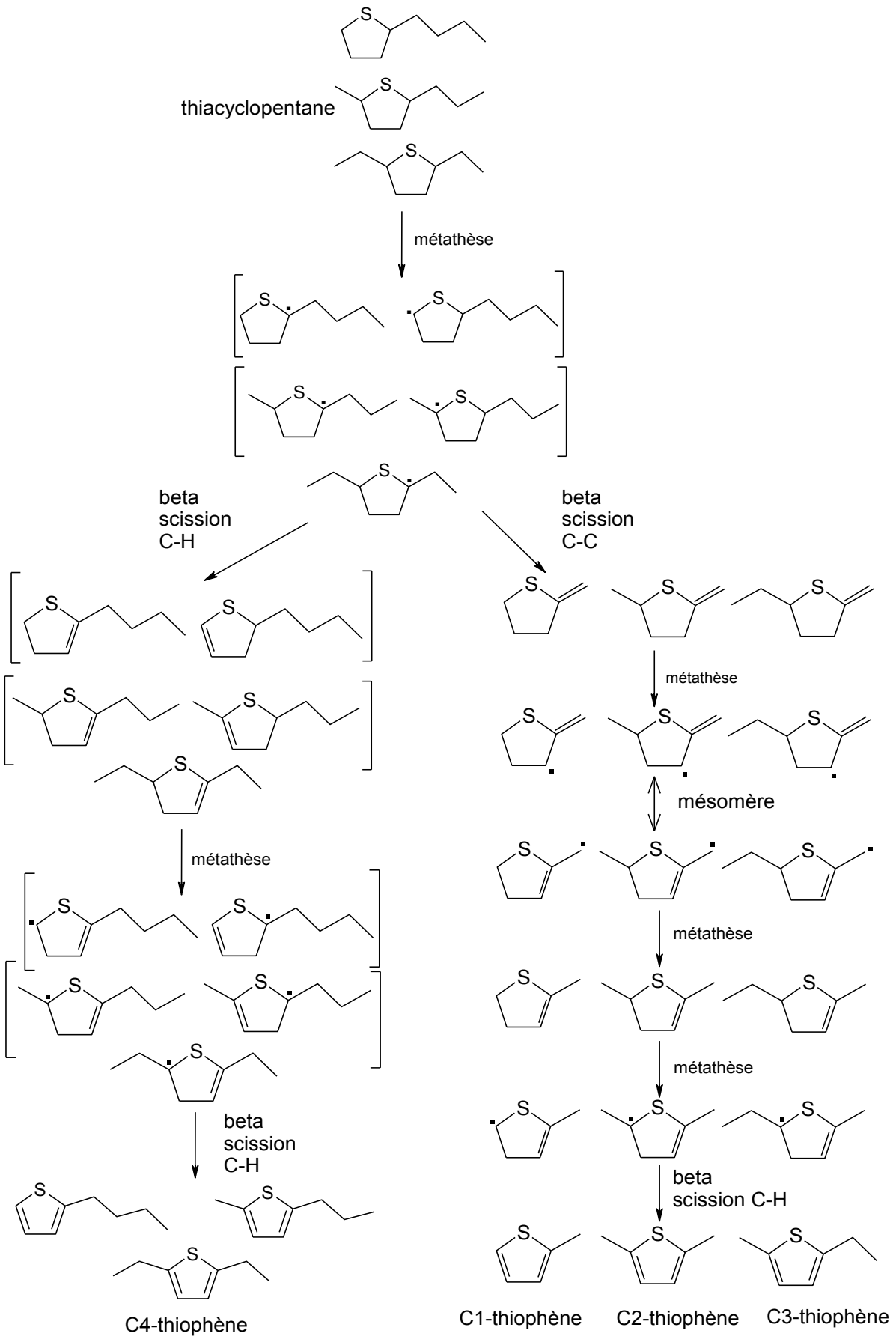


Figure 4.3. Formation des alkylthiophènes à partir des thiacyclopentanes, $C_8H_{18}S$.

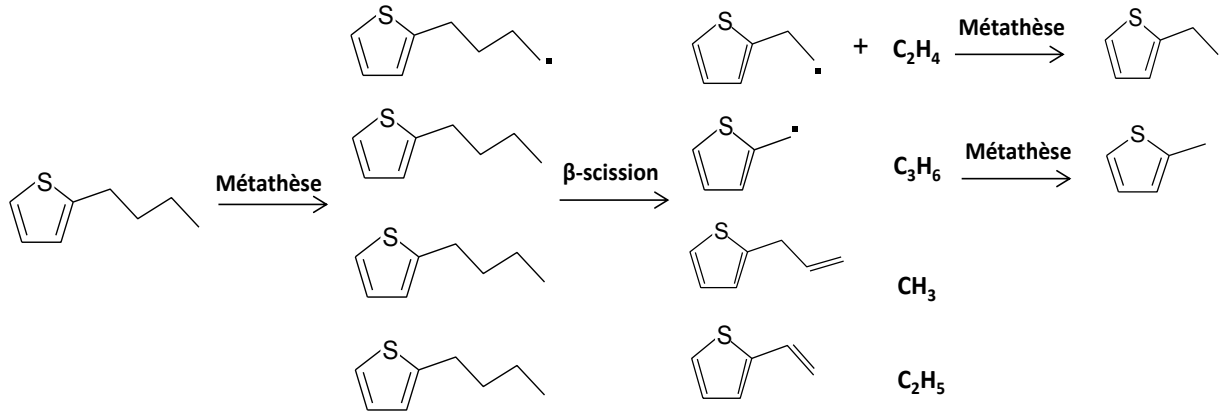


Figure 4.4. Formation des alkylthiophènes légers à partir d'un C_4-thiophène.

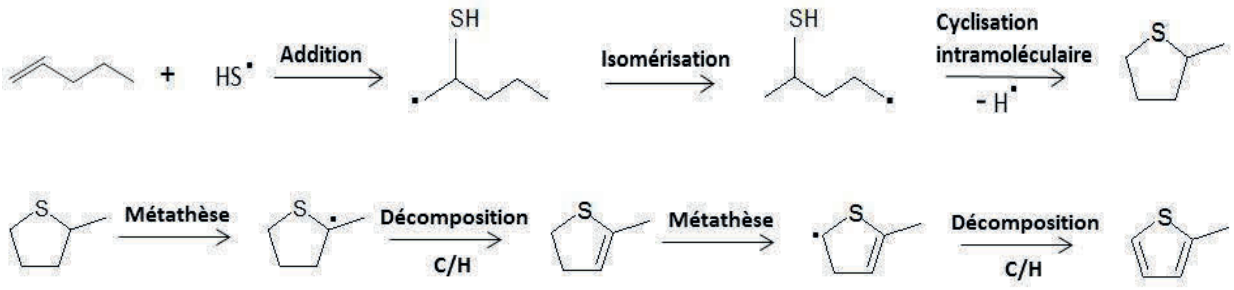


Figure 4.5. Formation des alkylthiophènes légers à partir d'un radical HS• et un alcène.

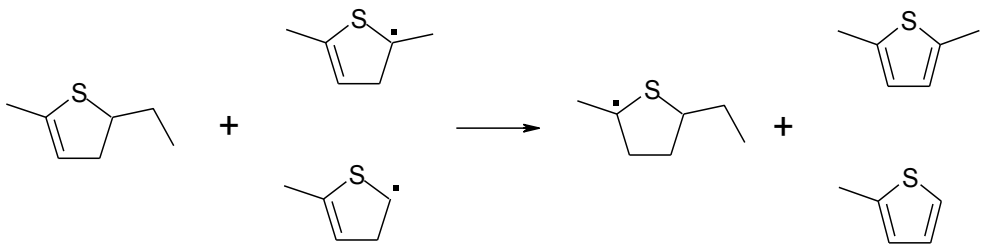


Figure 4.6. Formation des alkylthiophènes par les réactions RHT.

4.4. Estimation des données thermodynamiques et cinétiques

La plupart des données cinétiques des réactions élémentaires concernant les pyrolyses de *n*-octane et H_2S purs ont été prises des travaux de *Binoist et al. (2003), Lannuzel (2007)* qui avaient été effectués au LRGP. De plus, dans le mécanisme de pyrolyse de H_2S, quelques réactions ont été modifiées par des données plus adaptées prises dans les travaux de *Cerru et al. (2006)*.

Par contre, certaines réactions impliquant des espèces soufrées restent inconnues ; leurs paramètres cinétiques ont été estimés par analogie avec des réactions similaires (*Helgeson et al., 1998 ; Richard, 2001 ; Richard et al., 2005*). Par exemple, on considère que le cycle thiophène qui est aromatique, a des propriétés analogues au cycle benzénique - tension de cycle et énergie de résonance du même ordre de grandeur (*Benson, 1976*), ce qui nous permet d'utiliser des valeurs cinétiques issues de la base de données NIST et de la littérature (*Savage, 1990 ; Bounaceur, 2001 ; Burklé-Vitzthum, 2001 ; Cerru et al., 2006 ; Lannuzel, 2007 ; Fusetti et al., 2010*). D'autres valeurs ont été déterminées par le logiciel KINGAS (*Bloch-Michel, 1995*) élaboré au LRGP. Enfin, certains paramètres ont été estimés par des calculs ab-initio par *Fournet (2011)*.

<u>Amorçages bimoléculaires (ou réactions de RRD)</u>

Les constantes de vitesse de l'amorçage bimoléculaire entre les deux réactifs *n*-octane/H_2S et les différents composés comportant une double liaison comme les alcènes, ont été estimées par analogie avec les travaux de *Bounaceur (2001)* ou calculé à l'aide du logiciel KINGAS.

<u>Addition</u>

Les paramètres cinétiques des additions du radical HS• sur les alcènes ont été déterminés par analogie avec les processus entre un radical alkyle et les alcènes.

Cyclisation

Les paramètres de ces réactions qui aboutissent à la formation des alkylthiacycloalcanes ont été estimés par calcul *ab initio* avec le logiciel GAUSSIAN par *Fournet (2011)*, puis ajustés pour rendre compte de nos résultats expérimentaux.

Réactions d'ipso-addition

Les ipso-additions du radical hydrogène sur les C_1-thiophènes ou C_2-thiophènes sont similaires à celles étudiées par *Baulch et al. (1994), Lannuzel (2007)* et *Fusetti et al. (2010)* ce qui permet de prendre leurs valeurs comme référence.

Métathèses

Les paramètres cinétiques de certaines métathèses sont issus de la base de données NIST sur des réactions analogues, ou estimés par analogie avec des métathèses impliquant des alcanes (*Bounaceur, 2001*). Par contre, pour les composés constitués d'un cycle insaturé de 5 atomes dont un de soufre, les paramètres cinétiques ont été déduits par analogie avec les métathèses des composés aromatiques (*Burklé-Vitzthum, 2001*).

Isomérisations monomoléculaires

L'isomérisation des radicaux soufrés est considérée comme identique à celle des radicaux alkyles et les mêmes paramètres cinétiques que dans les travaux de *Burklé-Vitzthum (2001)* ont été appliqués.

Décompositions par β-scission

Les constantes de vitesse sont issues des travaux de *Bounaceur (2001)* et *Savage (2000),* pour des réactions analogues.

Réactions de RHT

Ces processus ont été étudiés par *Malhotra et McMillen (1990), Savage (1995),* et développés dans les recherches de *Bounaceur (2001).* Ils sont utilisés pour la pyrolyse des composés aromatiques et par analogie, dans notre cas, des composés soufrés.

Terminaisons

Pour les terminaisons par dismutation, le facteur pré-exponentiel A est pris égal à $1{,}26.10^{12}$ $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ et l'énergie d'activation est nulle. Le facteur A est pris égal à $3{,}4.10^{12}$ $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ pour les terminaisons par recombinaison.

4.5. Validation et analyse du mécanisme réactionnel

Le logiciel CHEMKIN II (*Kee et al.*, 1989) a été utilisé pour simuler le modèle établi. Les paramètres d'entrée utilisés pour la simulation sont : réacteur fermé, isotherme (310, 330, 350°C), isobare (700 bar) et la composition initiale du mélange (fraction molaire).

De plus, CHEMKIN II effectue les calculs de concentrations des espèces en prenant la loi des gaz parfaits qui est valable à basse pression (environ 1 atm). Dans nos conditions de pyrolyse, 700 bar et 310-350°C, l'équation d'état de Peng-Robinson *(Peng et Robinson, 1976)* a été utilisée pour calculer les concentrations initiales des espèces. Puis, la pression qui conduirait aux mêmes concentrations en utilisant la loi des gaz parfaits a été déduite. Cette valeur de pression « fictive » doit être mise dans les paramètres d'entrée de CHEMKIN II et non la pression réelle, afin que le logiciel calcule les concentrations exactes des espèces (annexe 4.6).

4.5.1. Simulation de la formation des produits principaux

L'ensemble des réactions entre le *n*-octane et H_2S est présenté dans le mécanisme détaillé en annexes 4.1, 4.2, 4.3 et 4.4. Ce mécanisme comprend 3227 processus élémentaires faisant intervenir 113 molécules et 193 radicaux. Pour une réaction élémentaire, les paramètres cinétiques (en mol, cm^3, s, cal, K) et les références associées sont données. Ils n'ont pas été modifiés pour les réactions connues. Par contre, les paramètres cinétiques des composés soufrés sont moins bien connus, donc les valeurs estimées initialement ont été ajustées afin de rendre mieux compte des résultats expérimentaux, surtout dans le cas des réactions d'ipso-addition et de cyclisation. Les facteurs de correction (notés F) figurent à côté des paramètres cinétiques.

Les produits obtenus dans les différentes conditions de pyrolyse - 310°C, 330°C et 350°C – sont présentés de la manière suivante :

4.5.1.1. Les composés soufrés

Quatre groupes de composés soufrés ont été étudiés par simulation et ils ont été regroupés par familles, telles que :

- le groupe « octanethiol » contient les isomères des *n*-octanethiols.

- le groupe « alkyl-thiacycloalcane » est l'ensemble des alkyl-thiacyclopentanes et des alkyl-thiacyclohexanes.

- le groupe « C_4-thiophène » correspond aux trois composés : 2-n-butylthiophène, 2-méthyl-5-propylthiophène, 2,5-diéthylthiophène.

- le groupe « thiophènes » est la somme des C_1-thiophènes, C_2-thiophènes et du thiophène.

Les figures 4.7 et 4.8 représentent les évolutions des fractions molaires des différents groupes simulées et mesurées expérimentalement après 3, 7 et 13 jours de pyrolyse. Il y a un bon accord entre la simulation et l'expérience à 330°C et 350°C, par contre l'accord entre les simulations et l'expérience est moins bon à 310°C (annexe 4.7).

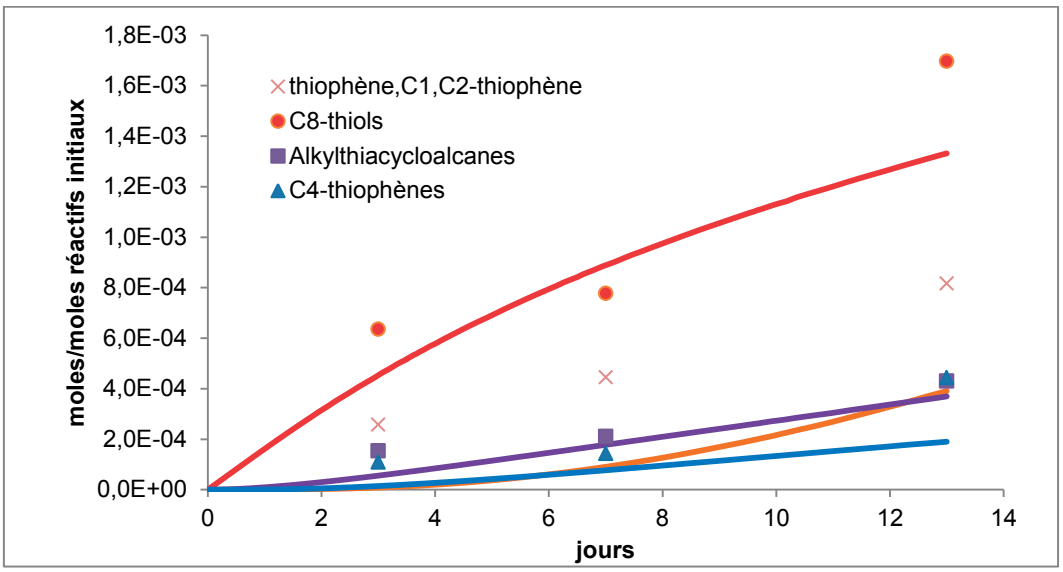


Figure 4.7. Fraction molaire des produits soufrés principaux par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S (T = 330°C, P = 700 bar) pour des durées 3, 7 et 13 jours (valeurs expérimentales = points, valeurs simulées = courbes).

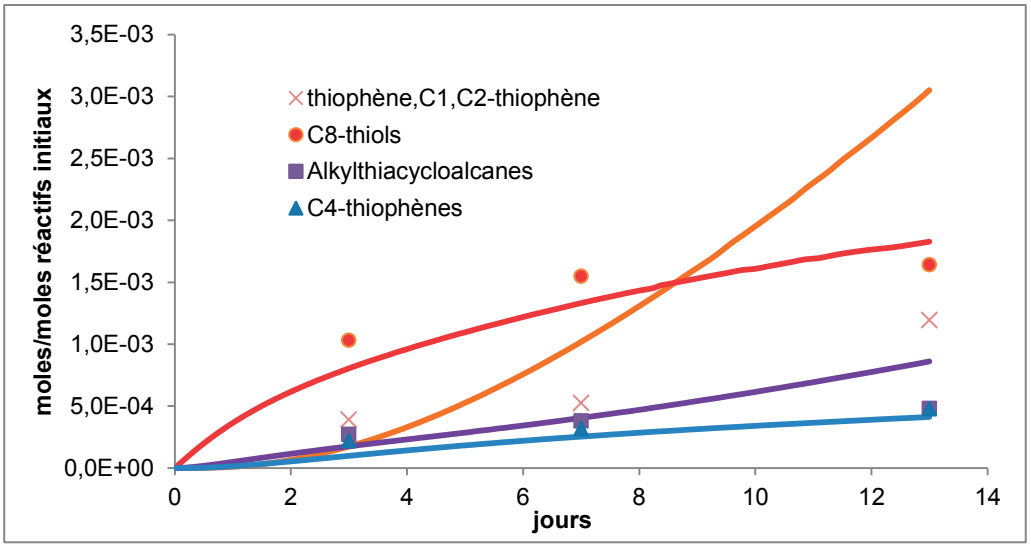


Figure 4.8. Fraction molaire des produits soufrés principaux par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S (T = 350°C, P = 700 bar) pour des durées 3, 7 et 13 jours (valeurs expérimentales = points, valeurs simulées = courbes).

4.5.1.2. Les composés hydrocarbonés

Les composés hydrocarbonés obtenus, *i.e.* les n-alcanes de C_1 à C_5, sont représentés sur les figures 4.9 et 4.10. Les valeurs obtenues par la simulation sont du même ordre que celles expérimentales à 330°C et 350°C. Par contre, les alcènes, de C_2 à C_6, sont sous-estimés par simulation, mais ce sont des produits mineurs (annexe 4.8).

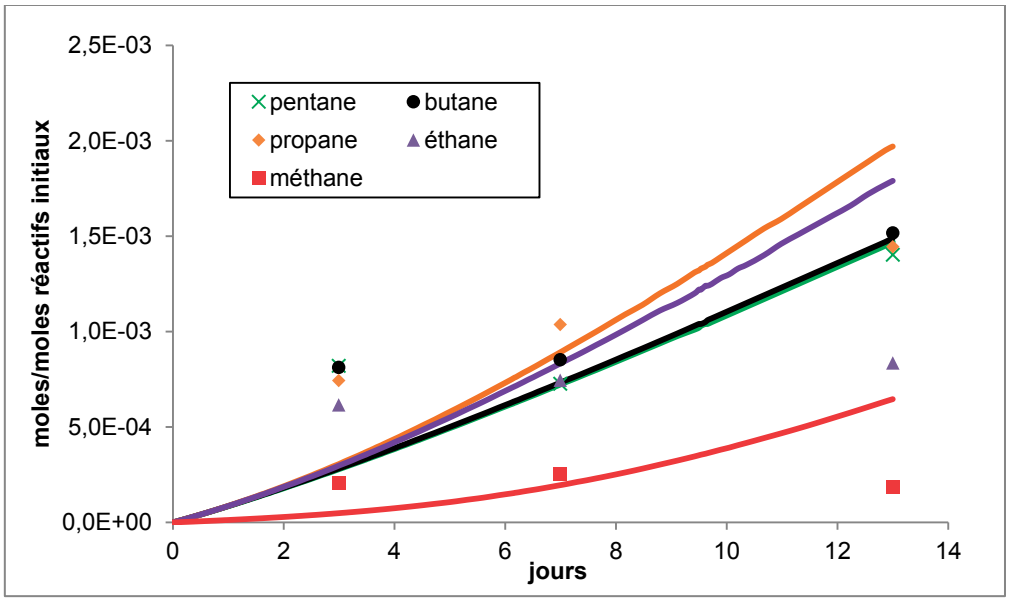


Figure 4.9. Fraction molaire des principaux alcanes (C_2 à C_5) par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S (T = 330°C, P = 700 bar) pour des durées 3, 7 et 13 jours (valeurs expérimentales = points, valeurs simulées = courbes).

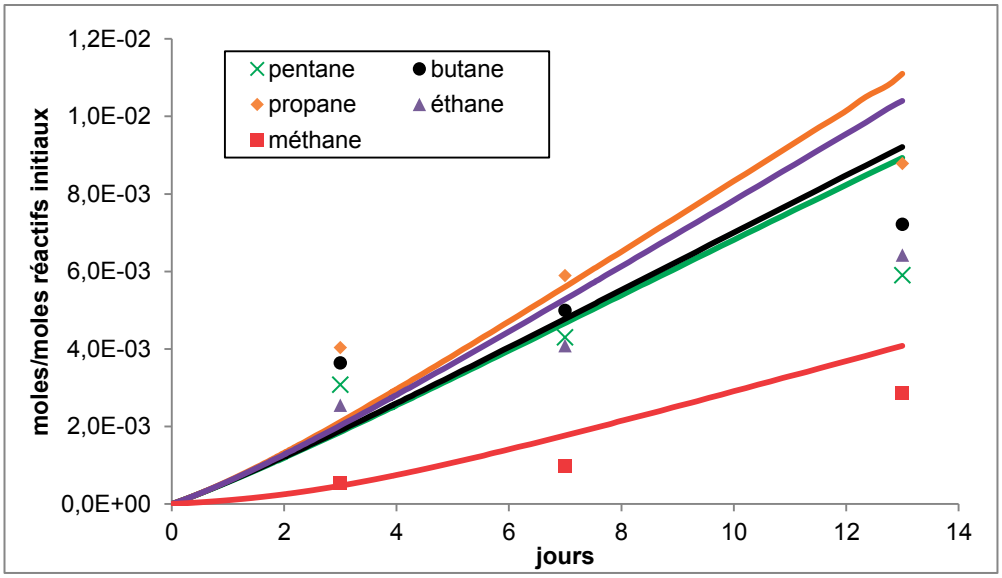


Figure 4.10. Fraction molaire des principaux alcanes (C_2 à C_5) par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S (T = 350°C, P = 700 bar) pour des durées 3, 7 et 13 jours (valeurs expérimentales = points, valeurs simulées = courbes).

En conclusion, l'évolution des produits principaux, soufrés et hydrocarbonés, est bien reproduite par les simulations à 330 et 350°C, et l'ordre de grandeur est correct pour les produits mineurs à 310°C. De ce fait, on peut considérer que le mécanisme proposé est validé dans nos domaines expérimentaux, ce qui permet de procéder à son analyse cinétique.

4.5.2. Analyse cinétique du mécanisme

4.5.2.1. Analyse cinétique en présence de H_2S

En partant du mécanisme du *n*-octane pur (*Lannuzel, 2007*), la présence de H_2S à haute pression conduit à de nouveaux amorçages bimoléculaires entre les molécules H_2S, le *n*-octane (µH), les alcènes et les composés soufrés contenant une double liaison (notés A) :

$$\mu H + H_2S \longrightarrow \mu^{\bullet} + H_3S^{\bullet}$$
$$H_2S + H_2S \longrightarrow HS^{\bullet} + H_3S^{\bullet}$$
$$\mu H + M \quad \mu^{\bullet} + HM^{\bullet}$$
$$\mu H + A \longrightarrow \mu^{\bullet} + HA^{\bullet}$$
$$H_2S + A \longrightarrow HS^{\bullet} + HA^{\bullet}$$

Les porteurs de chaîne, μ• et β•, peuvent réagir avec H_2S suivant les processus de métathèse (ici, on a choisi à titre exemple C_3H_7• comme radical β•) :

$$\mu^{\bullet} + H_2S \xrightarrow{k_{4\mu}} HS^{\bullet} + \mu H$$

$$C_3H_7^{\bullet} + H_2S \xrightarrow{k_{4\beta}} HS^{\bullet} + C_3H_8$$

et d'ipso-addition :

$$C_3H_7^{\bullet} + H_2S \xrightarrow{k_8} C_3H_7SH + H^{\bullet}$$

$$\mu^{\bullet} + H_2S \xrightarrow{k_6} \mu SH + H^{\bullet}$$

Le nouveau radical HS• peut réagir par métathèse avec le *n*-octane (μH) selon :

$$HS^{\bullet} + \mu H \xrightarrow{k_5} \mu^{\bullet} + H_2S$$

D'autre part, les deux radicaux μ• et HS• participent aux propagations secondaires en réagissant avec les alcènes « A » (C_2 à C_6) :

$$\mu^{\bullet} + A \longrightarrow \text{radical-lourd}$$

$$HS^{\bullet} + A \longrightarrow {}^{\bullet}A\text{-}SH$$

Par métathèse entre les radicaux formés et les réactifs, on obtient les alcane-plus et les thiols légers.

Le mécanisme du mélange *n*-octane/H_2S est présenté sur le schéma suivant :

Amorçages

$$\mu H \longrightarrow \beta^{\cdot} + \beta'^{\cdot}$$

Nouveaux amorçages avec H_2S

$$\mu H + H_2S \longrightarrow \mu^{\cdot} + H_3S^{\cdot}$$
$$H_2S + H_2S \longrightarrow HS^{\cdot} + H_3S^{\cdot}$$
$$\mu H + A \longrightarrow \mu^{\cdot} + HA^{\cdot}$$
$$H_2S + A \longrightarrow HS^{\cdot} + HA^{\cdot}$$

(A : alcènes ou composés soufrés contenant une double liaison)

Propagations primaires :

Propagation (I) de C8

$$\mu^{\cdot} \xrightarrow{(2)} C_3H_7^{\cdot} + C_5H_{10} \quad (\beta^{\cdot} : C_3H_7^{\cdot})$$
$$C_3H_7^{\cdot} + \mu H \xrightarrow{(3)} \mu^{\cdot} + C_3H_8$$

Propagation (II)

$$\mu^{\cdot} \xrightarrow{(2)} C_3H_7^{\cdot} + C_5H_{10}$$
$$C_3H_7^{\cdot} + H_2S \xrightarrow{(4\beta)} HS^{\cdot} + C_3H_8$$
$$HS^{\cdot} + \mu H \underset{(4\mu)}{\overset{(5)}{\rightleftharpoons}} \mu^{\cdot} + H_2S$$

Propagation (III)

$$\mu^{\cdot} + H_2S \xrightarrow{(6)} \mu SH + H^{\cdot} \quad \text{(Ipso-addition)}$$
$$H^{\cdot} + \mu H \xrightarrow{(7)} \mu^{\cdot} + H_2$$

Propagation (IV)

$$\mu^{\cdot} \xrightarrow{(2)} C_3H_7^{\cdot} + C_5H_{10}$$
$$C_3H_7^{\cdot} + H_2S \xrightarrow{(8)} C_3H_7SH + H^{\cdot} \quad \text{(Ipso-addition)}$$
$$H^{\cdot} + \mu H \xrightarrow{(7)} \mu^{\cdot} + H_2$$

Propagations secondaires :

Propagation (I') de C8

$$\mu^{\cdot} + A \longrightarrow \text{radical-lourd}$$
$$\mu H + \text{radical-lourd} \longrightarrow \mu^{\cdot} + \text{alcane-plus}$$

Propagation (II')

$$HS^{\cdot} + A \longrightarrow {}^{\cdot}A\text{-}SH$$
$$H_2S + {}^{\cdot}A\text{-}SH \longrightarrow HS^{\cdot} + \text{thiol-moins}$$

Terminaisons

$$\mu^{\cdot} + \mu^{\cdot} \longrightarrow \text{alcane-plus}$$

Nouvelles terminaisons

$$\mu^{\cdot} + HS^{\cdot} \longrightarrow \mu SH$$
$$C_3H_7^{\cdot} + HS^{\cdot} \longrightarrow C_3H_7SH$$
$$HS^{\cdot} + HS^{\cdot} \longrightarrow H_2S_2$$

On remarque que la présence de H_2S conduit à la fois à de nouveaux processus d'amorçages et de terminaisons ; il participe aussi aux boucles de propagation (II, III et IV). Ici, les trois propagations (I), (II) et (IV) utilisent le processus commun (2), qui est le processus limitant de la pyrolyse du *n*-octane.

Dans la propagation (II), H_2S disparaît dans les processus (4β) et (4μ), puis est régénéré par (5). Il n'est donc pas consommé dans cette propagation. L'ensemble des processus (2) + (4β) + (5) + (4μ) conduit à :

$$\mu H = C_5H_{10} + C_3H_8$$

D'autre part, on observe que les nouveaux processus (6) et (7) forment une chaîne de propagation (III) qui consomme à la fois H_2S et le *n*-octane. En faisant la somme (6) + (7), on obtient :

$$\mu H + H_2S = \mu SH + H_2$$

En comparant les constantes de vitesse des processus (6) et (7), on en déduit que le processus (6) est plus difficile que le processus (7) et donc que le processus (6) est le processus limitant pour la boucle (III).

La propagation (IV) regroupe les trois processus (2), (7) et (8) avec l'équation stœchiométrique :

$$\mu H + H_2S = C_3H_7SH + C_5H_{10} + H_2$$

La Figure 4.11 représente schématiquement la filiation des radicaux dans les quatre propagations en s'inspirant des mécanismes « μH-YH » (*Scacchi et al., 2011)* :

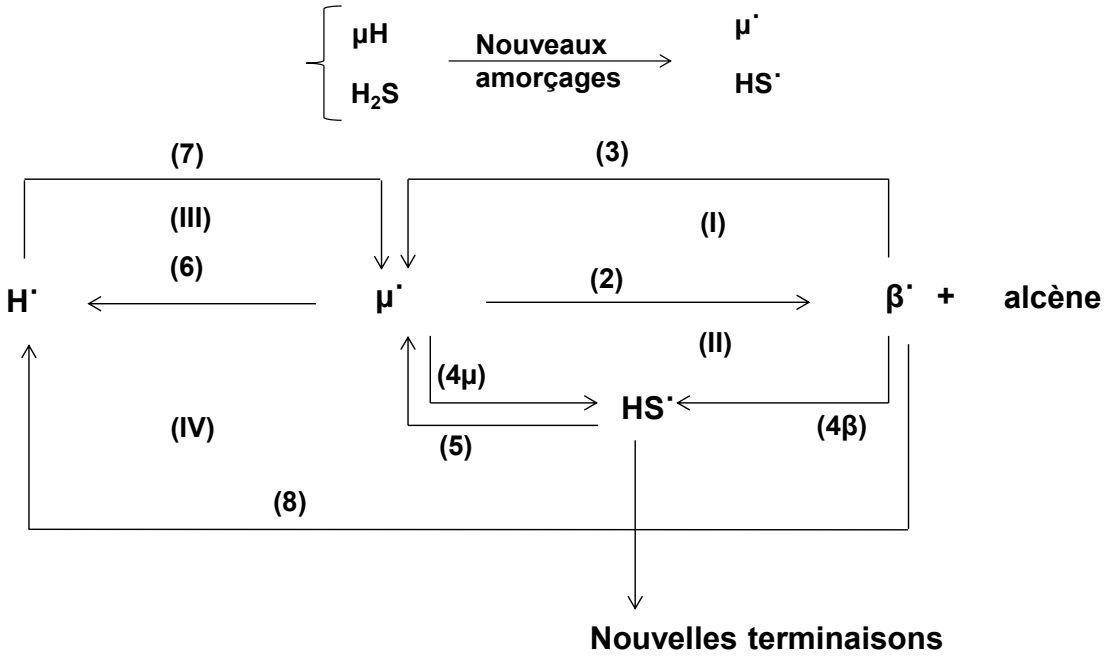


Figure 4.11. Filiation des radicaux dans la pyrolyse du mélange n-octane / H_2S (selon notation Scacchi et al., 2011).

Pour la pyrolyse des n-alcanes purs, dans les conditions géologiques de basse température et haute pression (*Bounaceur, 2001 ; Lannuzel, 2007*), on obtient :

- la réaction est en chaîne longue, l'espèce radicalaire prépondérante est μ•. Les processus de propagation déterminent la distribution des produits de pyrolyse.

- le processus (2) est plus difficile que le processus (3) et limite la vitesse de propagation, ce qui est représenté par l'analogie hydraulique de *Scacchi et al. (2011)* (Figure 4.12).

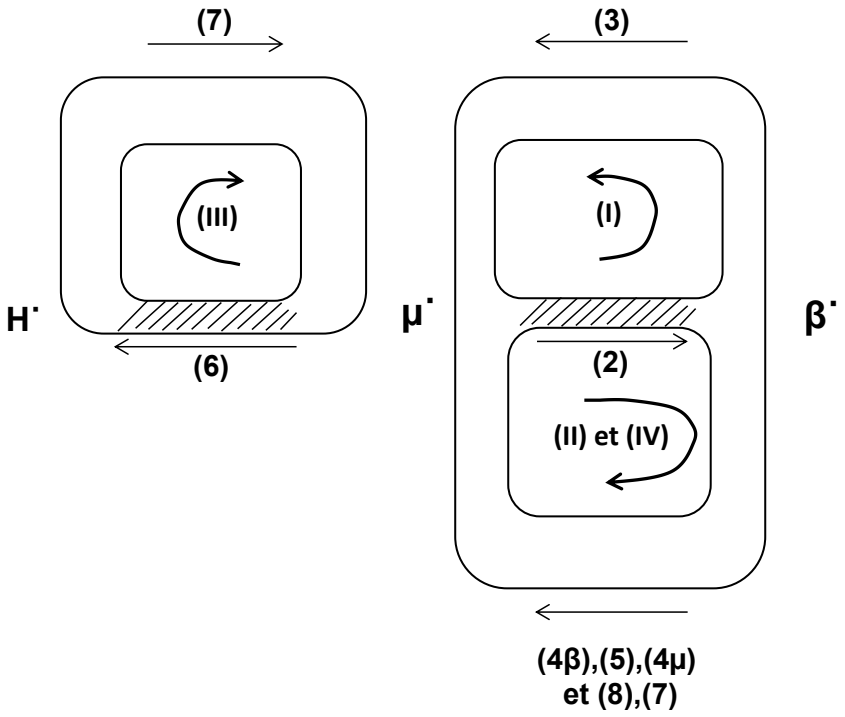


Figure 4.12. Analogie hydraulique des chaînes de propagation dans la pyrolyse du mélange n-octane/H_2S (d'après Scacchi et al., 2011).

Sur la figure, on observe que les trois boucles de propagation (I), (II) et (IV) empruntent la canalisation commune (2) de faible diamètre (où le processus limitant est (2)), donc les deux boucles (II) et (IV) ne produisent pas d'effet accélérateur. D'autre part, H_2S consomme des radicaux μ• et β• pour donner des radicaux HS•, qui sont thermiquement stables et conduisent à de nouvelles terminaisons, ce qui induit une inhibition.

La formation des thiols par les réactions d'ipso-addition (processus (6)) permet d'établir une nouvelle propagation (III) qui consomme le *n*-octane en présence de H_2S. Dans ce cas, H_2S a tendance à accélérer la consommation du *n*-octane. La boucle (III) permet d'augmenter la vitesse de réaction par formation des thiols (R-SH) qui se transforment

facilement ensuite en d'autres composés soufrés plus stables. Dans ce cas, H_2S a un effet accélérateur sur la conversion de l'octane.

On notera que les nouveaux amorçages introduits par H_2S conduisent également à une accélération, si ces amorçages ont une vitesse significative par rapport à l'amorçage de l'octane pur.

Donc, la présence de H_2S conduit à la fois à des processus accélérant la consommation de l'octane et à des processus qui l'inhibent. L'effet cinétique réel de H_2S résulte de la compétition entre ces différents processus.

4.5.2.2. Influence cinétique de H_2S sur la pyrolyse du n-octane

Lannuzel (2007) a étudié la pyrolyse du *n*-octane pur à haute pression. Ses conditions expérimentales étaient les suivantes :

- Température de pyrolyse : 330, 350 et 450°C

- Pression : 100 bar et 700 bar

- Durée de pyrolyse : de 1h à 3h pour 450°C, de 3 jours à 1 semaine pour 350°C et de 3 jours à 1 mois pour 330°C.

L'auteur a proposé un modèle mécanistique et ce dernier a été validé par ses résultats expérimentaux. En utilisant le même modèle cinétique pour la pyrolyse du *n*-octane avec ou sans H_2S, les simulations effectuées montrent qu'il y a un effet d'inhibition de H_2S sur la conversion en octane à 330°C et 350°C. Cela signifie que la conversion en octane obtenue dans le mélange octane/H_2S est plus faible que celle dans la pyrolyse de l'octane pur (figures 4.13 et 4.14).

Pour déterminer l'influence de H_2S sur la pyrolyse de l'octane, un facteur d'inhibition (FI) est introduit et défini comme le rapport :

$$FI = \frac{Conversion\ du\ n\text{-}octane\ pur}{Conversion\ du\ n\text{-}octane\ pur\ avec\ additif}$$

La Figure 4.15 montre que H_2S se comporte comme un inhibiteur à 330°C et 350°C avec FI > 1 ; de plus l'effet inhibiteur de H_2S diminue quand la température diminue et la durée de pyrolyse augmente.

On peut donc en conclure qu'aux températures de laboratoire, l'effet inhibiteur l'emporte sur l'effet accélérateur.

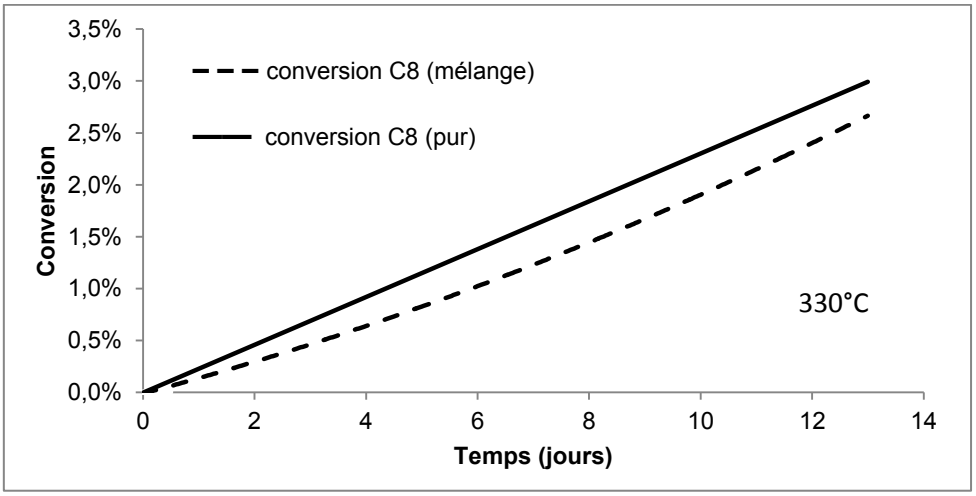


Figure 4.13. Comparaison des conversions du n-octane par simulation du mécanisme de craquage du n-octane pur ou en mélange avec H_2S à 330°C, 700 bar.

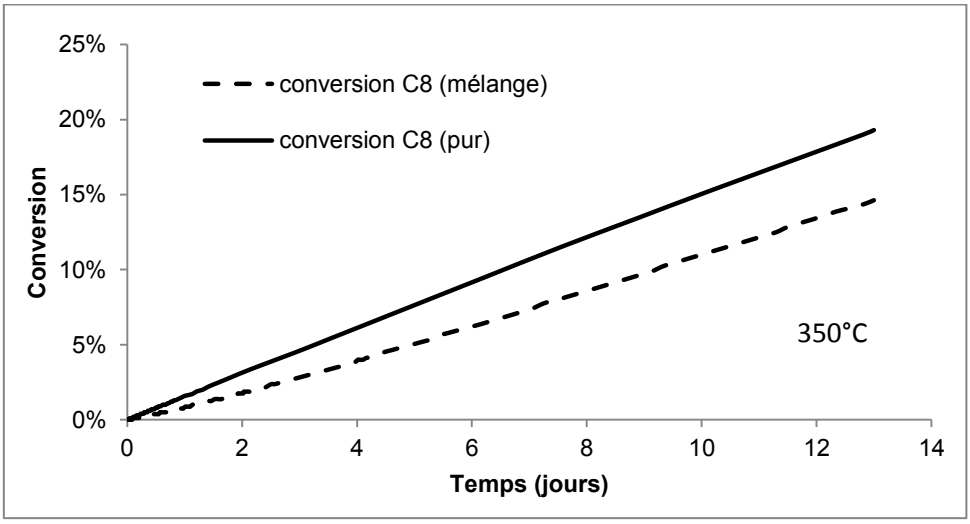


Figure 4.14. Comparaison des conversions du n-octane par simulation du mécanisme de craquage du n-octane pur ou en mélange avec H_2S à 350°C, 700 bar.

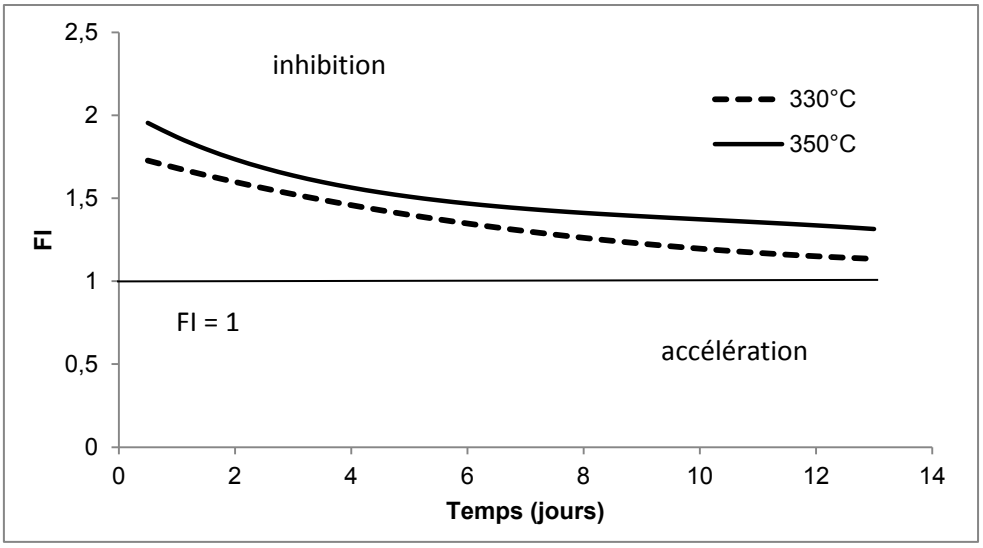


Figure 4.15. Evolution du facteur d'inhibition (FI) en fonction du temps à 330°C et 350°C.

4.5.2.3. Longueur de chaîne

Il est nécessaire de déterminer la longueur de chaîne de l'octane dans la pyrolyse du mélange *n*-octane/H_2S pour la comparer à celle de la pyrolyse de l'octane pur dans les mêmes conditions. La longueur de chaîne (λ) est définie par le rapport suivant :

$$\lambda = \textit{Vitesses de propagation / Vitesses d'amorçage}$$

avec :

- la vitesse de propagation est approximée comme étant la vitesse de consommation globale de l'octane (ce qui est exacte si les chaînes sont longues).

- la vitesse d'amorçage est la somme des vitesses de tous les amorçages de l'octane et de H_2S.

A 350°C, 700 bar, la longueur de chaîne λ est égale à $1{,}14.10^3$. Cela montre qu'il s'agit d'une réaction en chaîne longue, la distribution des produits est contrôlée par la propagation.

D'autre part, la longueur de chaîne λ pour la pyrolyse du *n*-octane pur dans les mêmes conditions de temps est égale à 2.10^5 (*Lannuzel, 2007*).

- ***Produits de réaction à 350°C***

Le tableau 4.2 résume les fractions molaires des espèces principales (molécules, radicaux) calculées par simulation à 350°C, 700 bar à 10% de conversion en octane.

- Radicaux : les radicaux les plus abondants dans le milieu réactionnel sont les radicaux de l'octane (C_8H_{17}•), HS• et les radicaux du type CHS (quelques exemples de radicaux CHS sur la Figure 4.18) issus des composés soufrés.

- Molécules : la simulation montre qu'il y a une formation significative d'alcanes-moins, d'alcanes-plus (C_{9+}), d'hydrogène et de composés soufrés légers, tels que les thiols, thiophènes, thiacyclopentanes (qui n'ont pas pu être mesurés avec notre dispositif analytique). D'autre part, par comparaison des familles des molécules formées, les hydrocarbures sont produits en quantité 10 fois plus importante que les composés soufrés (tableau 4.3). A 10% de conversion du *n*-octane, la pyrolyse du mélange à 350°C conduit essentiellement la formation d'hydrocarbures non soufrés.

Molécules			***Radicaux***	
Alcane-moins	$3,87.10^{-2}$		μC_8	$5,21.10^{-12}$
Alcane-plus	$3,24.10^{-2}$		H	$2,22.10^{-18}$
Alcènes (C_2 à C_7)	$3,43.10^{-4}$		μ (C_1-C_6)	$6,33.10^{-14}$
H_2	$1,10.10^{-2}$			
Thiols légers	$1,71.10^{-3}$		HS	$3,36.10^{-12}$
C8thiols	$1,55.10^{-3}$		H_3S	$1,10.10^{-24}$
Thiophènes légers	$1,95.10^{-3}$			
C_4-thiophènes	$3,20.10^{-4}$			
			Radicaux du type CHS	
Thiacyclopentanes légers	$1,39.10^{-3}$		Radicaux $C_8H_{16}SH$	$5,43.10^{-12}$
Thiacyclohexanes légers	$9,09.10^{-7}$		Radicaux alkyl-thiolanes	$4,50.10^{-10}$
C_4-thiacyclopentanes	$1,40.10^{-4}$		Radicaux alkyl-2,3-dihydrothiophènes	$1,45.10^{-12}$
C_3-thiacyclohexanes	$4,19.10^{-4}$		Radicaux alkyl-thiophènes	$9,80.10^{-12}$

Tableau 4.2. Fraction molaire des produits (molécules, radicaux) obtenus par réaction du mélange octane/H_2S à 350°C, 700 bar à 10% de conversion en octane.

Molécule	Fraction molaire	Pourcentage molaire
Composés soufrés	$7,48.10^{-3}$	8,33%
Hydrocarbures	$7,14.10^{-2}$	79,44%
H_2	$1,10.10^{-2}$	12,24%
Total	$8,99.10^{-2}$	

Tableau 4.3. Distribution des molécules principales obtenues par réaction du mélange octane/H_2S à 350°C, 700 bar à 10% de conversion en octane.

4.5.2.4. Analyse des flux

L'analyse des vitesses des processus apporte des informations intéressantes pour la compréhension de réactions complexes (eg. *Burklé-Vitzthum et al. (2003)* pour la pyrolyse du décylbenzène pur et *Lannuzel et al. (2010a)* pour celle du toluène pur).

- Les *flux normés* sont définis par le rapport de la vitesse de chaque processus réactionnel sur la vitesse de consommation du réactif (*n*-octane) :

$$\%\, flux\ processus\ normé = v_{processus} \,/\, v_{consommation\ du\ n\text{-}octane}$$

- La *provenance* des différentes espèces (molécule ou radical) est obtenue en normant chacune des vitesses de formation de l'espèce par la vitesse totale de formation de cette espèce :

$$\%\, provenance = v_{i\ formation\ de\ l'espèce} \,/\, \sum (v_{i\ formation\ de\ l'espèce})$$

- Le *devenir* des différentes espèces est exprimé par le rapport entre chaque vitesse de consommation et la vitesse totale de consommation de chaque espèce :

$$\%\, devenir = v_{i\ consommation\ de\ l'espèce} \,/\, \sum (v_{i\ consommation\ de\ l'espèce})$$

Les figures 4.16 et 4.17 montrent que :

- Les deux réactifs, *n*-octane et H_2S, sont consommés principalement par des réactions de métathèse. C'est aussi le flux le plus important dans la transformation des espèces.

- Les deux radicaux principaux, $^{\bullet}C_8H_{17}$ et $HS^{\bullet}$, réagissent majoritairement pour former des thiols par les deux voies suivantes : l'ipso-addition (entre H_2S et un radical alkyle) et l'addition (entre un alcène et le radical $HS^{\bullet}$).

- La cyclisation est la seule voie réactionnelle qui conduise aux thiacycloalcanes.

- Les processus de RHT jouent un rôle significatif dans la formation des alkylthiophènes à partir des thiolanes.

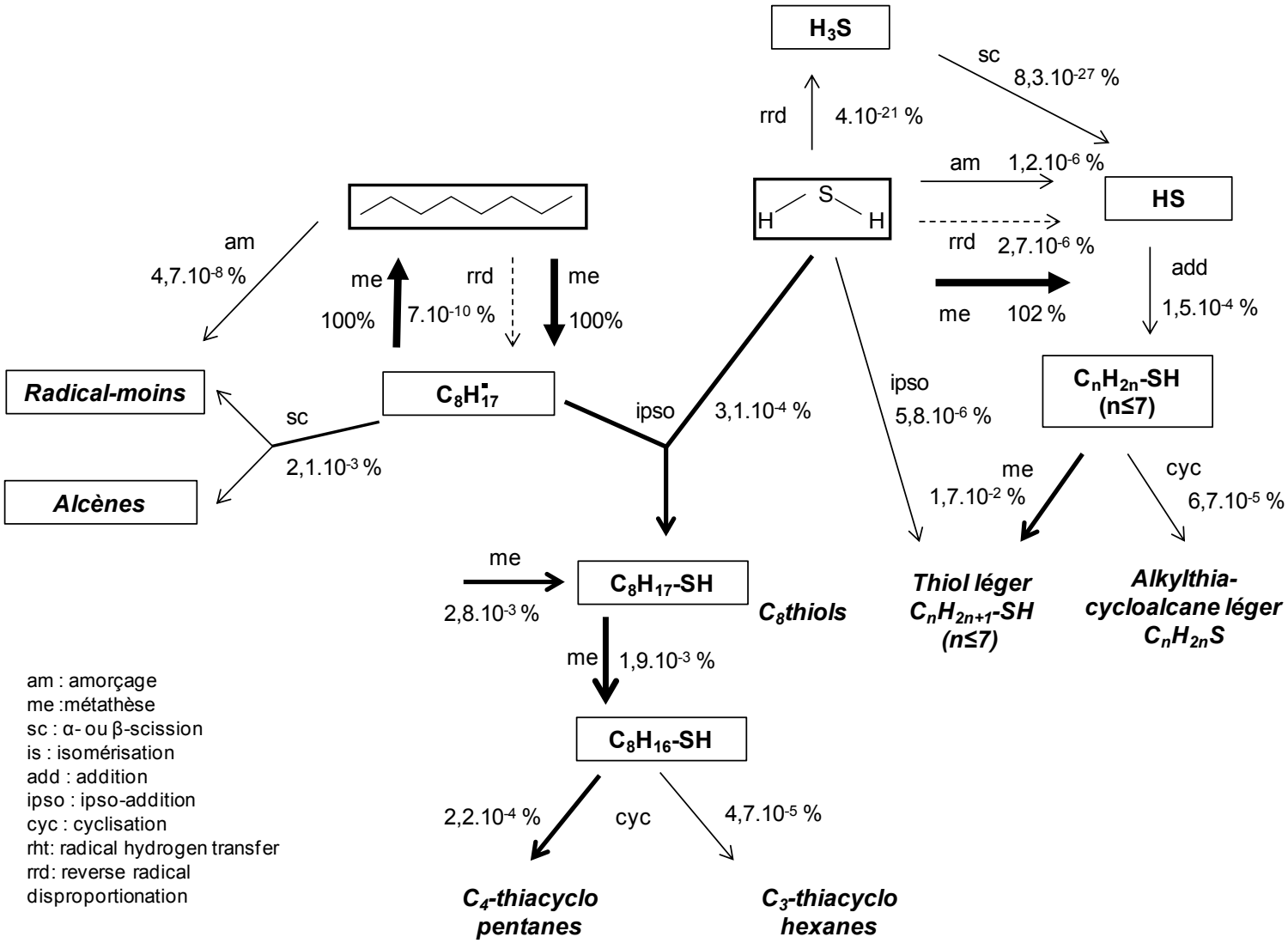


Figure 4.16. Flux normés par rapport à la vitesse de consommation du n-octane des processus obtenus par réaction du mélange n-octane/H_2S à 350°C, 700 bar, 13 jours.

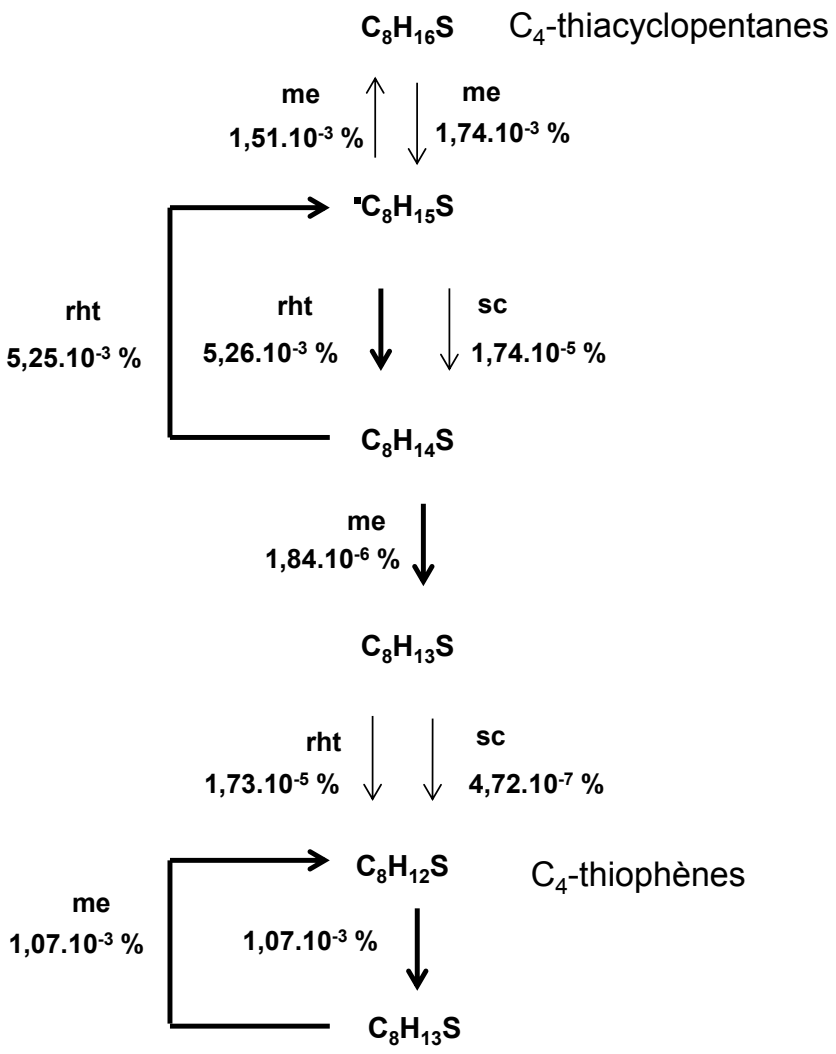


Figure 4.17. Flux normés par rapport à la vitesse de consommation du n-octane des processus par réaction du mélange n-octane/H_2S à 350°C, 700bar, 13 jours.

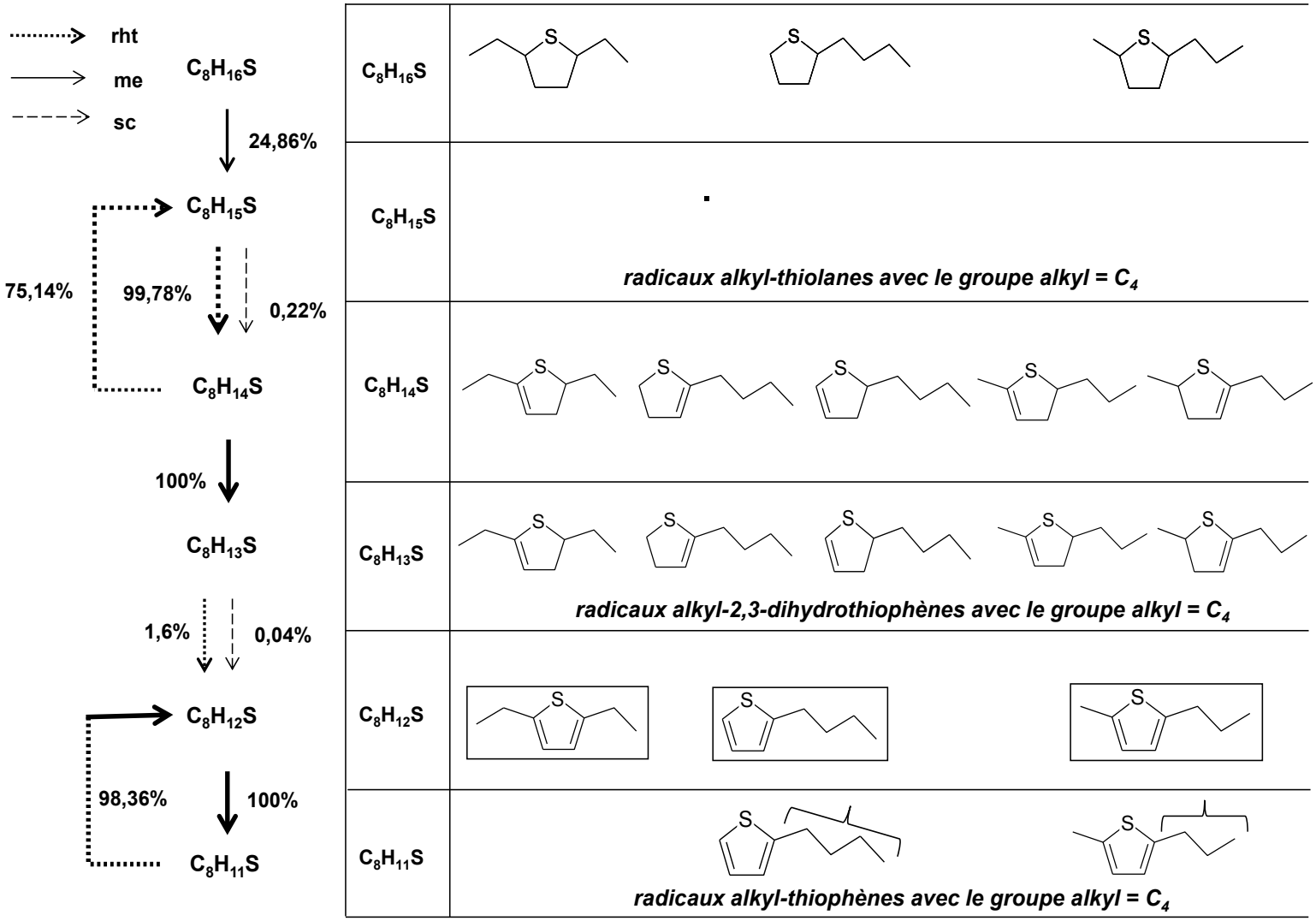


Figure 4.18. Provenance des différents composés soufrés par réaction du mélange n-octane/H_2S à 350°C, 700 bar, 13 jours.

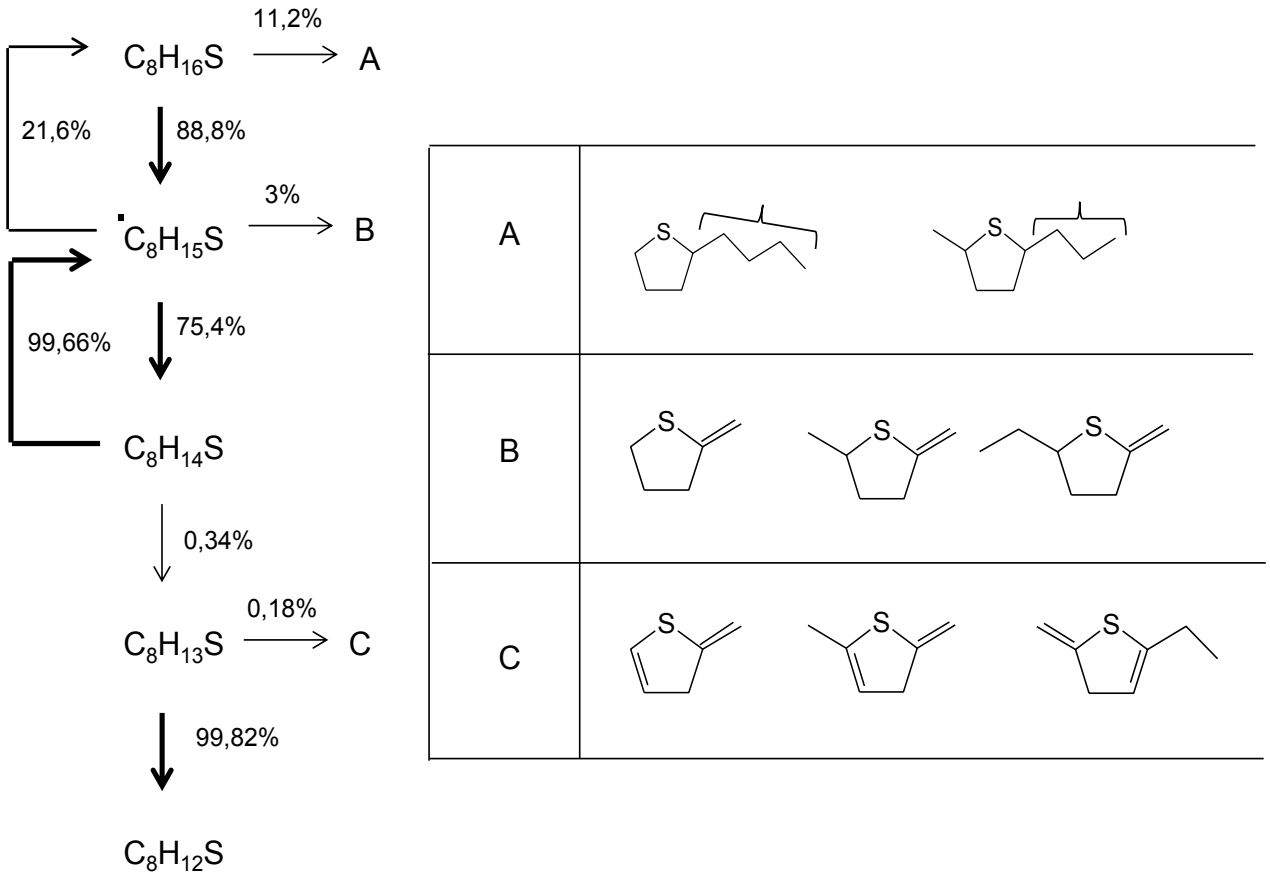


Figure 4.19. Devenir des différents composés soufrés par réaction du mélange n-octane/H_2S à 350°C, 700 bar, 13 jours.

On s'intéresse ensuite à la transformation des C_4-thiacyclopentanes en thiophènes :

Provenance des différentes espèces

Les voies préférentielles pour la formation des composés C_4-thiophènes sont représentées sur la figure 4.18. Certaines espèces intermédiaires (molécules, radicaux) sont formées par les réactions RHT (75% à 99,8%). D'autre part, la métathèse est le seul processus qui permette de générer des radicaux, comme $\bullet C_8H_{11}S$ et $\bullet C_8H_{13}S$.

Devenir des différentes espèces

Il y a deux boucles de transformation à partir des C_4-thiacyclopentanes avant d'aboutir aux C_4-thiophènes : la voie réactionnelle principale de disparition des espèces est constituée des réactions RHT. D'autre part, les espèces mineures (les groupes A, B et C) sont formées en même temps par métathèse sur la chaîne alkyle (les radicaux A) ou par béta-scission (les produits B et C) (Figure 4.19).

4.6. Conclusion

Ce chapitre a présenté la construction du mécanisme radicalaire en proposant les différents processus et les voies de formation des produits principaux, en particulier pour les composés soufrés. Le mécanisme a été validé en comparant avec les résultats obtenus par l'expérience pour les durées de 3 à 13 jours : une bonne cohérence entre la simulation et les expériences à 330°C et à 350°C a été obtenue.

Ce mécanisme permet de comprendre l'influence de H_2S sur la pyrolyse de l'octane et d'expliquer les voies de formation des composés soufrés, tels que les thiols, thiophènes …

L'analyse cinétique du mécanisme a démontré que la réaction est en chaîne longue et H_2S agit comme un inhibiteur faible dans la pyrolyse du *n*-octane à 330°C et 350°C.

Par contre, il existe des limitations au mécanisme proposé : les valeurs de simulation ne sont pas parfaitement cohérentes avec celles de l'expérience à 310°C ; de plus, ce mécanisme n'a été validé qu'à faible conversion.

Malgré cela, ce mécanisme détaillé du craquage du *n*-octane en présence de H_2S peut, en première approximation, être extrapolé à l'échelle géologique (c.f. chapitre 6), ce qui conduit aux premiers éléments de réponse quant à l'influence de H_2S sur les hydrocarbures dans les réservoirs.

Chapitre 5

Autres mélanges réactionnels

5.1. Octane - thiols

Introduction

Le but de ce chapitre est de mettre en évidence la réactivité des thiols lors de la pyrolyse du mélange *n*-octane/thiol dans les conditions de laboratoire (350°C, 700 bar). Les résultats obtenus ont été utilisés lors de la construction du mécanisme de pyrolyse du mélange *n*-octane/H_2S.

Deux thiols, 1-propanethiol et 1-hexanethiol (Figure 5.1), ont été choisis car ils peuvent être formés au cours de la pyrolyse entre l'octane et H_2S. Les thiols contenant un groupe fonctionnel –SH ($C_nH_{2n+1}SH$), ne sont pas stables à haute température. Etant donné que l'énergie de la liaison RS-H est égale à 88 kcal.mol^{-1}, de R-SH à 74 kcal.mol^{-1} (où R=alkyl), de C-C à 82 kcal.mol^{-1} et de C-H à 102 kcal.mol^{-1}, la rupture de liaison R-SH est donc prédominante.

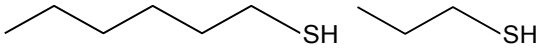


Figure 5.1. 1-hexanethiol et 1-propanethiol

5.1.1. Conditions opératoires

Des mélanges *n*-octane / thiol de rapport molaire *n*-octane/thiol = 2,4 ont été préparés (Tableau 5.1). Ces mélanges sont à l'état supercritique à 350°C, 700 bar.

Composé	Densité (g/ml)	M (g/mol)	Volume (µL)	Masse (g)	Mole	Rapport molaire C_8/thiol
n-octane	0,703	114,23	42,2	$2,97.10^{-2}$	$2,60.10^{-4}$	
1-hexanethiol	0,838	118,24	15	$1,26.10^{-2}$	$1,06.10^{-4}$	2,4
1-propanethiol	0,841	76,16	10	$8,41.10^{-3}$	$1,10.10^{-4}$	2,4

Tableau 5.1. Quantités de réactifs et rapports molaires des mélanges n-octane / thiol.

Chaque mélange a été chargé dans une capsule d'or sous atmosphère d'argon (dont la pression est légèrement supérieure à 1 atm). Les capsules ont ensuite été soumises aux conditions de pyrolyse suivantes : 350°C, sous 700 bar, durant 7 jours.

5.1.2. Résultats expérimentaux

Chaque capsule, après pyrolyse, a été coupée pour récupérer les produits dans 10 mL de chloroforme ($CHCl_3$). La solution a été injectée en GC-MS pour identifier les produits et ensuite en GC-FPD-FID pour les quantifier.

5.1.2.1. Produits de réaction

- ***n*-octane et 1-propanethiol**

La distribution des produits principaux est présentée sur la Figure 5.2. On distingue les familles suivantes : thiophènes, thiols, alcanes et aromatiques.

On observe un nombre important de composés soufrés qui se répartissent en deux distributions :

- les alkylthiophènes, isomères des C_2- et C_3-thiophènes, et des aromatiques (comme le xylène, le C_3-benzène) (Figure 5.3).
- les hydrocarbures lourds (comme les iso-C_{11}, n-C_{11}), les thiols, les thiacycloalcanes et des thiophènes dont la chaîne carbonée comprend 8 atomes de carbone (Figure 5.4).

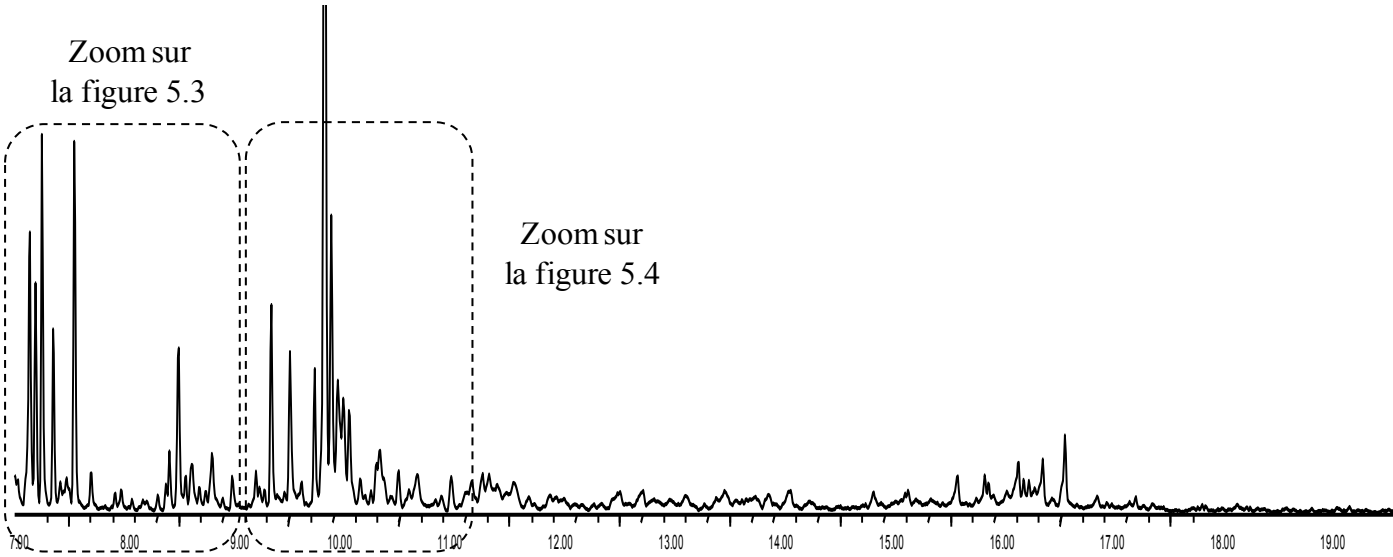


Figure 5.2. Distribution des produits lors de la pyrolyse du mélange octane / propanethiol à 350°C, 7 jours, 700 bar (GC-MS).

En agrandissant, deux groupes de produits sont mis en évidence sur les figures 5.3 et 5.4 :

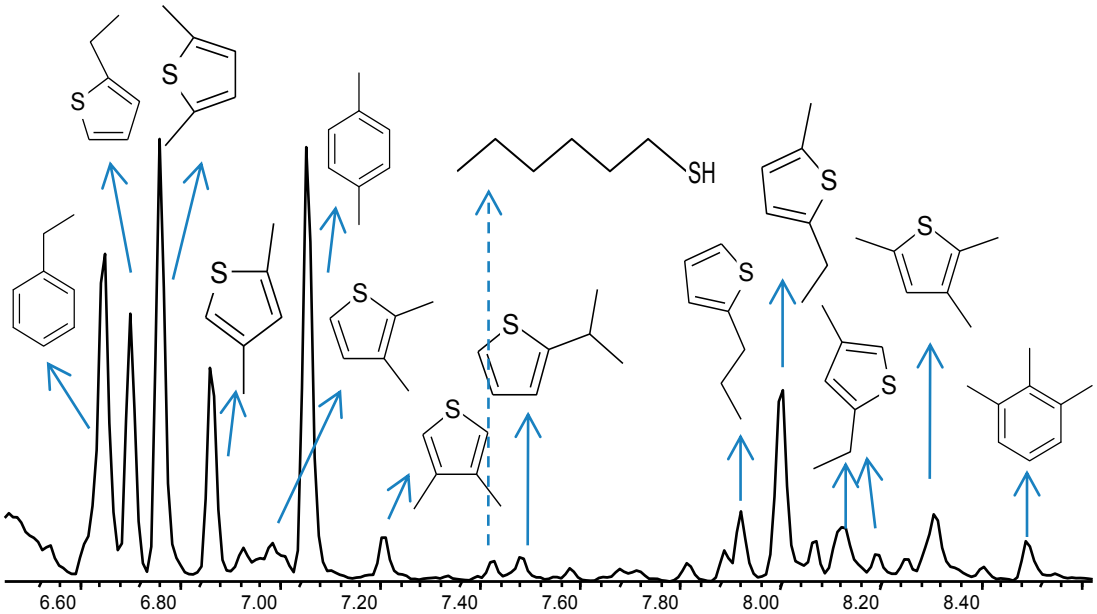


Figure 5.3. Identification des produits par GC-MS lors de la pyrolyse du mélange n-octane/1-propanethiol à 350°C, 7 jours, 700 bar.

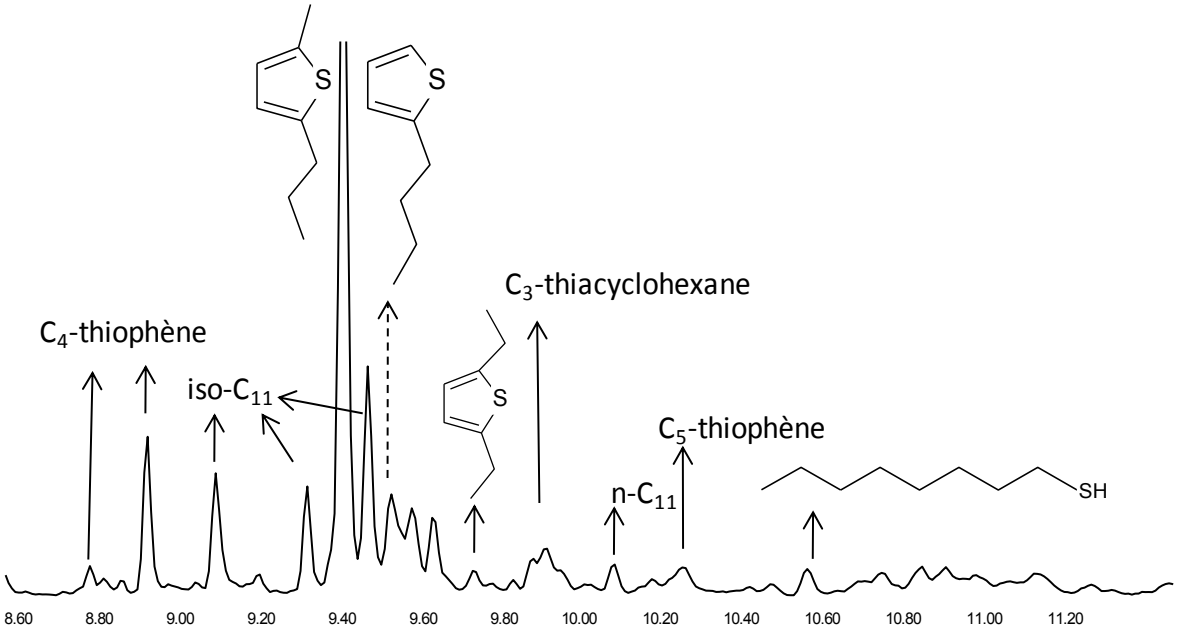


Figure 5.4. Identification des produits par GC-MS lors de la pyrolyse du mélange n-octane/1-propanethiol à 350°C, 7 jours, 700 bar.

- ***n*-octane et 1-hexanethiol**

Les produits obtenus sont globalement identiques à ceux obtenus lors de la pyrolyse en présence de 1-propanethiol (figures 5.5, 5.6 et 5.7).

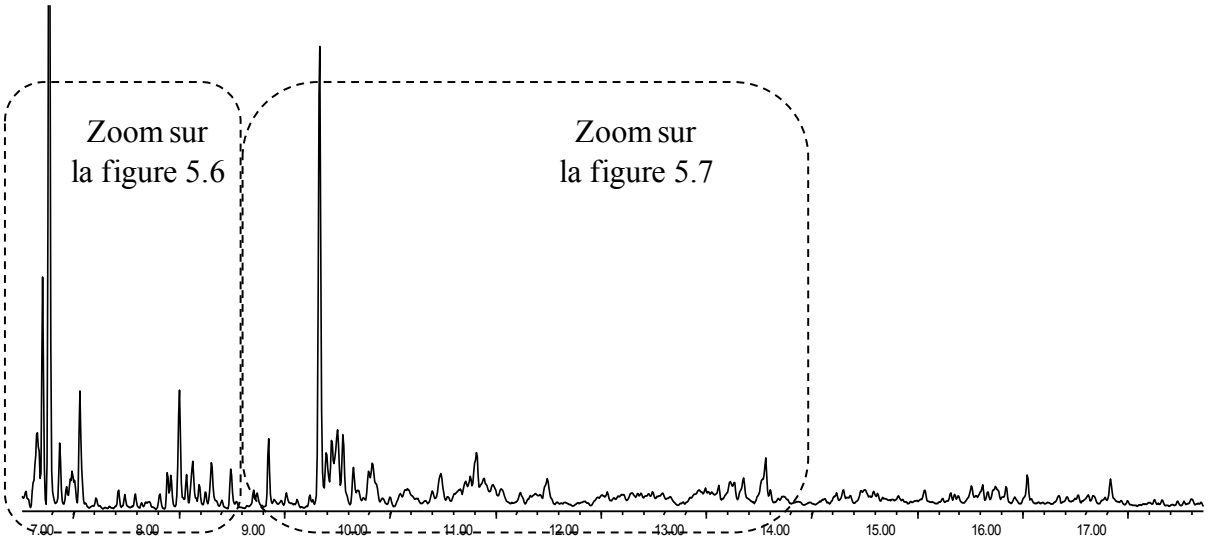


Figure 5.5. Distribution des produits lors de la pyrolyse du mélange n-octane/1-hexanethiol à 350°C, 7 jours, 700 bar (GC-MS).

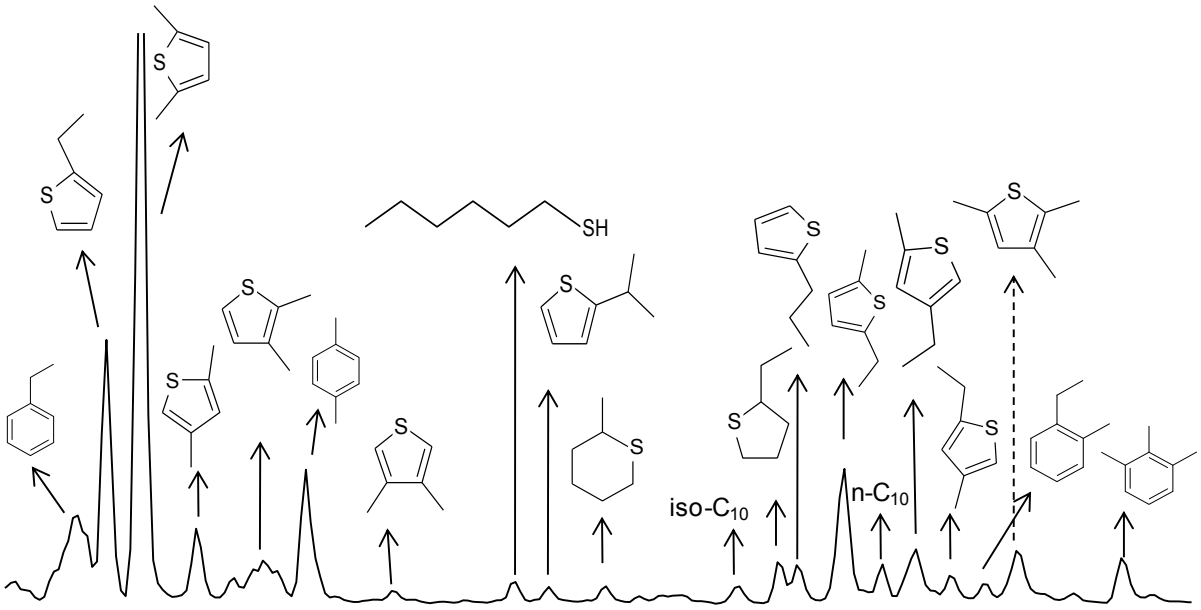


Figure 5.6. Identification des produits par GC-MS lors de la pyrolyse du mélange n-octane/1-hexanethiol à 350°C, 7 jours, 700 bar.

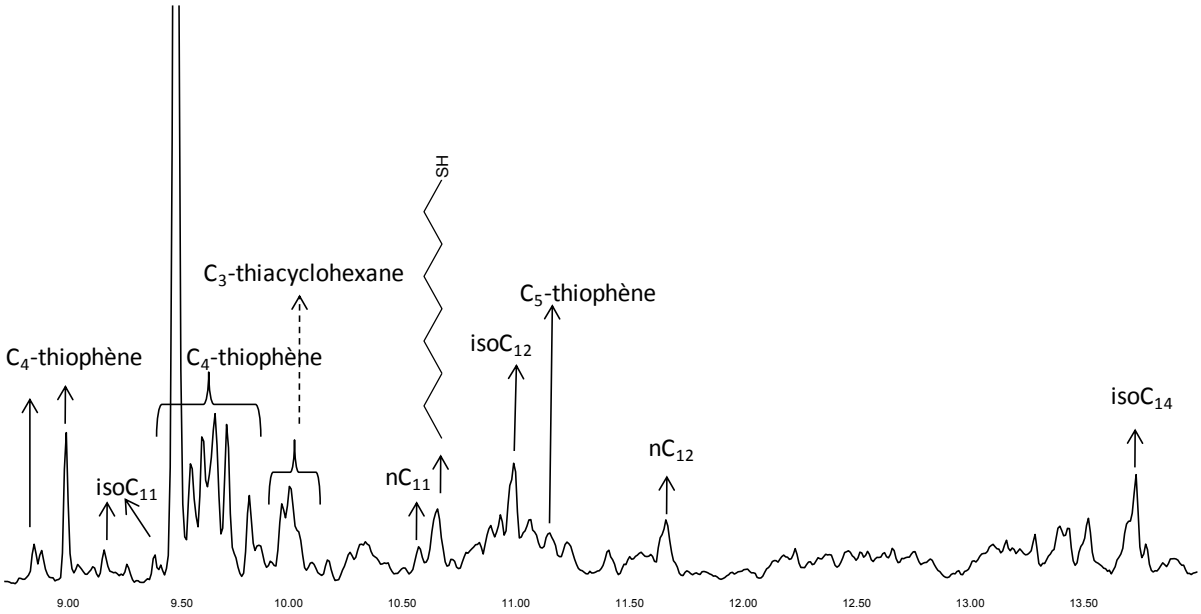


Figure 5.7. Identification des produits par GC-MS lors de la pyrolyse du mélange n-octane/1-hexanethiol à 350°C, 7 jours, 700 bar.

L'ajout de thiol dans la pyrolyse de l'octane conduit à la formation de composés soufrés qui sont également observés lors de la pyrolyse de l'octane et H_2S. Le mécanisme réactionnel est donc en grande partie identique au cas du mélange *n*-octane/H_2S.

De plus, la famille des benzothiophènes est aussi observée dans la gamme des produits soufrés lourds pour les deux mélanges réactionnels (Figure 5.8)

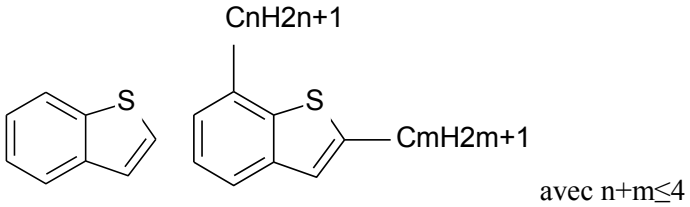


Figure 5.8. Benzothiophène et alkyl-benzothiophènes obtenus par pyrolyse des mélanges n-octane/1-propanethiol et n-octane/1-hexanethiol à 350°C, 7 jours, 700 bar.

Dans nos conditions opératoires, la présence de thiol dans la pyrolyse avec le *n*-octane permet de former des aromatiques (comme l'éthylbenzène, l'éthylméthylbenzène), alors que pour l'octane pur dans les mêmes conditions opératoires, aucun aromatique n'est détecté.

De plus, la quantité de matière des produits obtenus est plus importante que celle de l'octane pur, ce qui permet d'affirmer que les thiols ont un effet accélérateur sur la

consommation de l'octane, bien que le taux de conversion de l'octane n'ait pas pu être mesuré, ni évalué. Les composés aromatiques formés pourraient ensuite réagir avec des radicaux $^{\bullet}SH$ ou des dérivés soufrés pour donner des composés comme le benzothiophène et les alkyl-benzothiophènes. Ce phénomène a été aussi observé lors de la pyrolyse entre des aromatiques et H_2S.

5.1.2.2. Quantification des produits principaux

Après identification des composés, les principaux produits soufrés peuvent être regroupés en différentes familles : thiophène, C_1-thiophènes (2-méthylthiophène et 3-méthylthiophène), C_2-thiophènes, C_3-thiophènes, C_4-thiophènes, C_8-thiols et des thiacycloalcanes (figures 5.9 à 5.13).

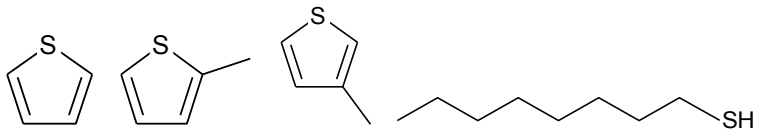


Figure 5.9. Thiophène, C_1-thiophènes et 1-octanethiol

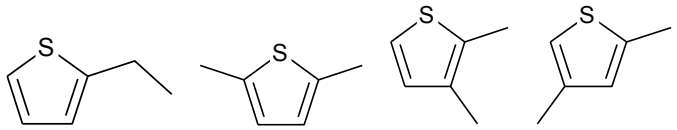


Figure 5.10. Exemples de C_2-thiophènes

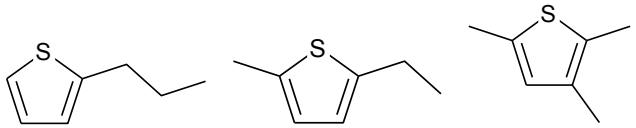


Figure 5.11. Exemples de C_3-thiophènes

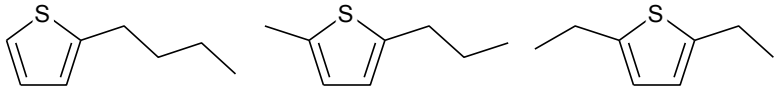


Figure 5.12. Exemples de C_4-thiophènes

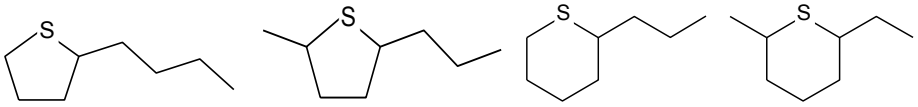


Figure 5.13. Exemples d'alkyl-thiacycloalcanes (qui ne contiennent que 8 atomes de carbone).

- **Octane et 1-propanethiol**

Chaque composé est quantifié par GC-FPD (Annexe 5.1) et sa quantité est exprimée en fraction molaire par rapport à la quantité initiale de réactif, le *n*-octane.

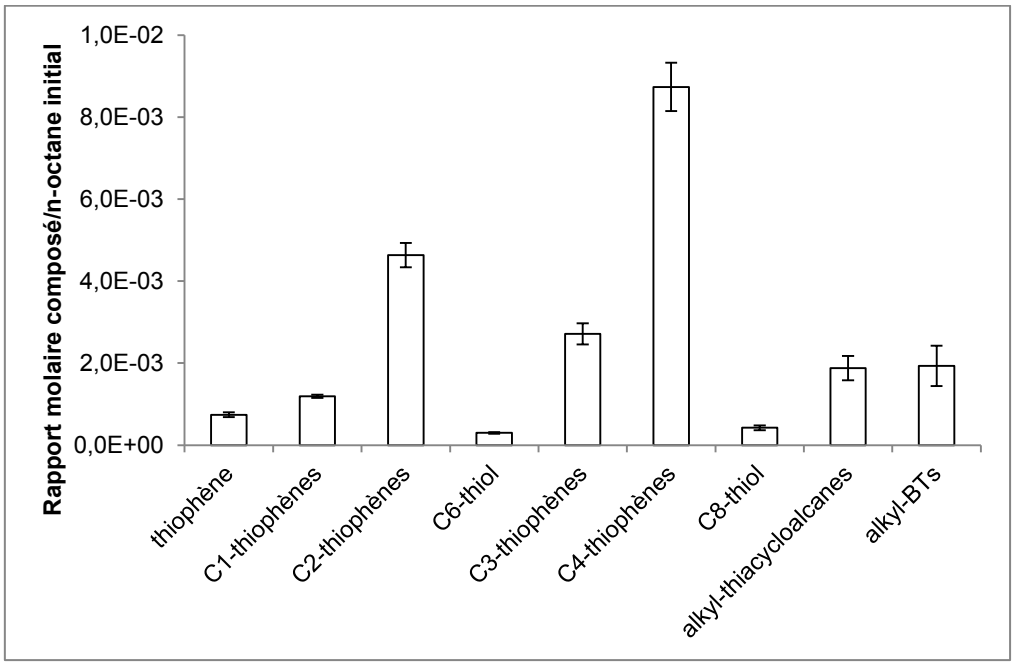


Figure 5.14. Distribution des produits soufrés en pourcentage (%) par pyrolyse du mélange n-octane/1-propanethiol à 350°C, 700 bar, 7 jours.

Les C_4-thiophènes sont les produits majoritaires devant les C_2-thiophènes, ce qui peut s'expliquer par le fait que leur formation a pour origine le réactif initial, l'octane. D'autre part, la famille des thiophènes est dominante dans les composés soufrés formés et les thiols sont minoritaires (Figure 5.14).

- **Octane et 1-hexanethiol**

La figure 5.15 montre la distribution des composés soufrés obtenus. Les C_2-thiophènes et C_4-thiophènes sont les plus abondants. Comme précédemment, il apparaît, au vu de leur abondance, que les C_4-thiophènes ont pour origine l'octane. Par ailleurs, l'abondance des C_2-thiophènes indique que ceux-ci sont issus de l'hexanethiol.

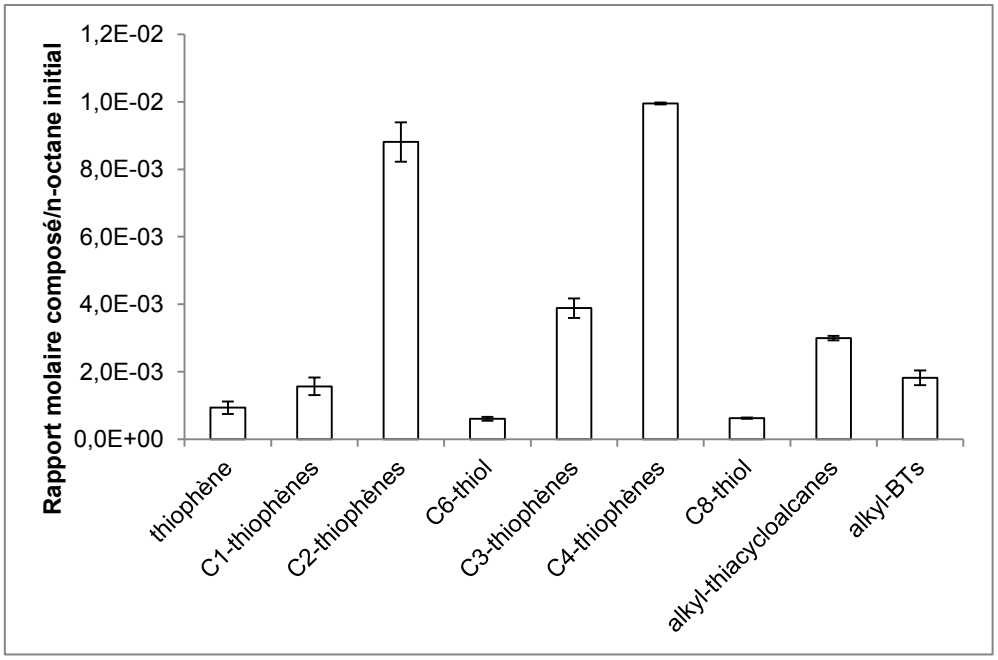


Figure 5.15. Distribution des produits soufrés formés par pyrolyse du mélange n-octane/1-hexanethiol à 350°C, 700 bar, 7 jours.

5.1.2.3. Comparaison entre les deux systèmes

- **Quantité des produits soufrés**

La distribution des principaux produits soufrés est similaire pour les deux compositions opératoires (même rapport molaire initial octane/thiol à 2,4) avec la prédominance des thiophènes par rapport aux thiols et aux alkylthiacycloalcanes ; néanmoins on obtient des quantités plus importantes de produits soufrés avec le 1-hexanethiol (Figure 5.16).

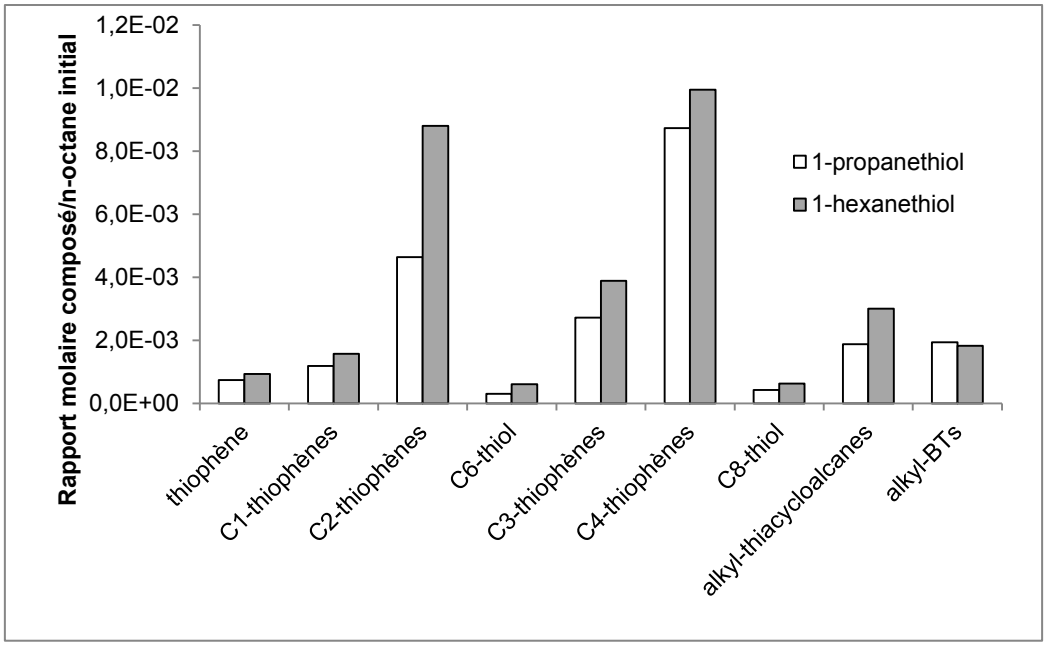


Figure 5.16. Comparaison des distributions des produits soufrés en rapport molaire dans les deux cas : n-octane/1-propanethiol et n-octane/1-hexanethiol à 350°C, 700 bar, 7 jours.

- **Somme des produits dosés**

On s'intéresse dans cette partie au taux de conversion du thiol en composés soufrés lourds (les espèces mesurées par GC-FPD). Il faut noter qu'il n'est pas possible d'évaluer la conversion du *n*-octane car les produits hydrocarbures sont formés à partir des deux réactifs. Par un bilan sur l'atome S, la quantité d'atomes de soufre dans les produits soufrés formés s'exprime par :

$$n_S = \sum n_{produits\ soufrés}$$

Le taux conversion du thiol se calcule par :

$$X_{thiol} = \frac{n_S}{n_{thiol\ initial}}$$

On observe une augmentation importante de la conversion du thiol en composés soufrés lors de la pyrolyse de *n*-octane en présence de thiol par rapport au cas *n*-octane/H_2S. Comme les thiols sont plus fragiles, la formation des radicaux $^{\bullet}SH$ est favorisée et la réaction est donc accélérée.

Thiol	X_{thiol}
1-propanethiol	5,33%
1-hexanethiol	7,65%

Tableau 5.2. Taux de conversion du thiol en composés soufrés par pyrolyse du mélange octane - thiol à 350°C, 700 bar, 7 jours.

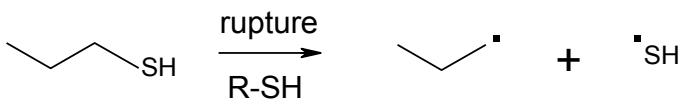
D'autre part, le taux de conversion du 1-hexanethiol est supérieur à celui du 1-propanethiol, ceci peut s'expliquer par le fait que le 1-hexanethiol forme plus facilement des produits soufrés lourds, alors que le 1-propanethiol, dont la chaîne carbonée est plus courte, pourrait former des composés soufrés légers, ce qui n'a pas pu être vérifié dans nos conditions opératoires (Tableau 5.2). De plus, pour une chaîne alkyle longue, la possibilité de rupture des liaisons C-C augmente, ce qui conduit aussi à une accélération de la vitesse de réaction.

5.1.3. Voies réactionnelles proposées pour la formation des produits principaux

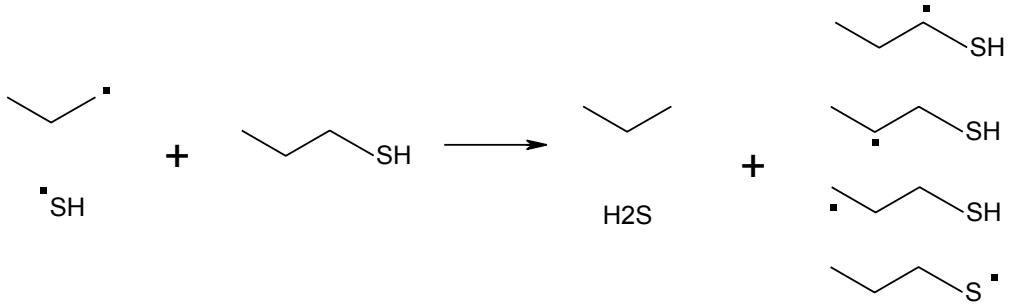
- **Octane et 1-propanethiol**

La faible énergie de la liaison R-SH favorise sa rupture pour former des radicaux alkyles et $^{\bullet}SH$. Nous nous intéressons dans ce cas aux voies réactionnelles de formation des produits soufrés dont la chaîne carbonée comprend 6 atomes de carbone, à titre d'exemple.

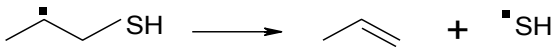
1. Rupture de la liaison R-SH pour donner les radicaux $^{\bullet}C_3H_7$ et $^{\bullet}SH$:



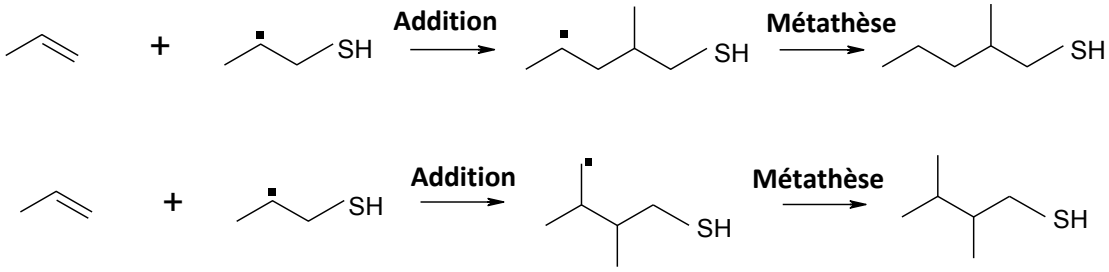
2. Métathèse entre le réactif 1-propanethiol et les radicaux pour former quatre nouveaux radicaux C_3H_7S et C_3H_6SH :



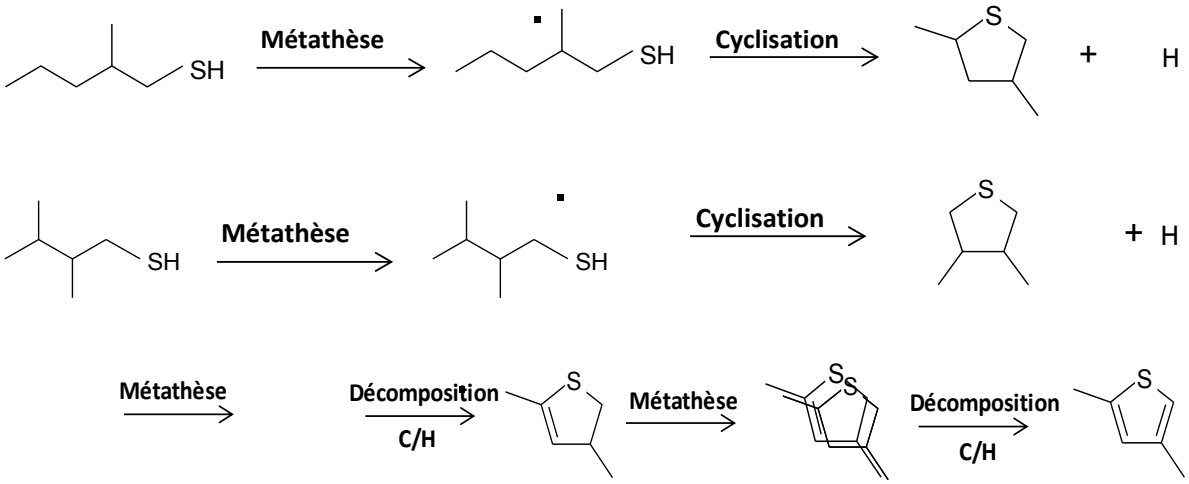
3. Décomposition par β-scission ; par exemple, la formation du 1-propène à partir d'un radical $^{\bullet}C_3H_6SH$:

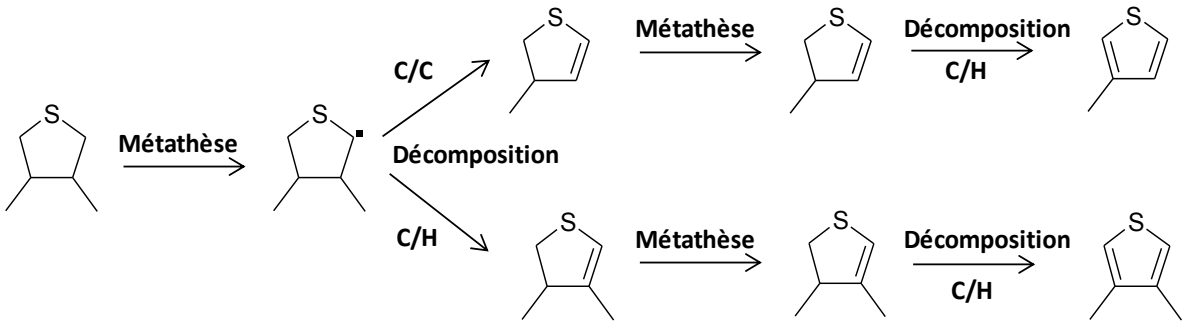


4. Addition d'un radical $^{\bullet}C_3H_6SH$ sur le propène, suivie de la métathèse pour former des C_6thiols



5. Cyclisation intramoléculaire pour aboutir aux alkyl-thiacyclopentanes, ce qui donne ensuite les C_1- et C_2-thiophènes par déshydrogénation.

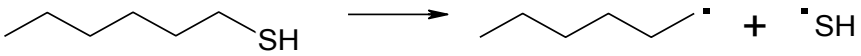




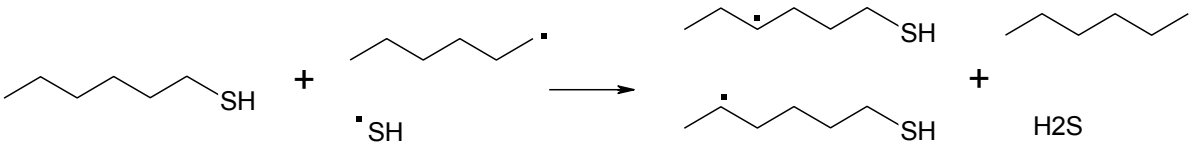
- **Octane et 1-hexanethiol**

Le chemin réactionnel pour ce mélange reste identique à celui du mélange *n*-octane/1-propanethiol.

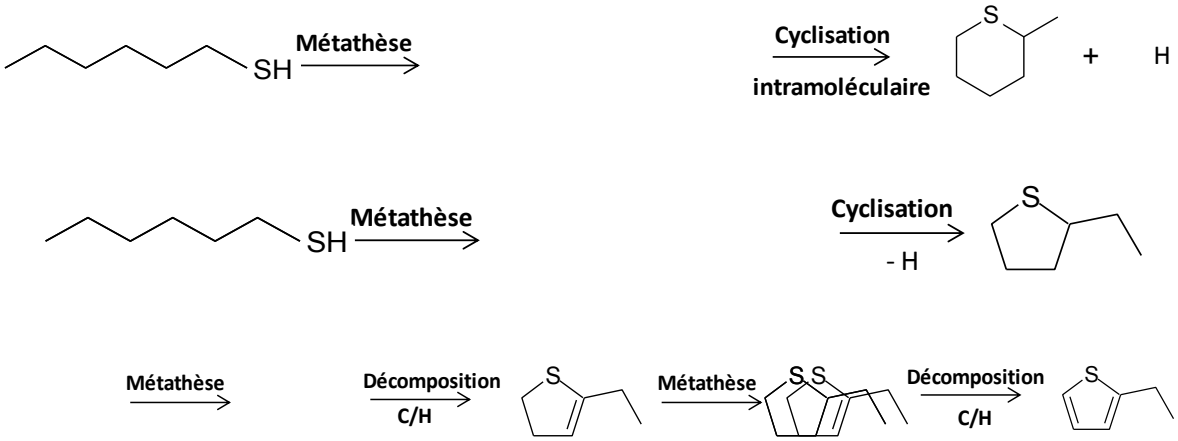
1) Rupture de la liaison R-SH pour donner les radicaux hexyles et ·SH :



2) Métathèse entre le réactif 1-hexanethiol et les radicaux pour former les radicaux $C_6H_{13}S$



3) Cyclisation pour aboutir au thiacyclopentane et au thiacyclohexane ; le thiacyclopentane peut donner ensuite les C_2-thiophènes par déshydrogénation.



5.1.4. Conclusion

Cette étude a montré que l'ajout d'un thiol lors de la pyrolyse de l'octane dans les conditions de laboratoire (700 bar, 350°C) conduit à une distribution de produits soufrés similaire à celle obtenue lors de la pyrolyse du mélange octane/H_2S.

De plus, les thiols ne sont pas stables à ces températures : ils se décomposent facilement en radicaux, $R^{\bullet}$ et $^{\bullet}SH$, par rupture de la liaison relativement fragile R-SH, ce qui conduit à une pyrolyse plus avancée qu'en présence de H_2S ou que dans le cas de l'octane pur, bien qu'il ne soit pas possible de quantifier le taux de conversion de l'octane. Le chemin réactionnel est en grande partie commun à celui de la pyrolyse entre l'octane et H_2S et ces résultats ont conforté la construction du mécanisme octane/H_2S (chapitre 4).

5.2. Pyrolyse du mélange *n*-octane et H_2S en présence d'un alcène

Dans le chapitre 4, on a vu que les amorçages secondaires entre les alcènes issus de la pyrolyse du *n*-octane et H_2S étaient importants. Quelques manipulations exploratoires dans lesquelles un alcène - le 1-hexène (Figure 5.17 - a été ajouté, ont été réalisées afin de préciser sa réactivité.

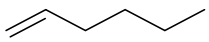


Figure 5.17. 1-hexène.

5.2.1. Conditions expérimentales

Le 1-hexène a été ajouté en petite quantité, environ 2 à 3% molaire par rapport à l'octane, alors que le rapport molaire octane/H_2S est égal à 80/20. A cette teneur, il est plus facile d'observer l'impact de l'hexène sur les produits obtenus et de les comparer à ceux de la pyrolyse sans alcène. L'expérience pour ce mélange a été effectuée à 330°C pour une durée de 7 jours.

5.2.2. Produits de réaction

Seuls les produits soufrés qui ont été dosés sur le GC-FPD, sont présentés dans cette partie. Ils sont divisés en deux catégories : les composés soufrés dont la chaîne carbonée comporte 6 atomes et ceux de 8 atomes (Figure 5.18), qui appartiennent aux familles des alkyl-thiophènes, des thia-cycloalcanes et des thiols.

En comparaison avec les résultats de la pyrolyse sans ajout d'alcène, on observe la formation de produits soufrés supplémentaires qui proviennent du 1-hexène.

Des hydrocarbures lourds ont été identifiés, il s'agit d'alcanes (linéaires et ramifiés) en C_{14} qui sont formés par addition des radicaux de l'octane sur l'hexène. Des composés soufrés lourds comme les alkylbenzothiophènes ont aussi été identifiés.

5.2.3. Dosage des produits soufrés

La figure 5.19 montre la distribution des produits soufrés obtenus par pyrolyse à 330°C. La haute réactivité de l'alcène (présent à environ 2-3% molaires à rapport à l'octane) a été démontrée par la teneur des produits soufrés dont la chaîne carbonée comporte 6 atomes, qui représente environ 33% molaires par rapport à la quantité totale des composés soufrés dosés.

D'autre part, le taux de soufre dans les produits donné par :

$$X_S = \frac{n_S}{n_{H2S}} = \frac{\sum n_{produits\ soufrés}}{n_{H2S}}$$

indique que les produits soufrés obtenus dans cette étude représentent de 5% de la quantité de soufre totale ; cette teneur est plus grande que celle dans le mélange sans hexène (0,8% du soufre). La présence de l'hexène dans la pyrolyse a donc une influence importante sur la distribution (en masse et en nombre) des produits soufrés. Il est plus favorable à produire des composés soufrés en présence de H_2S.

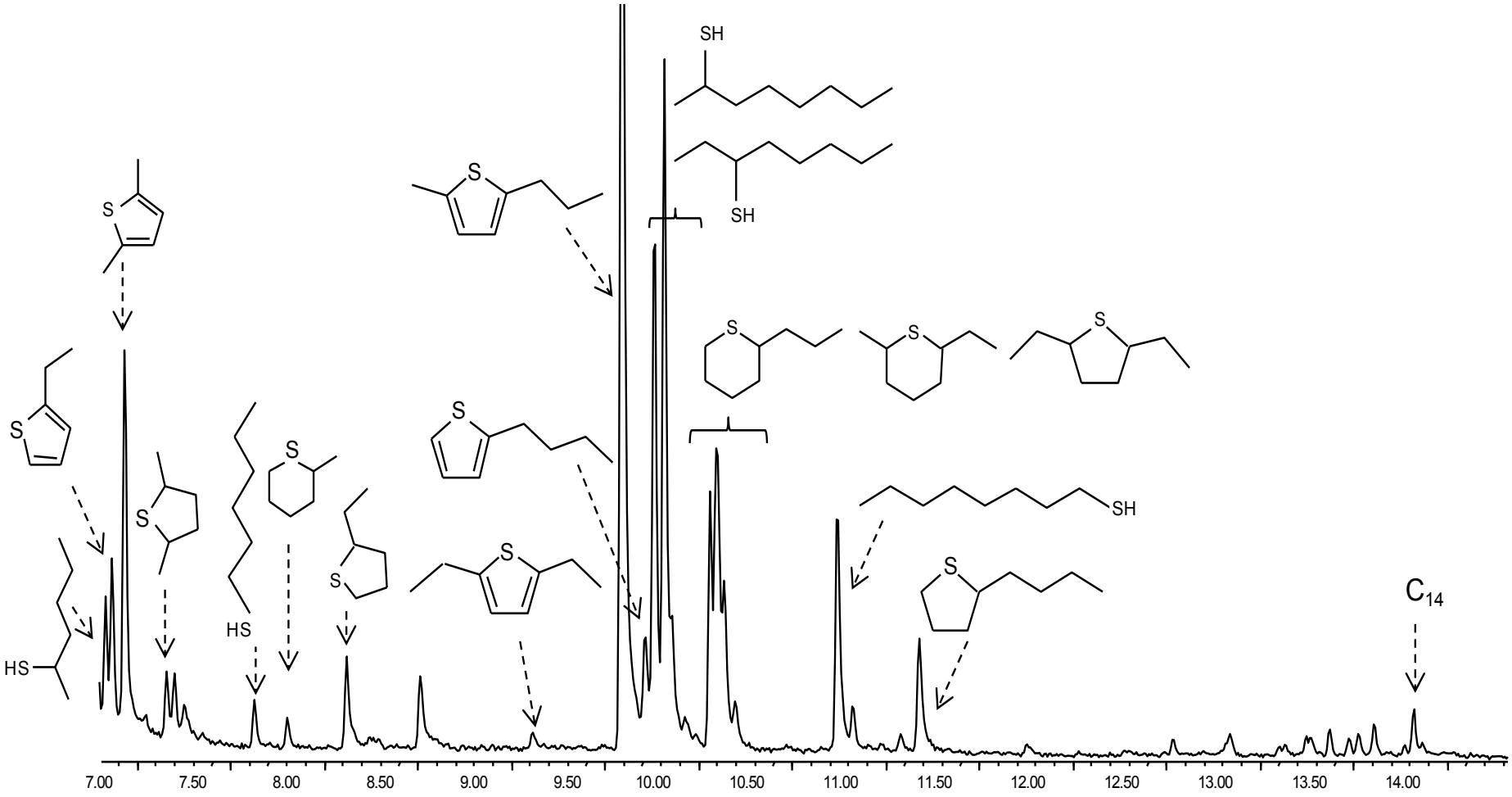


Figure 5.18. Distribution des produits obtenus par pyrolyse du mélange octane/H_2S en présence de 1-hexène à 330°C, 700 bar, 7 jours.

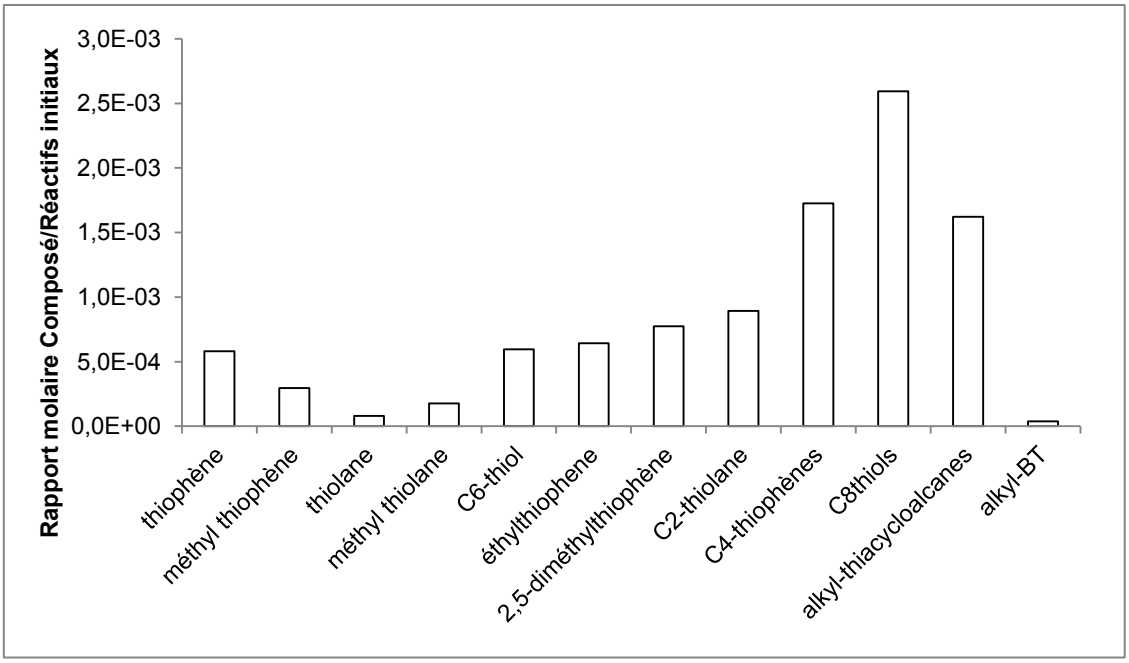


Figure 5.19. Distribution des produits soufrés (en fraction molaire entre le composé et les réactifs, octane-H_2S) par pyrolyse du mélange octane/H_2S en présence du 1-hexène à 330°C, 700 bar, 7 jours.

5.2.4. Comparaison des pyrolyses du mélange octane et H_2S avec et sans hexène

En comparant uniquement les composés soufrés issus du réactif *n*-octane, la présence d'hexène dans le mélange octane/H_2S permet de produire des quantités de produits soufrés à 330°C plus importantes que sans hexène (Figure 5.20). L'hexène a un effet d'accélération sur la formation des produits de pyrolyse en raison des amorçages bimoléculaires impliquant les alcènes et H_2S, comme vu dans le chapitre 4.

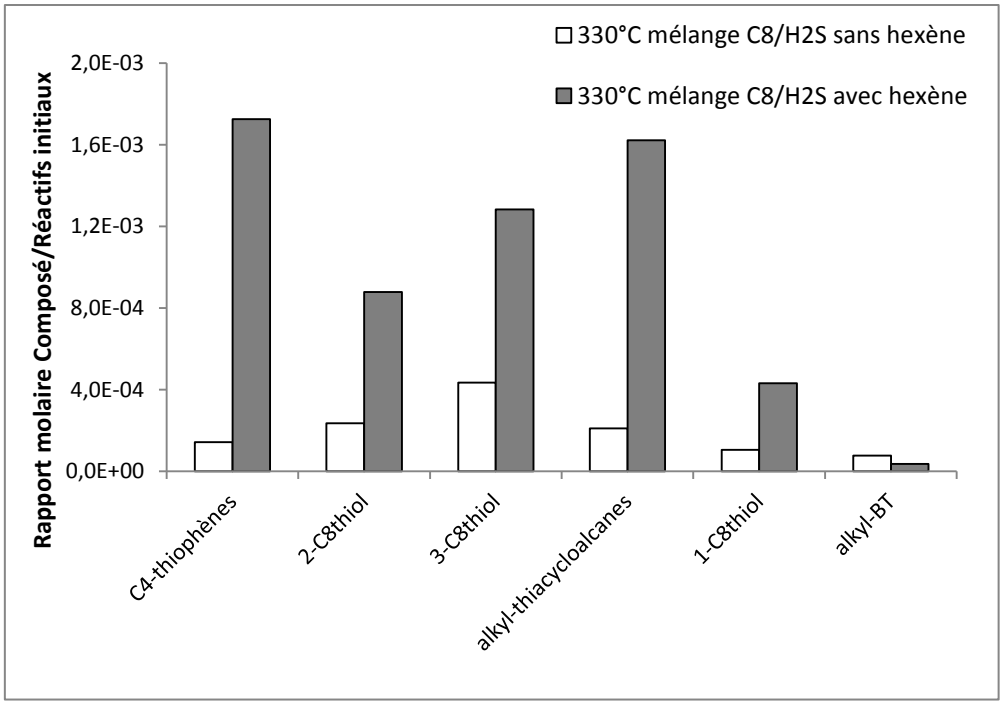


Figure 5.20. Produits soufrés de chaîne carbonée de 8 atomes dans la pyrolyse du mélange octane/H_2S sans et avec le 1-hexène à 330°C, 700 bar, 7 jours.

5.2.5. Conclusion

Ce chapitre a étudié l'influence d'un alcène sur la pyrolyse du mélange octane/H_2S. Les résultats montrent que la présence du 1-hexène modifie considérablement la distribution des produits soufrés. L'hexène qui est très réactif, peut participer aux voies réactionnelles surtout les amorçages bimoléculaires et les additions, et accélérer la réaction, ce qui conduit à une augmentation de la formation des produits de pyrolyse et du taux d'incorporation du soufre dans les hydrocarbures.

Comme dans le cas des thiols, on observe les différentes familles de produits soufrés qui sont toutes présentes dans la pyrolyse du mélange *n*-octane/H_2S. Dans ce cas présent, les concentrations sont importantes en raison de la concentration d'alcène ajouté qui est importante.

5.3. Alkylbenzènes - H_2S

Introduction

Le but de cette partie est d'étudier la réactivité des alkylbenzènes selon la longueur de la chaîne alkyle – toluène (TL), éthylbenzène (EB), propylbenzène (PB) et butylbenzène (BB) - en présence de H_2S dans les conditions de laboratoire (350°C, 700 bar). La structure de chaque espèce est rappelée sur la figure 5.21.

Les énergies des liaisons sont de l'ordre de : $(C\text{-}H)_{aryl}$ 111 kcal/mol, $(C_{aryl}\text{-}C_{alkyl})$ 97,8 kcal/mol, $(C\text{-}H)_{alkyl}$ 85,4 kcal/mol, (C-C) dans un alcane 82 kcal/mol et la liaison (C-C) en position β du cycle aromatique 75,8 kcal/mol (figure 5.22). La rupture de la liaison relativement fragile $(C\text{-}C)_{\beta}$ (sauf dans le toluène) pourrait favoriser la formation de radicaux et accélérer la pyrolyse.

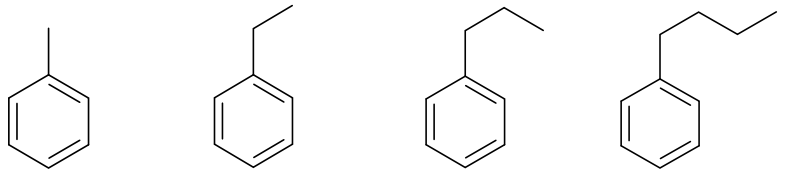


Figure 5.21. Structure des composés aromatiques étudiés : toluène, éthylbenzène, propylbenzène, butylbenzène.

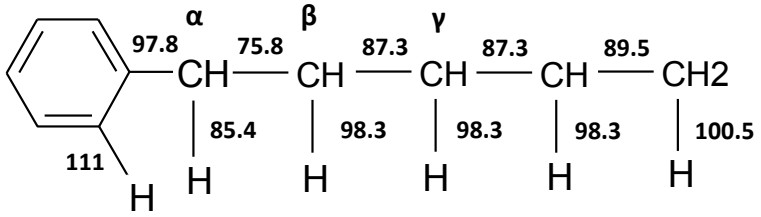


Figure 5.22. Energie de dissociation des liaisons (kcal.mol^{-1}) dans un n-alkylbenzène (Savage, 2000).

5.3.1. Réactifs

Les réactifs ont été obtenus auprès du fournisseur Acros Organics. Leurs puretés ont été vérifiées par GC-MS : toluène (TL, pureté 99,9%), éthylbenzène (EB, pureté 99,8%), propylbenzène (PB, pureté 99%), et butylbenzène (BB, pureté 99+%). Le tableau 5.3 indique la température d'ébullition (T_b), la température de fusion (T_f), la température critique (T_C), et la pression critique (P_C) de chaque composé.

Composé	T_b (°C)	T_f (°C)	T_C (°C)	P_C (bar)
Toluène (TL)	110,6	-93	320	41
Ethylbenzène (EB)	136	-95	344	36,4
n-propylbenzène (PB)	159	-100	365	32
n-butylbenzène (BB)	183	-88	387	29

Tableau 5.3. Propriétés thermodynamiques des composés aromatiques.

5.3.2. Résultats expérimentaux

5.3.2.1. Conditions opératoires

Le tableau 5.4 regroupe les rapports molaires entre l'alkylbenzène et H_2S. Les mélanges étudiés, à 350°C, sous 700 bar, sont monophasiques (annexe 2.3).

Composé	Volume prélevé (µL)	Densité	M (g/mol)	Réactif (mol)	Rapport Réactif/H_2S*
Toluène	50	0,865	92	$4{,}69.10^{-4}$	2,1
Ethylbenzène	50	0,867	106	$4{,}08.10^{-4}$	1,8
n-Propylbenzène	50	0,862	120	$3{,}59.10^{-4}$	1,6
n-Butylbenzène	50	0,86	134	$3{,}20.10^{-4}$	1,5
(*) Quantité de H_2S	$2{,}20.10^{-4}$ (mol)				

Tableau 5.4. Quantité de réactif et rapport molaire alkylbenzène/H_2S.

5.3.2.2. Produits de la réaction

Dans cette étude, seuls les produits lourds ont été identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à deux détecteurs en parallèle : le détecteur à ionisation de flamme (FID) et le détecteur de photométrie de flamme (FPD). Il faut noter que le benzène est un produit de pyrolyse, mais, il n'a pas pu être identifié ni quantifié car il a le même temps de rétention que le solvant.

- **Toluène et H_2S**

Deux capsules du mélange toluène - H_2S ont été pyrolysées à 350°C, 700 bar, 7 jours.

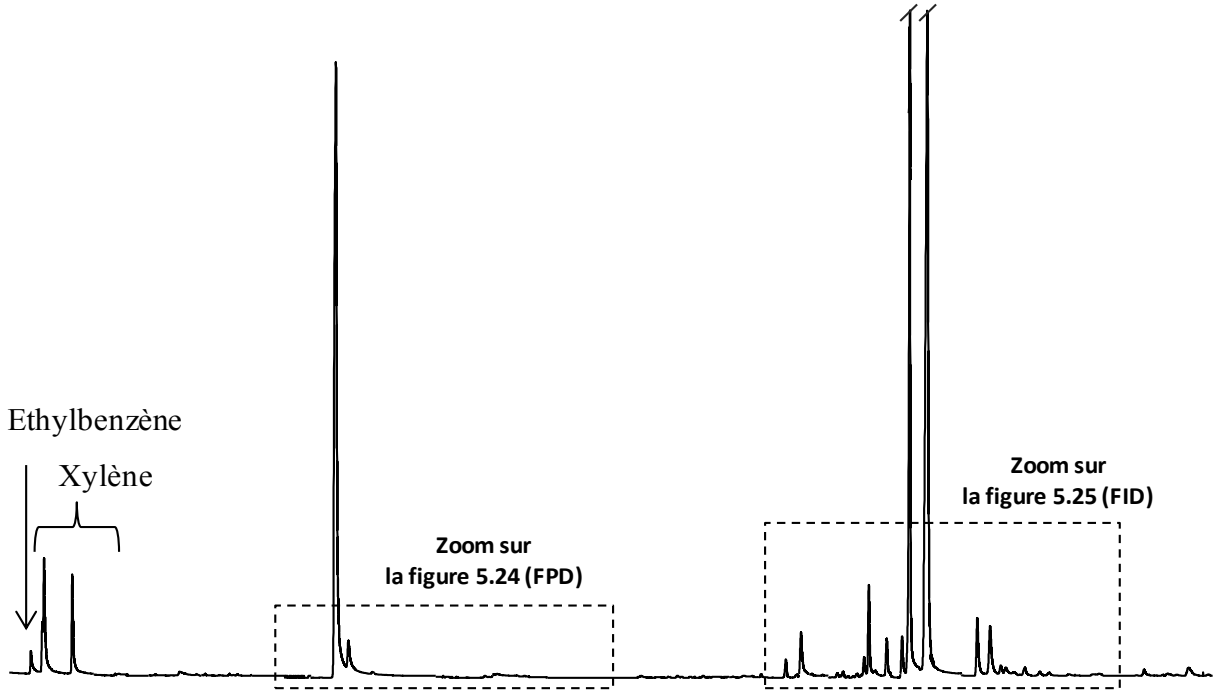


Figure 5.23. Chromatogramme GC-FID des produits obtenus par pyrolyse du mélange toluène / H_2S à 350°C, 700 bar, 8 jours.

Les produits mono-aromatiques sont donc l'éthylbenzène et le xylène (figure 5.23). La figure 5.24 indique les composés soufrés détectés par le FPD : benzènethiol, méthyl-benzènethiol, phénylméthanethiol, méthyl phénylméthanethiol.

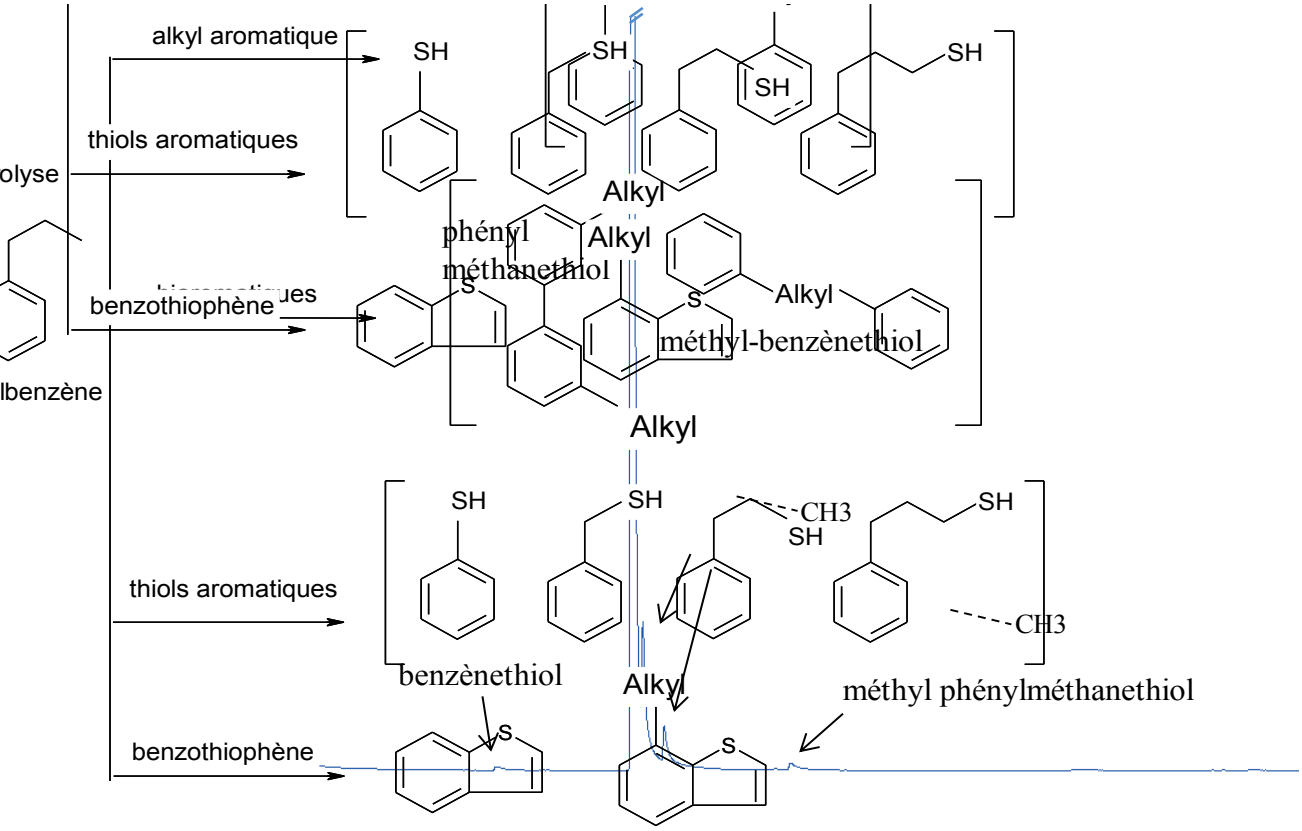


Figure 5.24. Chromatogramme GC-FPD des produits soufrés obtenus par pyrolyse du mélange toluène/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

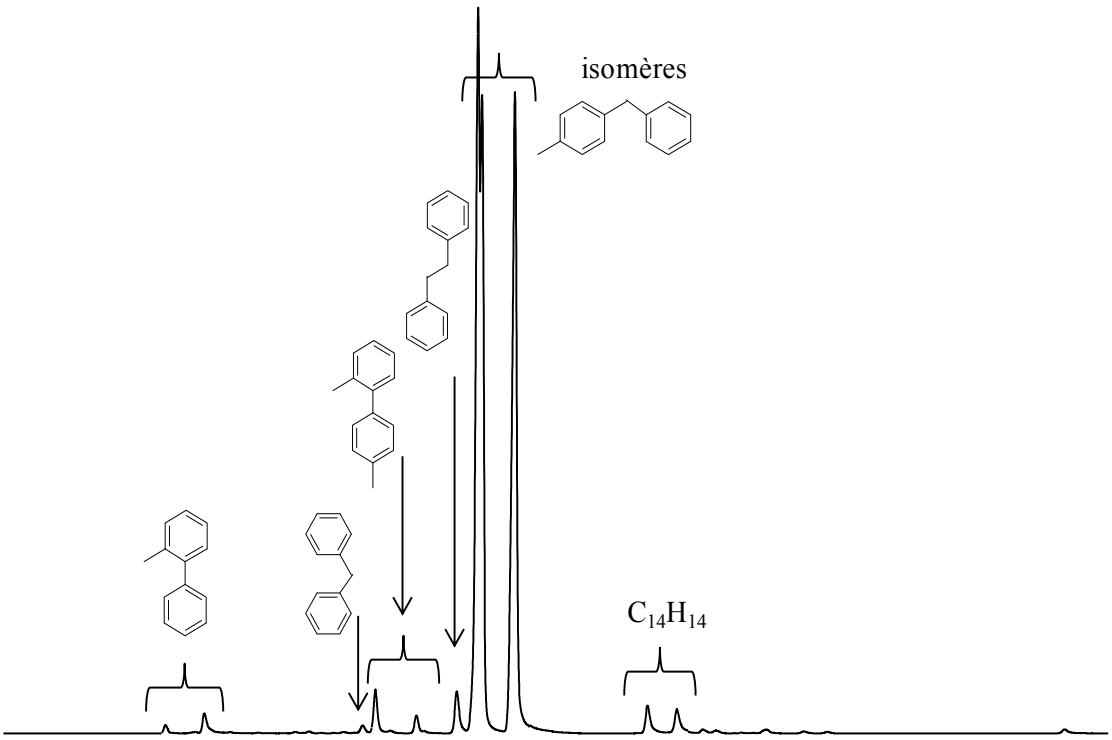


Figure 5.25. Chromatogramme GC-FID des produits lourds obtenus par pyrolyse du mélange toluène / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

Des composés plus lourds de type bi-aromatiques sont présentés sur la figure 5.25. Les différentes additions – éliminations entre les deux radicaux $Ph^{\cdot}$, $Ph\text{-}CH_2^{\cdot}$ sur les positions favorisées ortho-, et para- du toluène et les recombinaisons entre ces deux radicaux forment des isomères des $C_{13}H_{12}$ et $C_{14}H_{14}$. Ces types de produits ont également été obtenus par la pyrolyse du toluène pur à 350°C, 700 bar, 7 jours (*Lannuzel, 2007*).

- **Ethylbenzène et H_2S**

L'EB conduit à la formation des produits principaux qui comportent :

- un composé léger : le toluène,
- des composés lourds de type alkylbenzène : C_3 à C_6-benzènes, le naphtalène et des bi-aromatiques.
- des produits soufrés de type thiols : benzènethiol, C_2-benzènethiol, 2-phényl éthanethiol. La présence de benzothiophane et benzothiophène montre la formation de bicycles dont le deuxième cycle comporte 5 atomes dont un de soufre, par formation d'une liaison entre l'atome S et un atome de carbone du cycle benzénique (figures 5.26 et 5.27).

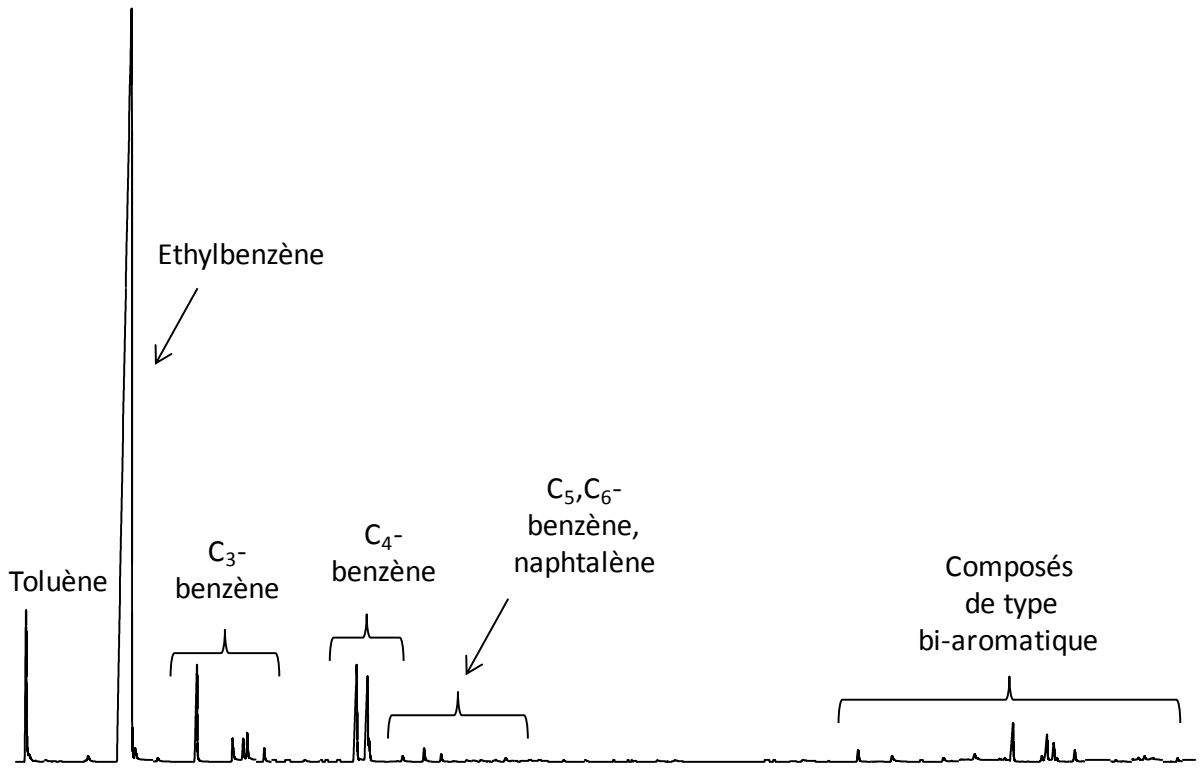


Figure 5.26. Distribution des produits hydrocarbonés lors de la pyrolyse du mélange éthylbenzène/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

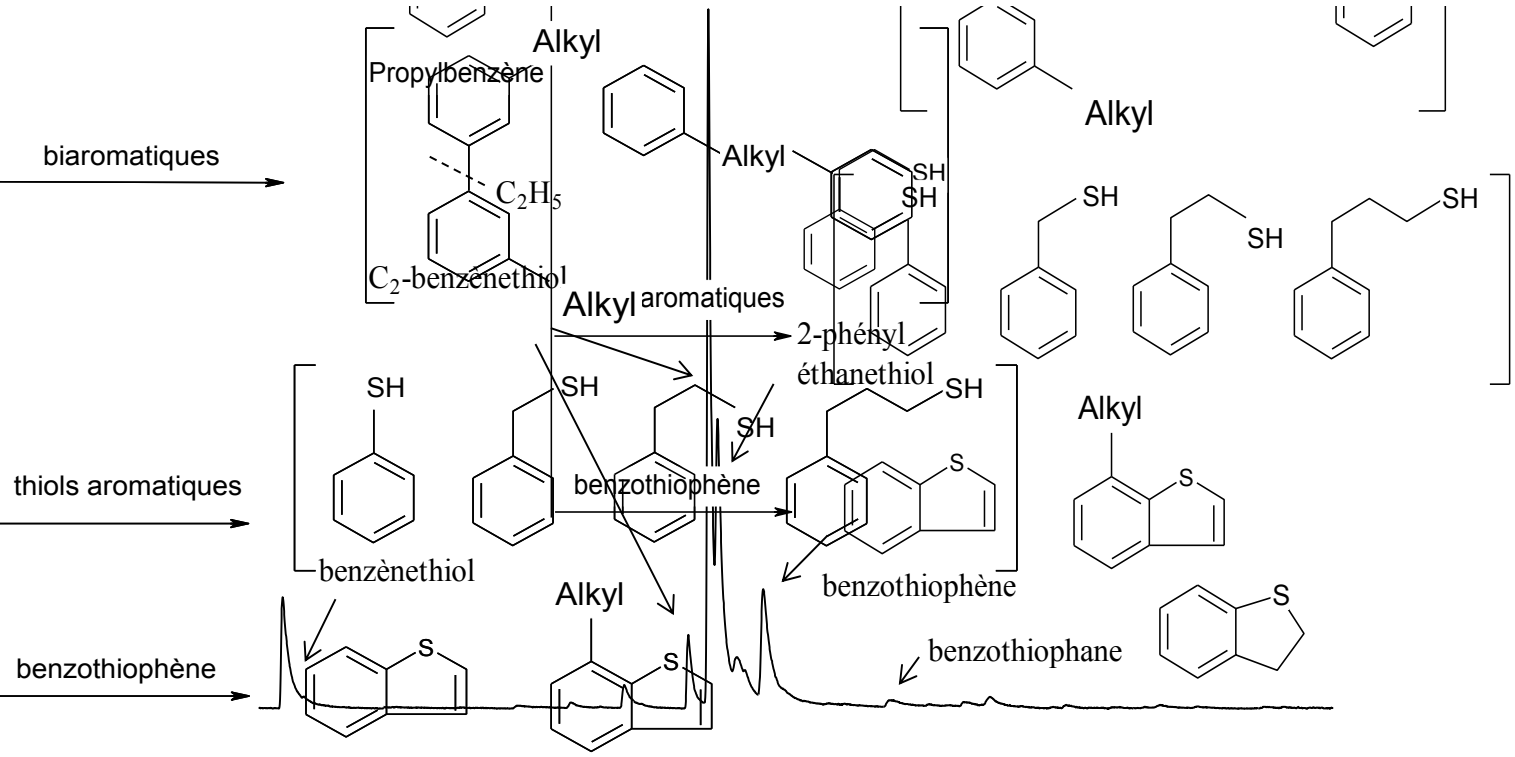


Figure 5.27. Distribution des produits soufrés lors de la pyrolyse du mélange éthylbenzène/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

- **Propylbenzène et H_2S**

La famille des alkyl-aromatiques formée à partir du PB est composée du toluène, de l'éthylbenzène, de l'isopropyl-benzène, des C_4-benzènes, des C_5-benzènes et des composés plus lourds – biaromatiques.

Les produits soufrés principaux appartiennent à la famille des thiols : benzènethiol, phénylméthanethiol, 2-phényl éthanethiol, 3-phényl propanethiol. On observe aussi la formation de benzothiophènes (BTs) comme les méthyl-BT et C_2-BT (figures 5.28 et 5.29).

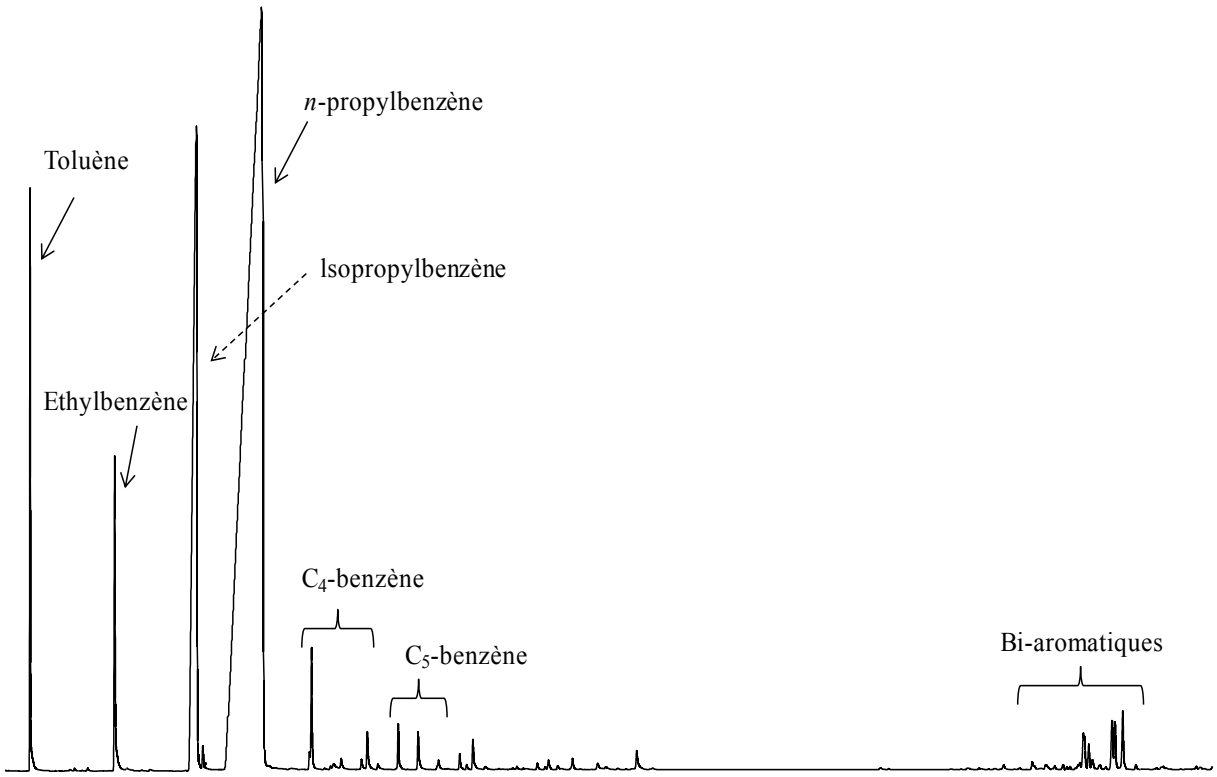


Figure 5.28. Distribution des produits hydrocarbonés obtenus lors la pyrolyse du mélange propylbenzène/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

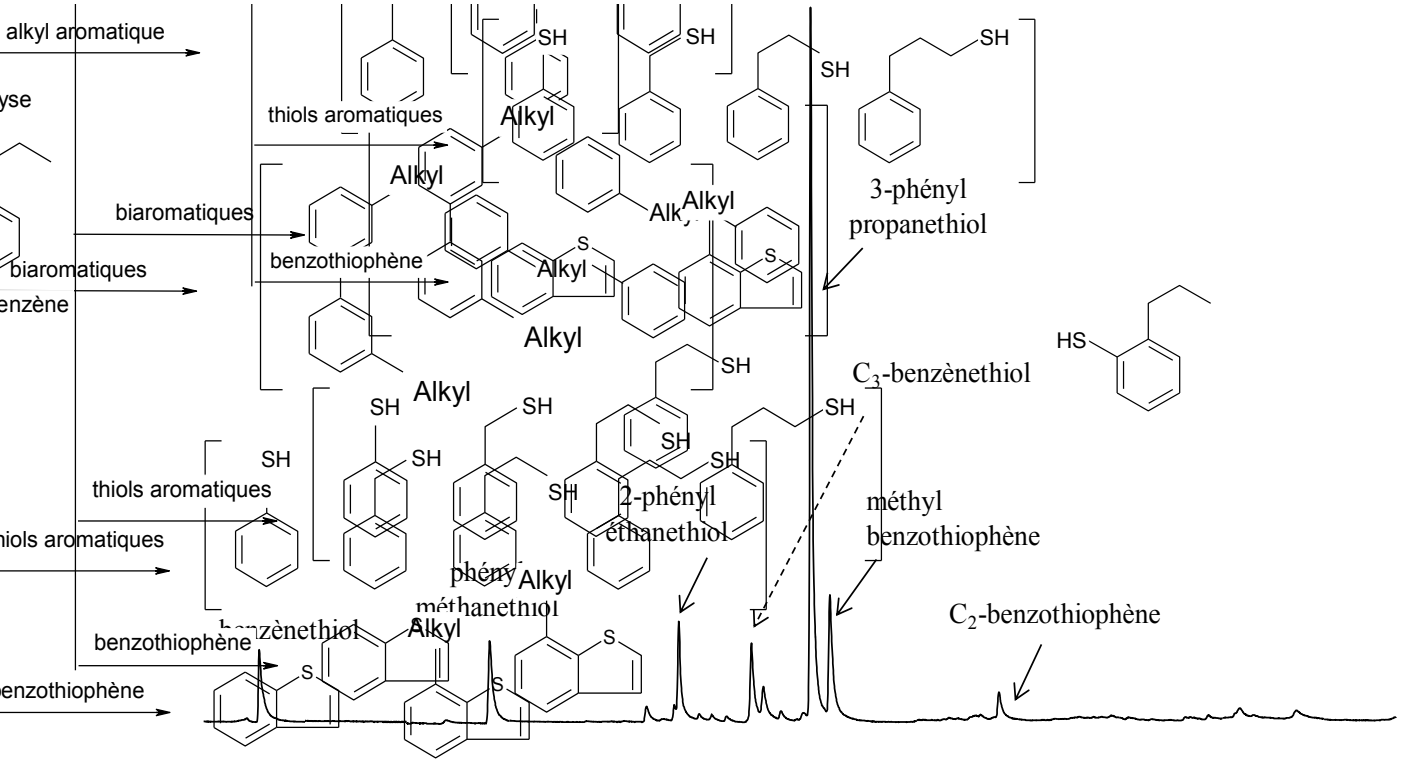


Figure 5.29. Distribution des produits soufrés obtenus lors de la pyrolyse du mélange propylbenzène / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

- **Butylbenzène et H_2S**
  - **Pyrolyse à 250°C, sous 700 bar, durant 8 jours**

Les produits principaux obtenus par pyrolyse à 250°C sont le phényl-thiophène, les phényl-butanethiols et les aromatiques plus courts comme le toluène, l'éthylbenzène et le propylbenzène (figures 5.30, 5.31 et 5.32).

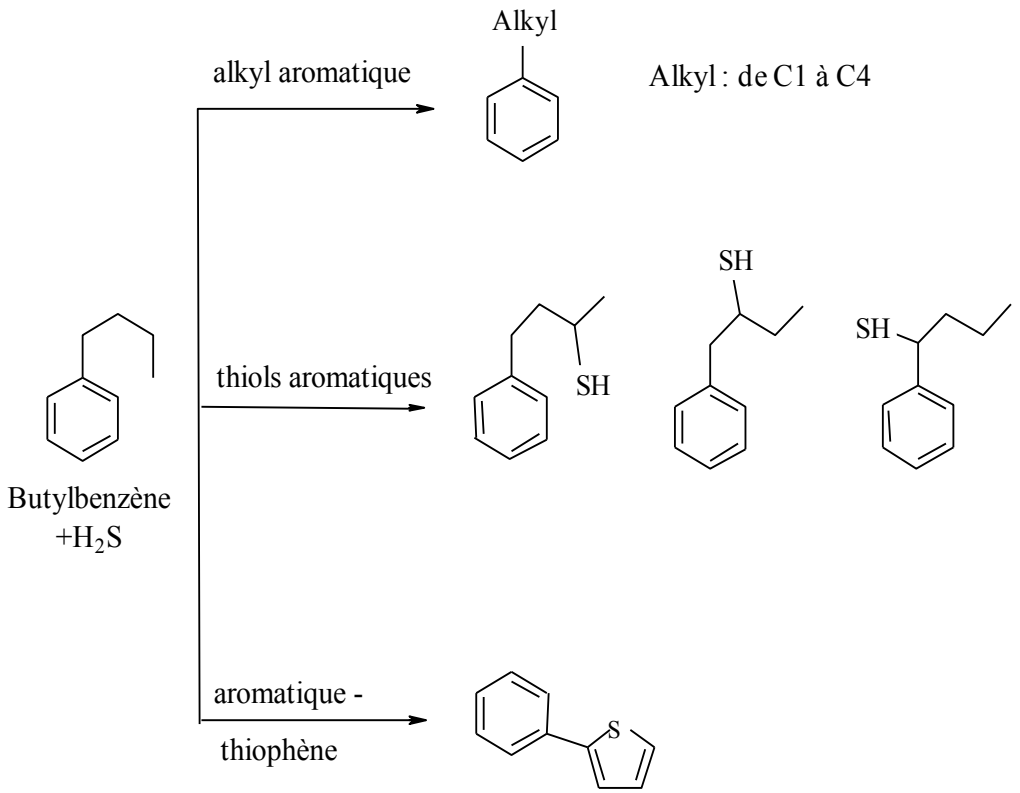


Figure 5.30. Schéma des produits principaux obtenus par pyrolyse du mélange butylbenzène / H_2S à 250°C, 700 bar, 8 jours.

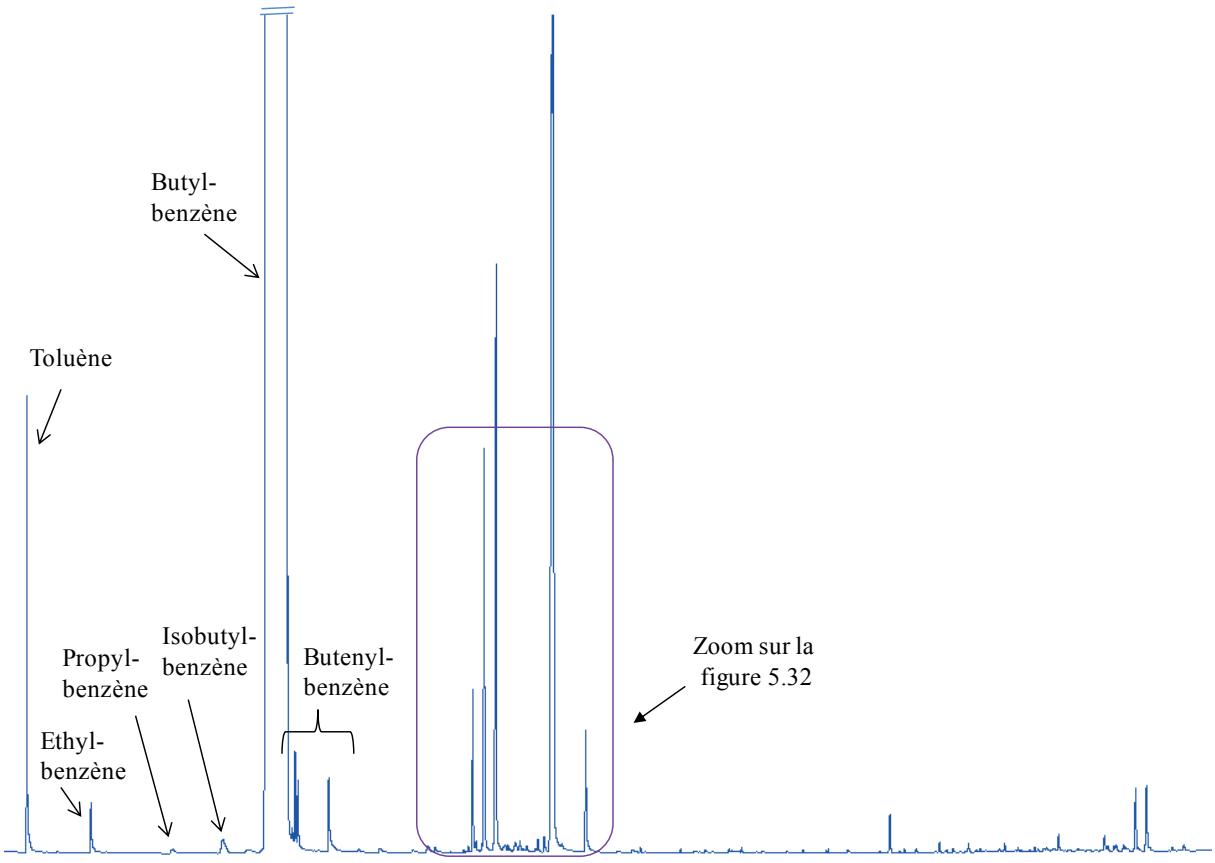


Figure 5.31. Distribution des produits hydrocarbonés obtenus lors de la pyrolyse du mélange butylbenzène / H_2S à 250°C, 700 bar, 8 jours.

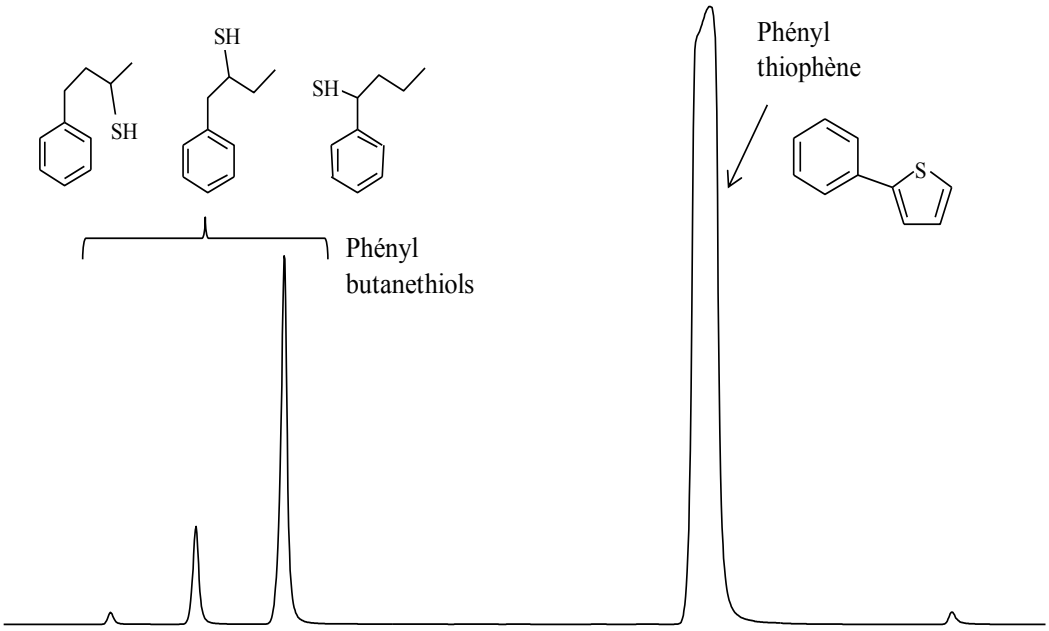


Figure 5.32. Distribution des produits soufrés lors de la pyrolyse du mélange butylbenzène / H_2S à 250°C, 700 bar, 8 jours.

- **Pyrolyse à 350°C, sous 700 bar, durant 7 jours**

On observe que la distribution des produits soufrés par pyrolyse du mélange butylbenzène / H_2S à 350°C est plus importante que celle à 250°C :

- Les composés aromatiques plus légers que le butylbenzène, sont prédominants (figure 5.33) : le toluène, l'éthylbenzène, l'isopropyl-benzène, le n-propylbenzène et l'isobutyl-benzène.

- Pour les produits soufrés, le produit principal est le 2-phényl thiophène et il y a formation de la famille des thiols aromatiques : benzènethiol, phénylméthanethiol, 2-phényl éthanethiol et le 3-phényl propanethiol ; et des composés du type benzothiophène (figure 5.34).

On remarque que le 2-phényl thiophène est formé par cyclisation de 5 atomes dont un atome de soufre ; cela se produit facilement sur la chaîne alkyle à partir du 4-phényl butanethiol car la liaison (C-H) en position C(α) du cycle benzénique est fragile ($(C\text{-}H)_{alkyl}$ ≈85 kcal.mol^{-1}, $(C\text{-}H)_{arom}$ ≈111 kcal.mol^{-1}) (figure 5.22).

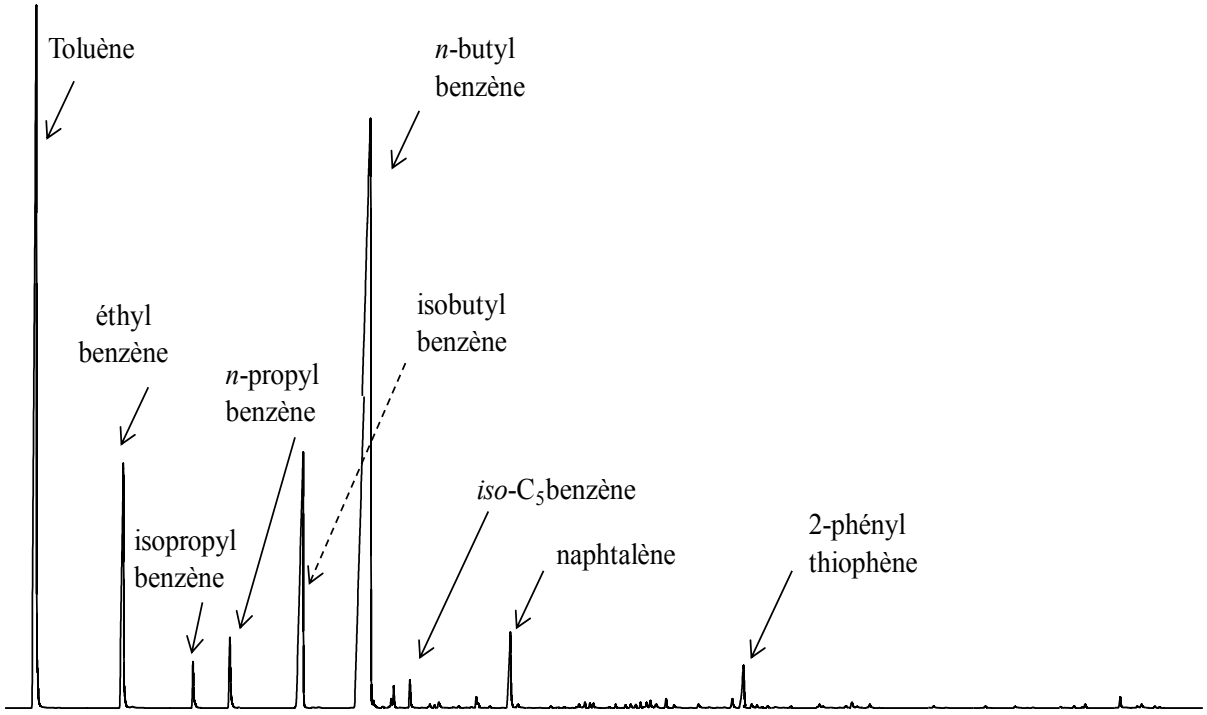


Figure 5.33. Distribution des produits hydrocarbonés lors de la pyrolyse du mélange butylbenzène / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

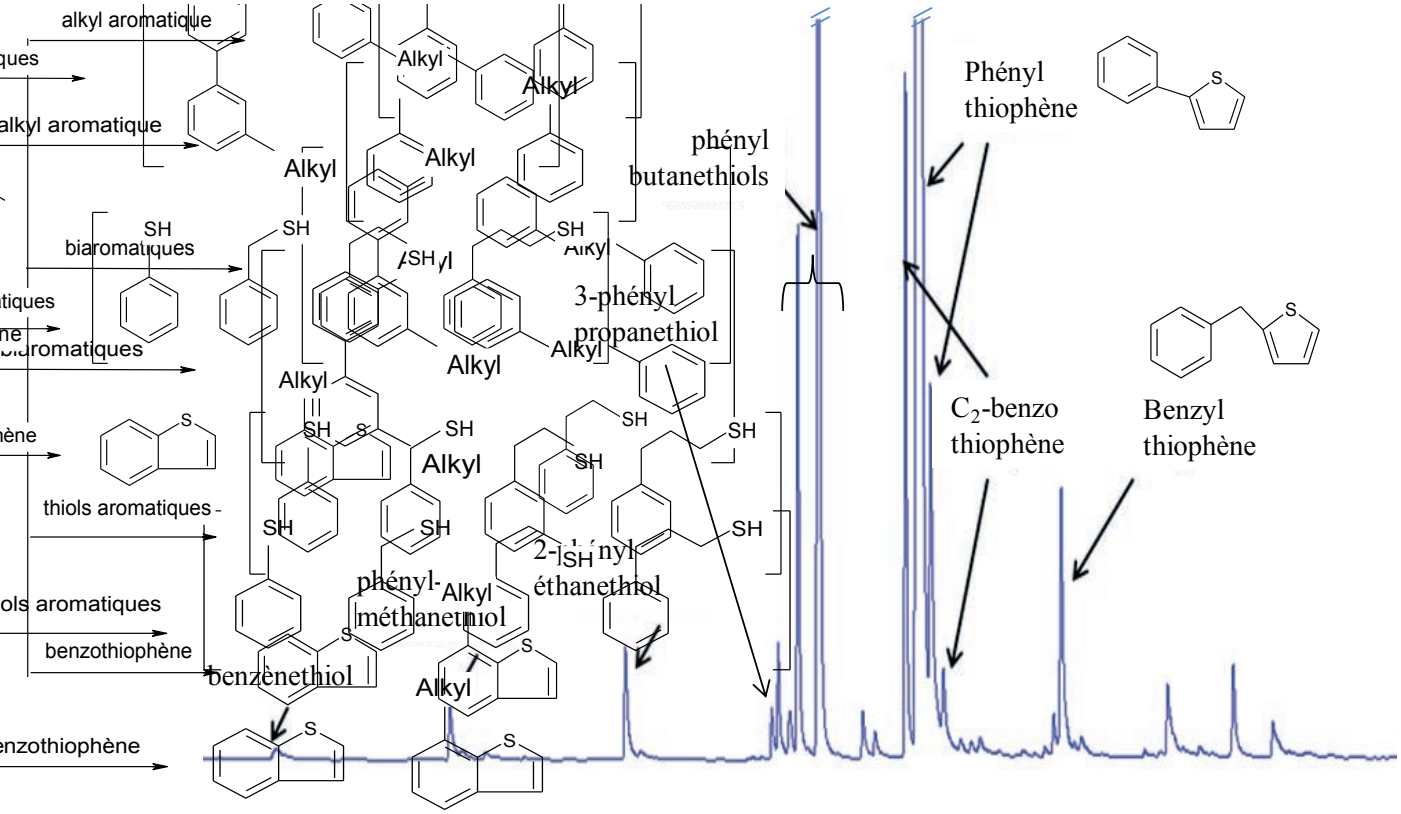


Figure 5.34. Distribution des produits soufrés lors de la pyrolyse du mélange butylbenzène / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

5.3.2.3. Analyse quantitative des principaux produits

Les quantités des composés obtenus par pyrolyse sont regroupées dans l'annexe 5.2.

La pyrolyse du mélange toluène/H_2S conduit à deux types de produits principaux : des bi-aromatiques, le phénylméthanethiol et le méthyl-benzènethiol ; les produits mineurs sont les C_2-benzènes, le benzènethiol et le méthyl-phénylméthanethiol (figure 5.35).

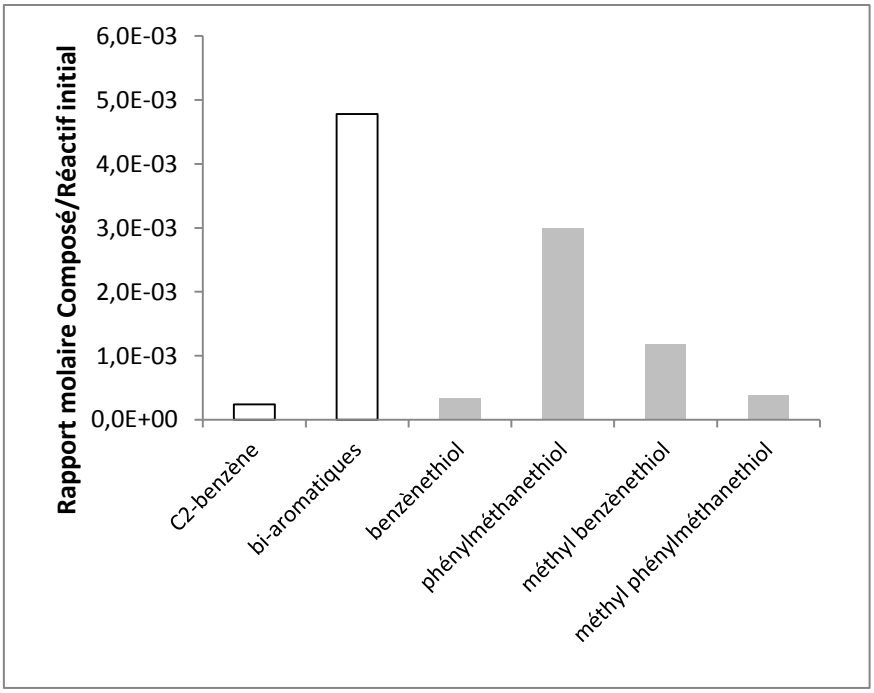


Figure 5.35. Distribution des composés aromatiques - soufrés par pyrolyse du mélange toluène / H_2S à 350°C, 700 bar, 8 jours.

On observe la formation de composés aromatiques plus lourds lors de la pyrolyse de l'éthylbenzène/H_2S : C_3, C_4, C_5-benzènes et bi-phényles. Pour les composés soufrés, le C_2-benzènethiol et 2-phényl éthanethiol sont dominants (figures 5.36 et 5.37).

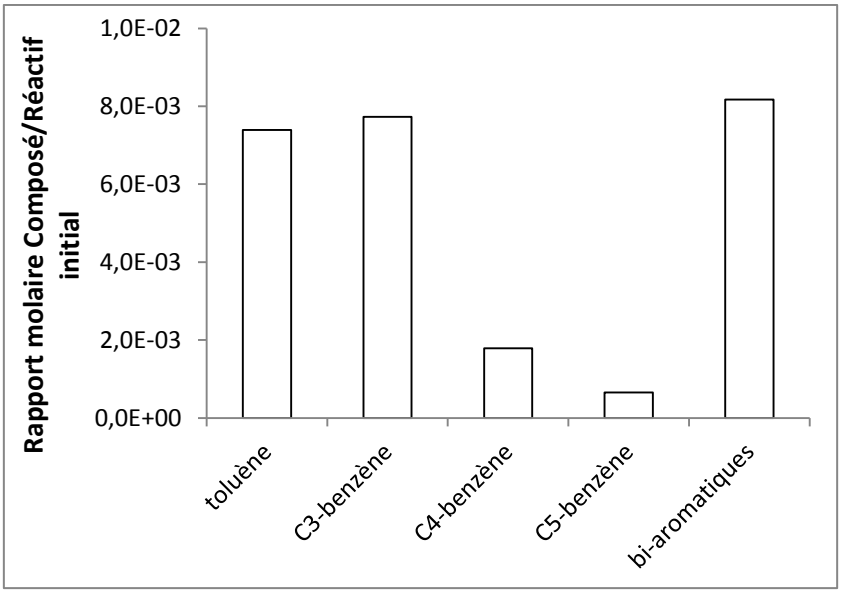


Figure 5.36. Distribution des composés aromatiques par pyrolyse du mélange EB / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

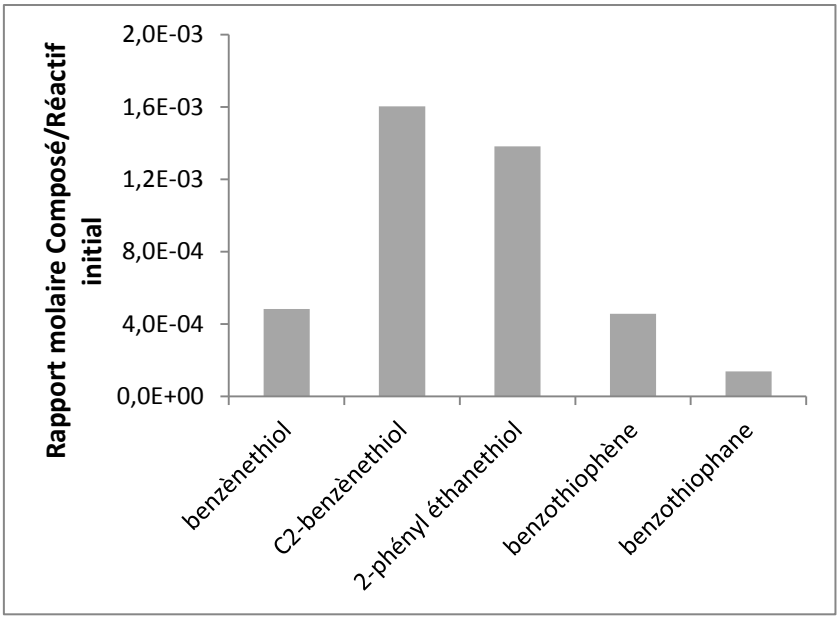


Figure 5.37. Distribution des composés soufrés
par pyrolyse du mélange EB / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

Le n-propylbenzène conduit à la formation d'aromatiques légers (toluène, éthylbenzène) et d'aromatiques plus lourds (C_4, C_5-benzènes et des bi-aromatiques) (figure 5.38). Parmi les composés soufrés, la famille des aromatiques thiols est majoritaire par rapport aux benzothiophènes (figure 5.39).

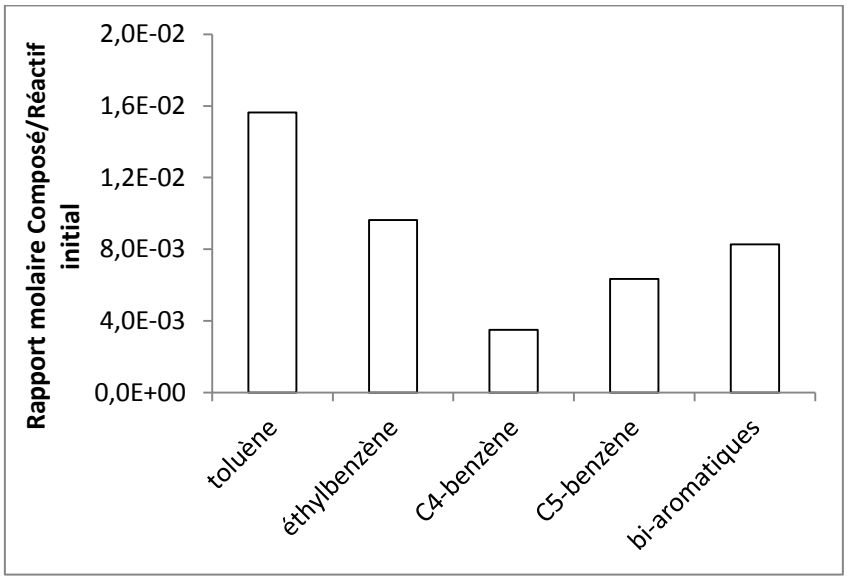


Figure 5.38. Distribution des composés aromatiques
par pyrolyse du mélange PB / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

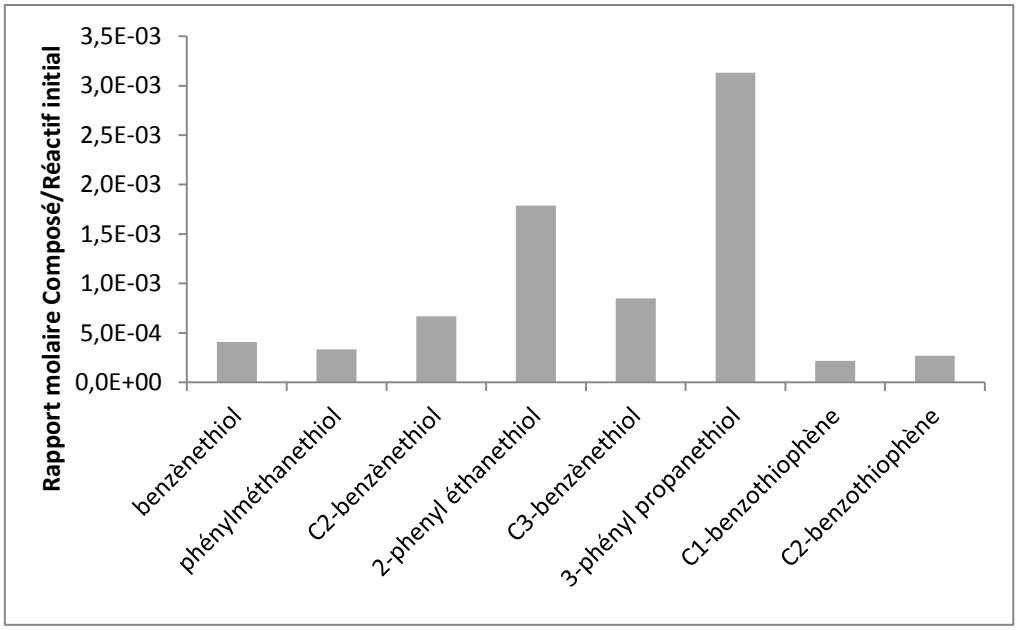


Figure 5.39. Distribution des composés soufrés
par pyrolyse du mélange PB / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

Les produits aromatiques principaux par pyrolyse du mélange BB/H_2S sont des alkyl-aromatiques comme le toluène et l'éthylbenzène ; il y a aussi formation mineure de naphtalène par cyclisation via la chaîne butyle (figure 5.40).

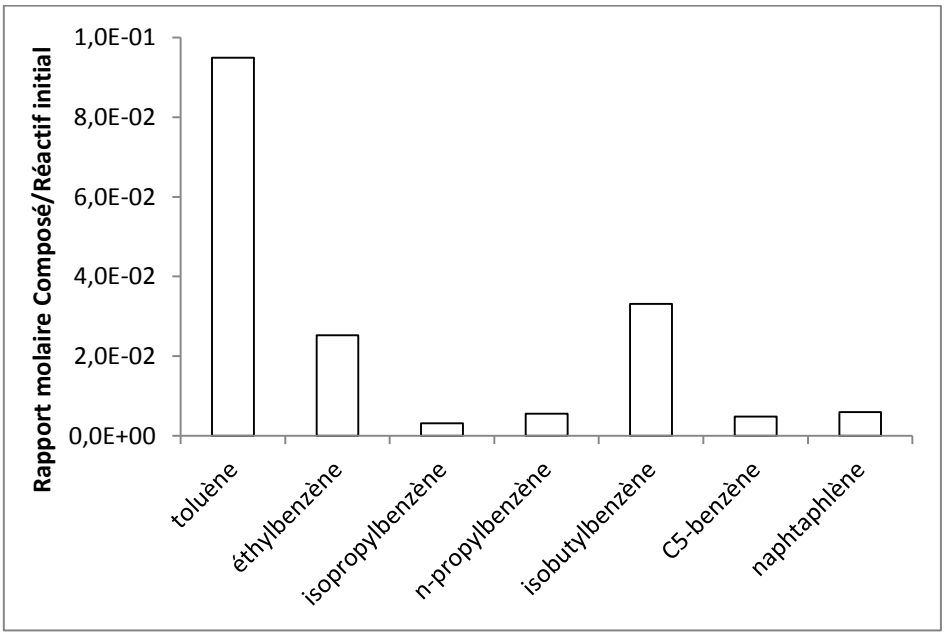


Figure 5.40. Distribution des composés aromatiques
par pyrolyse du mélange BB / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

La figure 5.41 montre que les thiols aromatiques et les aromatiques thiophènes sont les principaux composés soufrés.

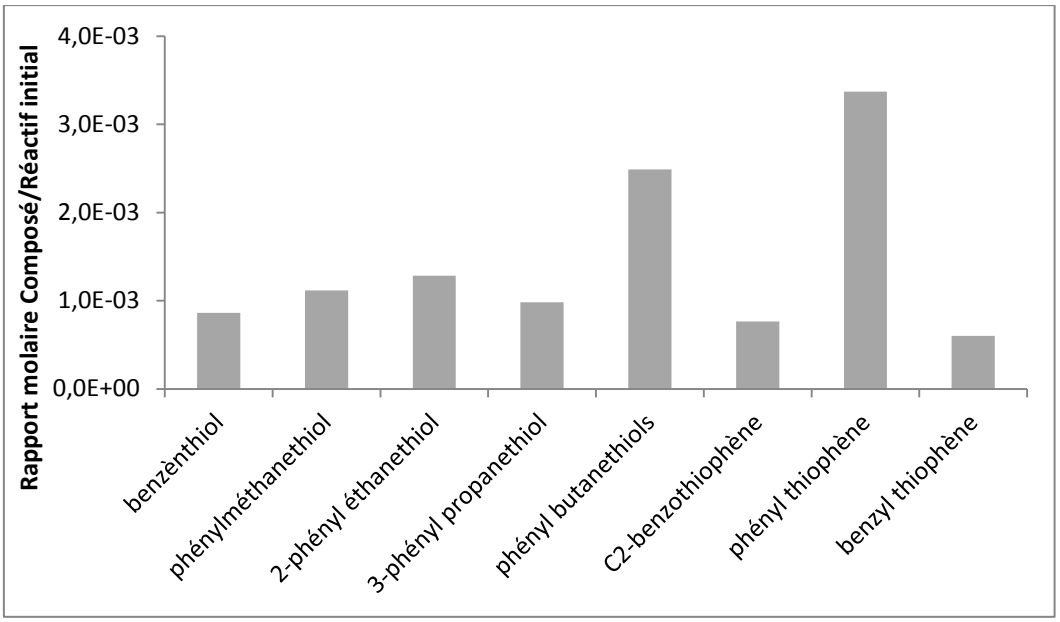


Figure 5.41. Distribution des composés soufrés
par pyrolyse du mélange BB / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

5.3.2.4. Rendements et évolution des produits soufrés

Les rendements sont déterminés à partir des quantités de produits formés après la pyrolyse :

a) Les rendements de formation des composés aromatiques et des composés soufrés par rapport au réactif aromatique initial se calculent par :

$$Y_{aro} = \frac{\sum n_{aromatiques\ non-soufrés}}{n_{réactif\ initial}}$$

$$Y_{soufré} = \frac{\sum n_{composés\ soufrés}}{n_{réactif\ initial}}$$

b) Comme chaque composé soufré contient un atome de soufre, l'évolution des produits soufrés par rapport à H_2S se calcule par :

$$X_S = \frac{n_S}{n_{H2S\ initial}} = \frac{\sum n_{composés\ soufrés}}{n_{H2S\ initial}}$$

La figure 5.42 montre l'évolution de ces rendements et des produits soufrés en fonction des réactifs aromatiques pour des longueurs de chaîne croissantes.

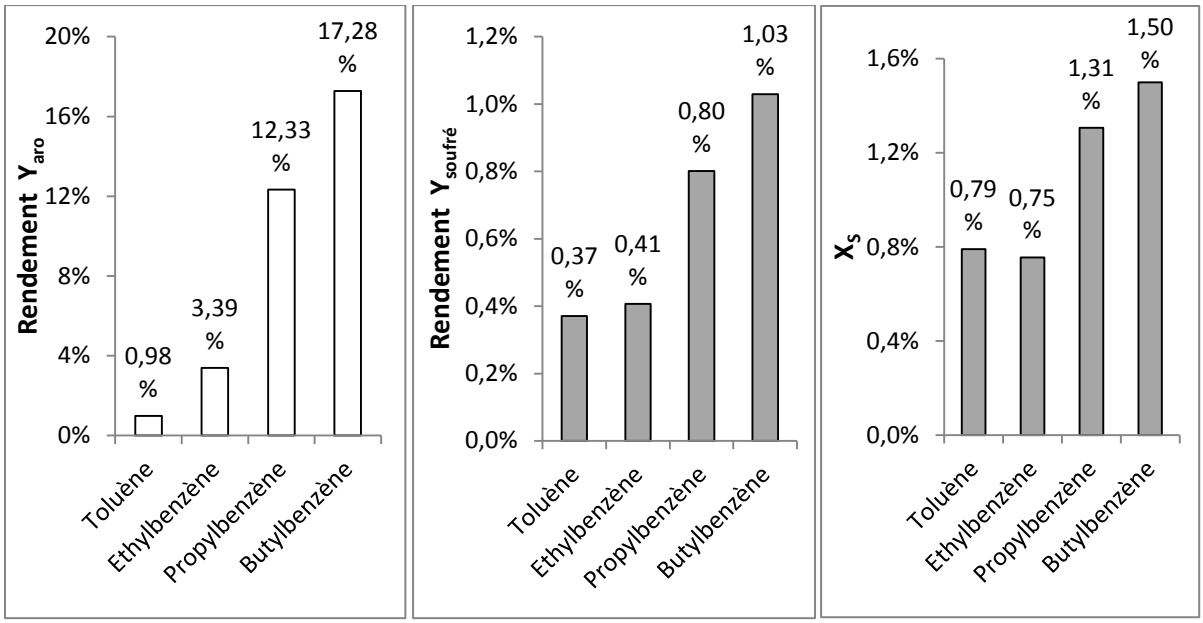


Figure 5.42. Evolution des rendements et des produits soufrés par pyrolyse des aromatiques en présence de H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours

Les rendements de formation des produits de pyrolyse à 350°C, 700 bar, 7 jours (composés aromatiques et soufrés) augmentent du toluène au butylbenzène, l'évolution des produits soufrés par rapport à H_2S varie entre 0,79% pour le toluène à 1,5% pour le butylbenzène. La réactivité des aromatiques lors de la pyrolyse avec H_2S dépend donc de la longueur de la chaîne alkyle.

5.3.2.5. Mécanisme proposé pour pyrolyse du mélange alkylbenzène/H_2S

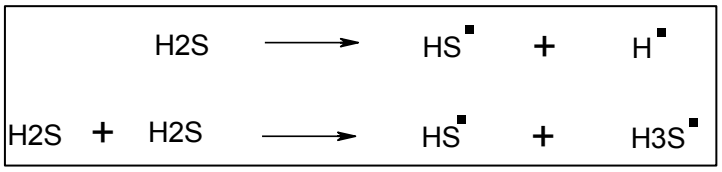
La réactivité des alkyl-benzènes dépend de la longueur du groupe alkyle (C_nH_{2n+1}) : lorsque $n \geq 3$, les alkyl-benzènes vont subir un craquage radicalaire ainsi que des réactions moléculaires (réactions rétroènes), et ils deviennent plus réactifs que les alcanes, tandis que quand $n < 3$, ils ne peuvent pas subir de réactions moléculaires et sont moins réactifs que les alcanes.

Dans les conditions de laboratoire, haute température (300 - 500°C) et haute pression, les réactions radicalaires permettent de mettre en évidence les voies réactionnelles principales. La pyrolyse est amorcée par dissociation des liaisons dans l'alkylbenzène et H_2S ainsi que par

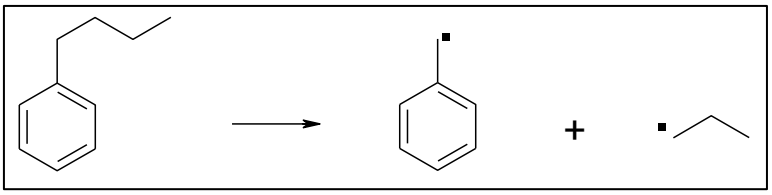
les réactions RRD (Reverse Radical Disproportionation) entre deux molécules d'H_2S (grâce aux doublets d'électrons de l'atome de soufre) ou deux molécules de toluène pour former différents radicaux, tels que H•, SH•, H_3S•, les radicaux alkyles et phényl-alkyles (*Chen et Froment, 1991a, b ; Binoist et al., 2003; Lannuzel et al., 2010a*). Les différentes réactions sont les suivantes :

<u>Amorçage pour le mélange alkylbenzène/ H_2S</u>

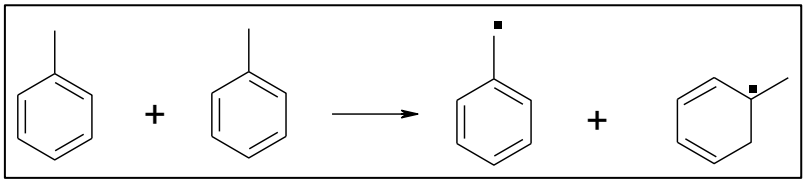
- H_2S



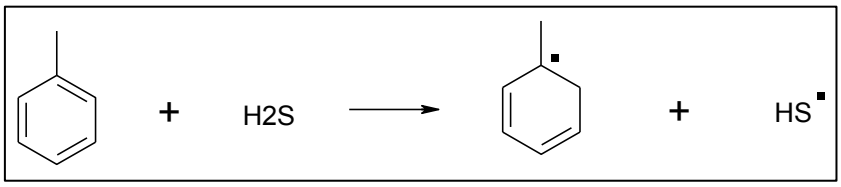
- Alkylbenzène (Ph-C_nH_{2n+1}, avec n≥2) c.f cas de *n*-butylbenzène

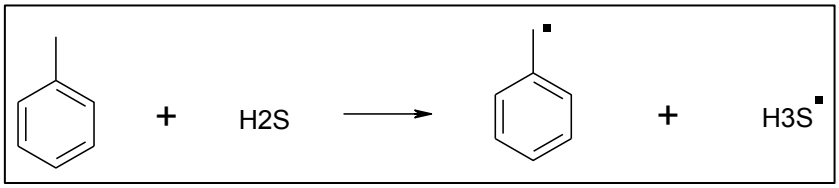


- Toluène

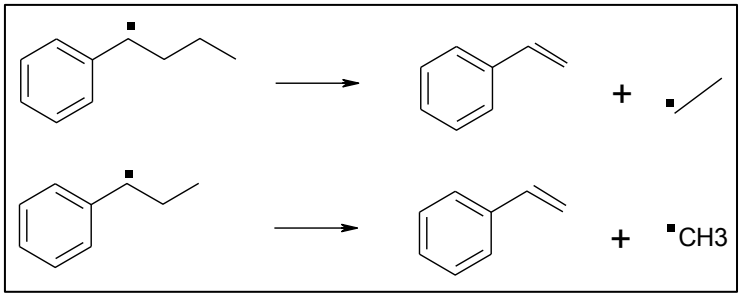


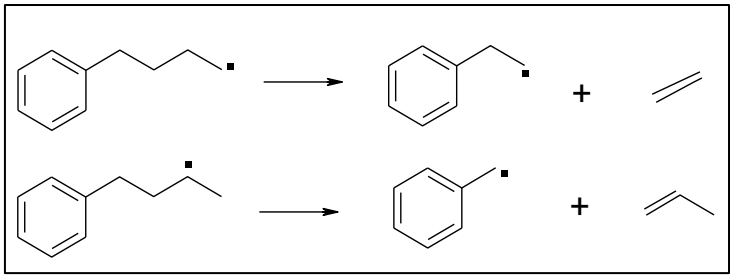
- H_2S et toluène



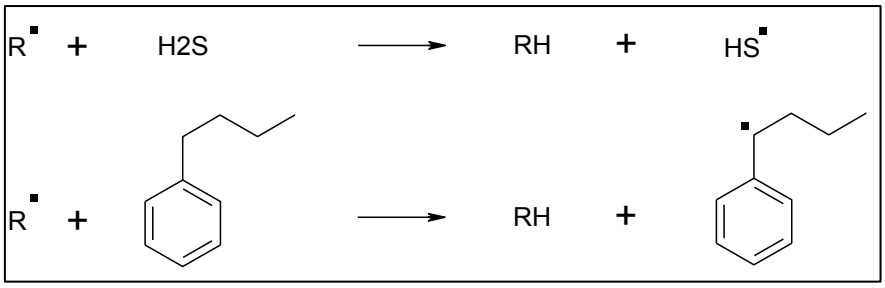


Décompositions par β-scission des liaisons C-C

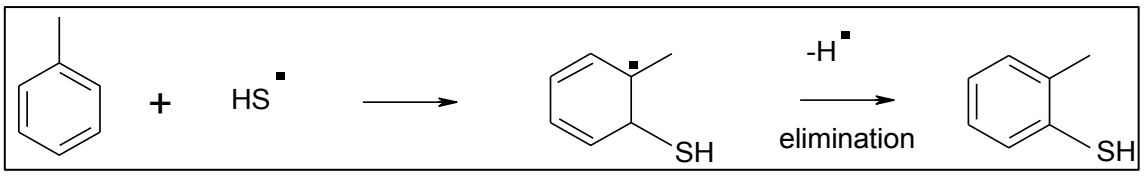




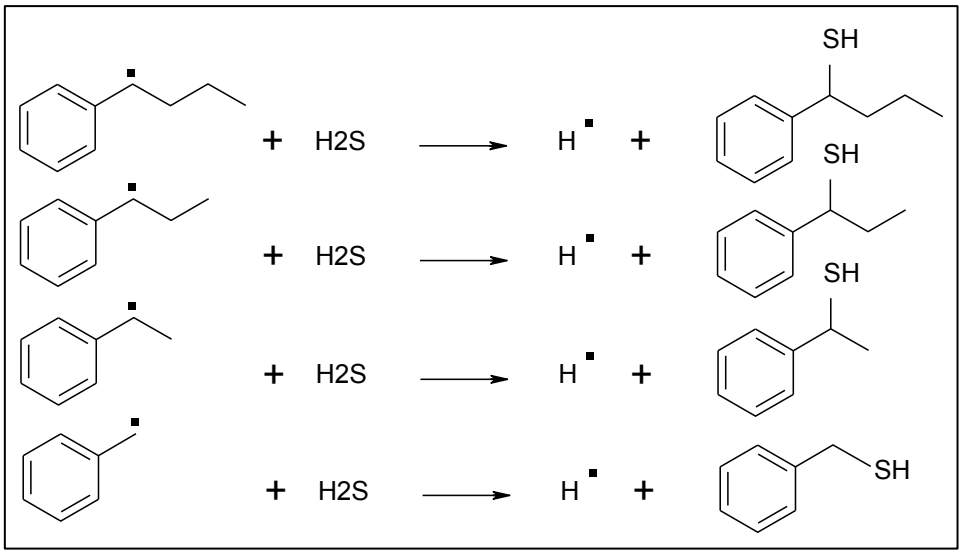
Métathèses

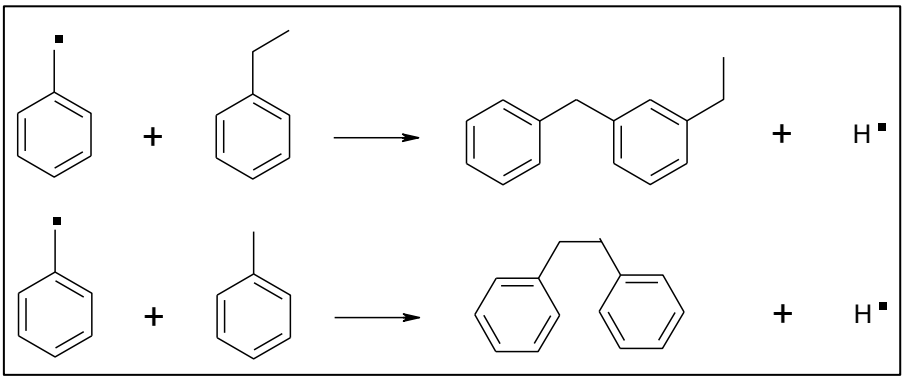


Additions

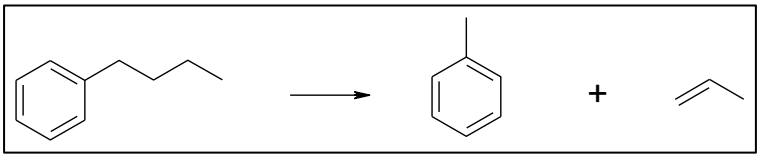


Ipso-réactions : elles conduisent à la formation des aromatiques thiols ou des composés bi-aromatiques.

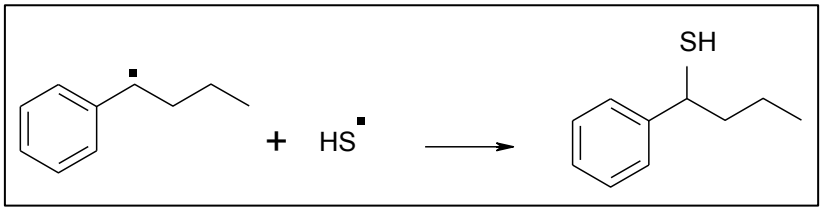




Réactions rétroènes

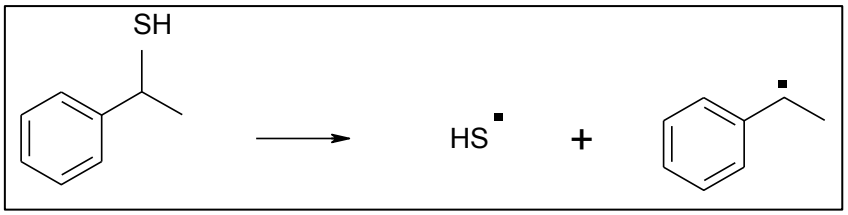


Terminaisons

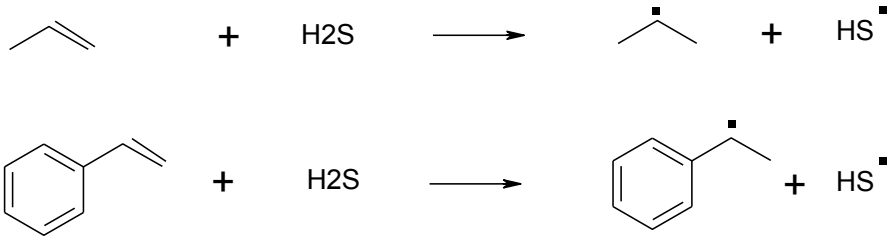


Mécanisme secondaire

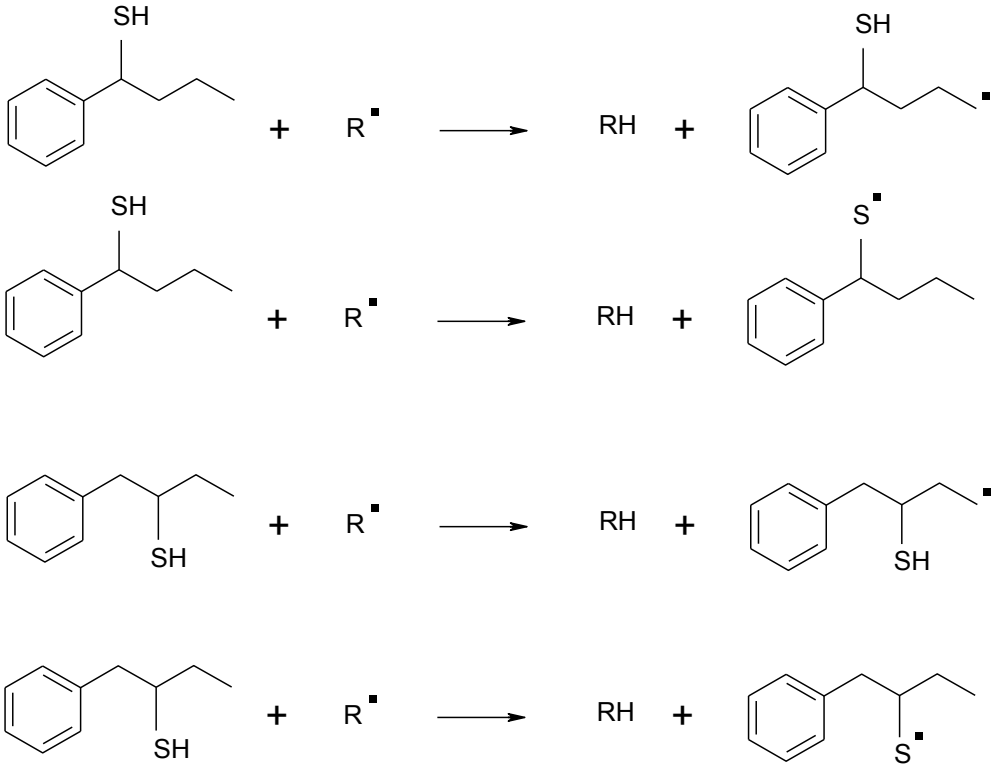
- Amorçage monomoléculaire (Energie d'activation E_a = 73kcal/mol)



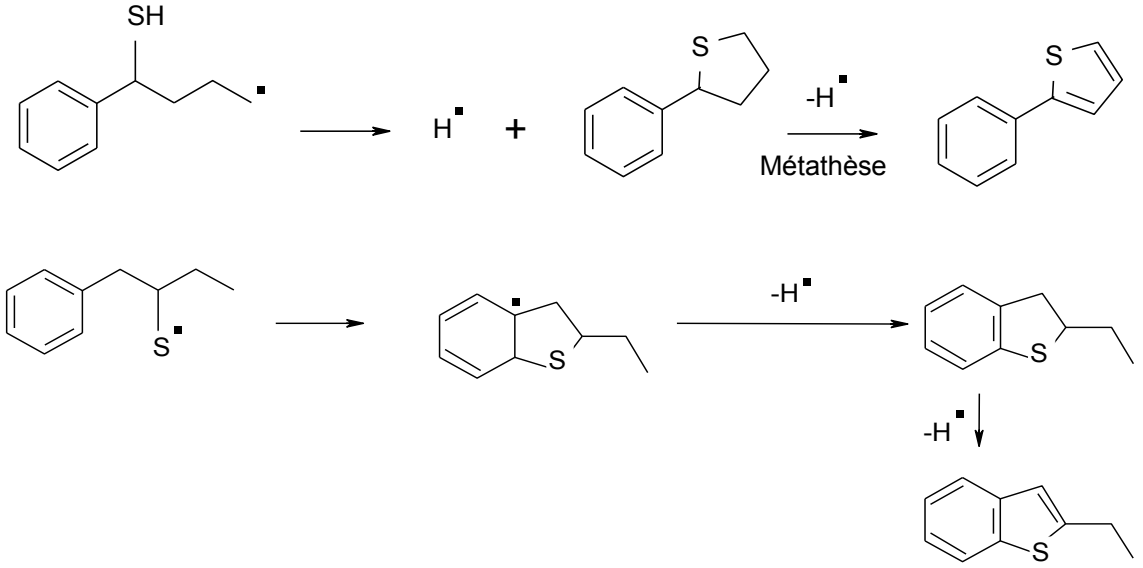
- Amorçages bimoléculaires entre un alcène ou un phényl-alcène et H_2S (Ea = 56 kcal/mol)



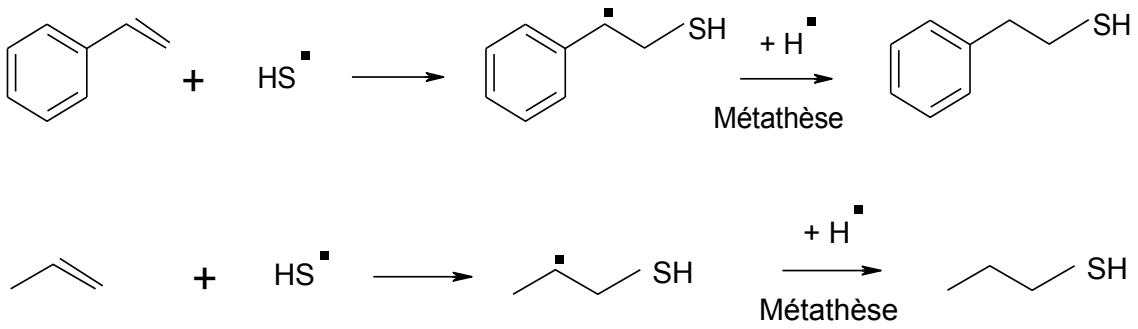
- Métathèses



- Cyclisations



- Additions



Le tableau 5.5 regroupe tous les produits soufrés obtenus par pyrolyse du mélange alkylbenzène/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours. On observe que la distribution des produits dépend de la longueur de chaîne alkyle. Il faut aussi noter qu'une partie des composés soufrés légers qui n'ont pas été mesurés tels que les thiols légers, ne sont pas intégrés dans ce tableau.

Tableau 5.5. Produits principaux obtenus par pyrolyse du mélange alkylbenzène / H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

Composé	Alkyl aromatique	Bi-aromatique	Thiol aromatique	BT	Aromatique thiophène
Toluène					
Ethylbenzène					

Composé	Alkyl aromatique	Bi-aromatique	Thiol aromatique	BT	Aromatique thiophène
n- propylbenzène					
n- butylbenzène					

5.3.3. Conclusion

La présence de H_2S dans la pyrolyse d'un composé aromatique en conditions de laboratoire (350°C, 700 bar) permet de produire des composés soufrés de type thiols aromatiques. L'expérience montre que la réactivité de l'alkylbenzène dépend de la longueur de la chaîne alkyle : les alkylbenzènes dont le nombre de carbone de la chaîne latérale $n_C \geq 3$ sont les plus réactifs. D'autre part, des dérivés du benzothiophène sont observés par pyrolyse (sauf dans le cas du toluène) ; par contre, aucun composé soufré de type DBT n'est formé dans nos conditions expérimentales.

5.4. Huile - H_2S

Introduction

Afin d'examiner une des origines possibles pour les composés soufrés dans les pétroles, la pyrolyse artificielle d'une huile (sans soufre) en présence d'H_2S a été réalisée à différentes températures et pour différentes durées, et les résultats obtenus ont été comparés à la composition d'une huile naturelle soufrée. L'objectif est d'explorer la réactivité du mélange mais aussi de vérifier la nature et la distribution des composés organiques formés. En effet, il est nécessaire de vérifier que l'emploi de températures de pyrolyse plus élevées que les températures géologiques conduit à des produits de réactions similaires à ce qui est observé dans les pétroles de gisements très soufrés (figure 5.43).

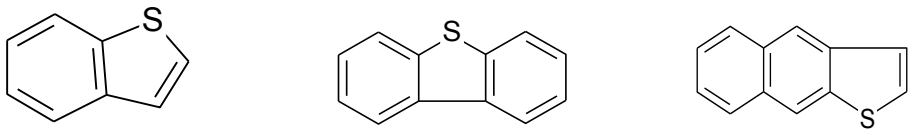


Figure 5.43. Exemples de dérivés du thiophène présents dans les pétroles : benzothiophène (BT), dibenzothiophène (DBT) et naphthobenzothiophène (NBT)

5.4.1. Réactif

L'huile brute utilisée pour les expériences provient du gisement de Pechelbronn (Graben du Rhin – France) (*Genter et Traineau, 1996 ; Ledésert et al., 1996 ; Gérard et al., 2006 et références associées*). L'analyse de son contenu en bio-marqueurs démontre qu'elle a été générée à partir d'une roche-mère d'âge Toarcien. Elle a été générée au cours du Tertiaire et piégée dans les gisements de sables oligocènes. Cette huile qui ne contient pas ou peu de soufre a été pyrolysée avec et sans H_2S.

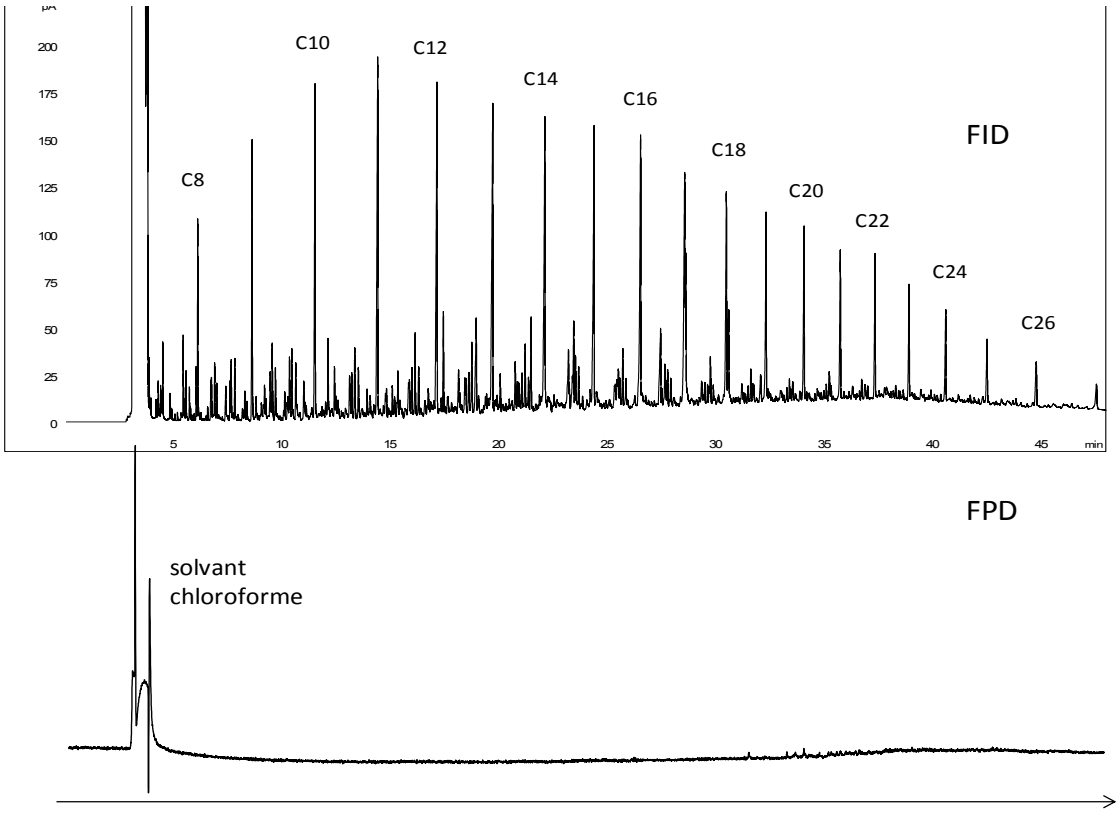


Figure 5.44. Huile de Pechelbronn diluée dans le chloroforme analysée par FID/FPD.

Le chromatogramme FID-FPD de l'huile de Pechelbronn (figure 5.44) confirme qu'il n'y a pas ou très peu de composés soufrés détectés dans cette huile. Elle est riche en n-alcanes légers (de C_8 à C_{26}), en aromatiques et en cycloalcanes.

5.4.2. Résultats expérimentaux

5.4.2.1. Conditions opératoires

Le tableau 5.6 regroupe les conditions opératoires des pyrolyses de l'huile avec le gaz H_2S. L'huile introduite dans la capsule est sous forme liquide, et pesée par une balance pour avoir sa masse.

Conditions opératoires	Huile (mg)	H_2S (mg)	H_2S (mol)	Rapport massique H_2S/huile
330°C, 7 jours, 700 bar	479,3	7,48	$2,2.10^{-4}$	1,56%
350°C, 7 jours, 700 bar	412,4	7,48	$2,2.10^{-4}$	1,81%
350°C, 13 jours, 700 bar	350,9	7,48	$2,2.10^{-4}$	2,13%
350°C, 40 jours, 700 bar	192,8	5,0	$1,47.10^{-4}$	2,59%

Tableau 5.6. Conditions opératoires de pyrolyse de l'huile de Pechelbronn et de son mélange avec H_2S.

5.4.2.2. Justification du choix de l'huile

Un essai de pyrolyse sur l'huile de Pechelbronn brute sans H_2S (sous atmosphère d'argon dont la pression est légèrement supérieure à 1 atm) est effectué à 330°C, 700 bar, 7 jours. Le but de ce test est de vérifier que dans les conditions opératoires, les composés lourds (asphaltènes et résines) ne se décomposent pas pour produire des composés soufrés.

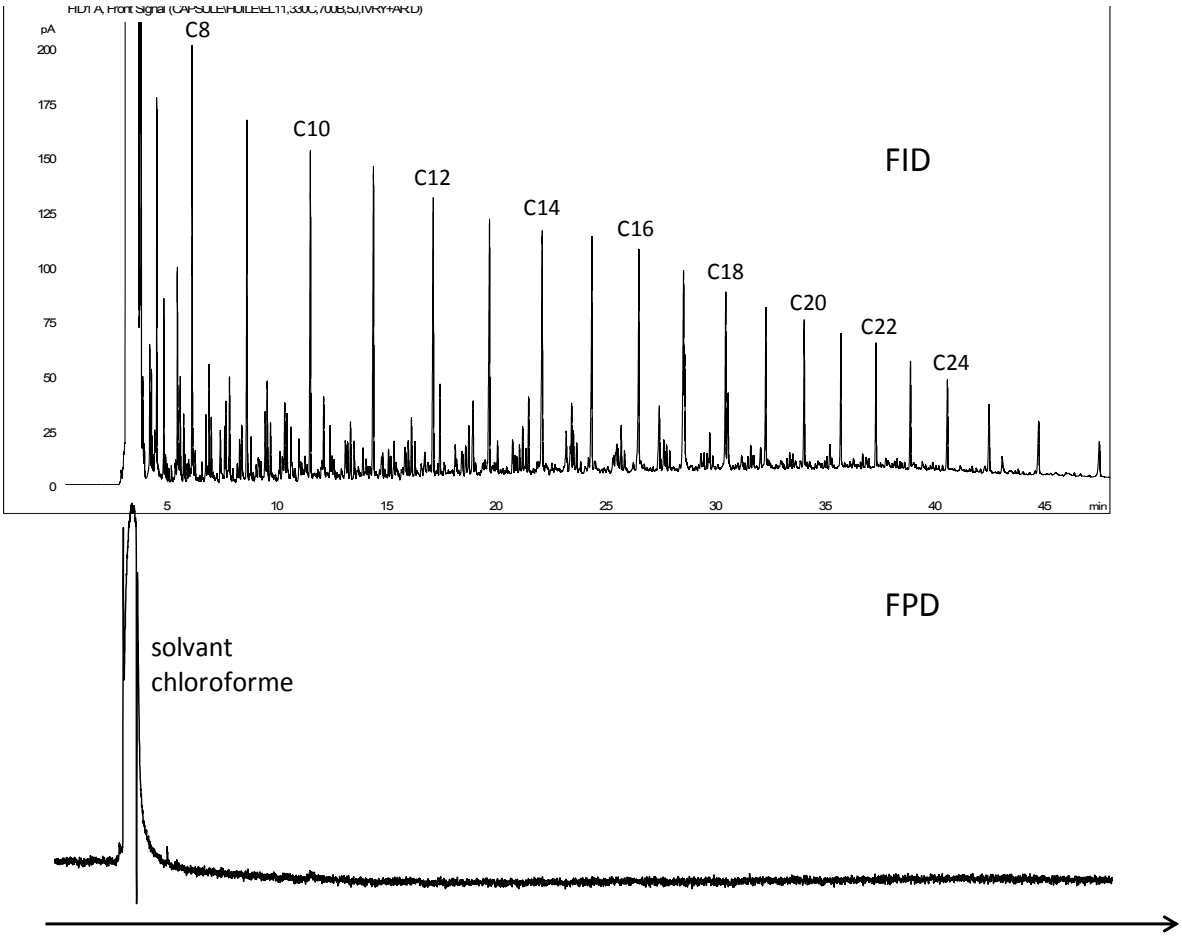


Figure 5.45. Chromatogramme de l'huile de Pechelbronn pyrolysée à 330°C, 700 bar, 7 jours (FID-FPD).

Après pyrolyse, cette huile présente une distribution d'hydrocarbures légers de C_8 à C_{26} ; il n'y a pas de trace de composé soufré sur le chromatogramme FPD. Le choix de l'huile de Pechelbronn pour cette étude est ainsi justifiée (figure 5.45). Il est à noter que la genèse des composés légers pendant l'expérience conduit à une composition plus proche des huiles de gisement que l'huile de départ (cette dernière avait perdu une partie de la fraction C_1-C_8).

5.4.2.3. Produits de la réaction

- **Chromatogrammes**

La figure 5.46 représente les chromatogrammes GC-FID-FPD obtenus après pyrolyse de l'huile de Pechelbronn avec H_2S (environ 2% en masse) à 350°C, 700 bar durant 7 jours.

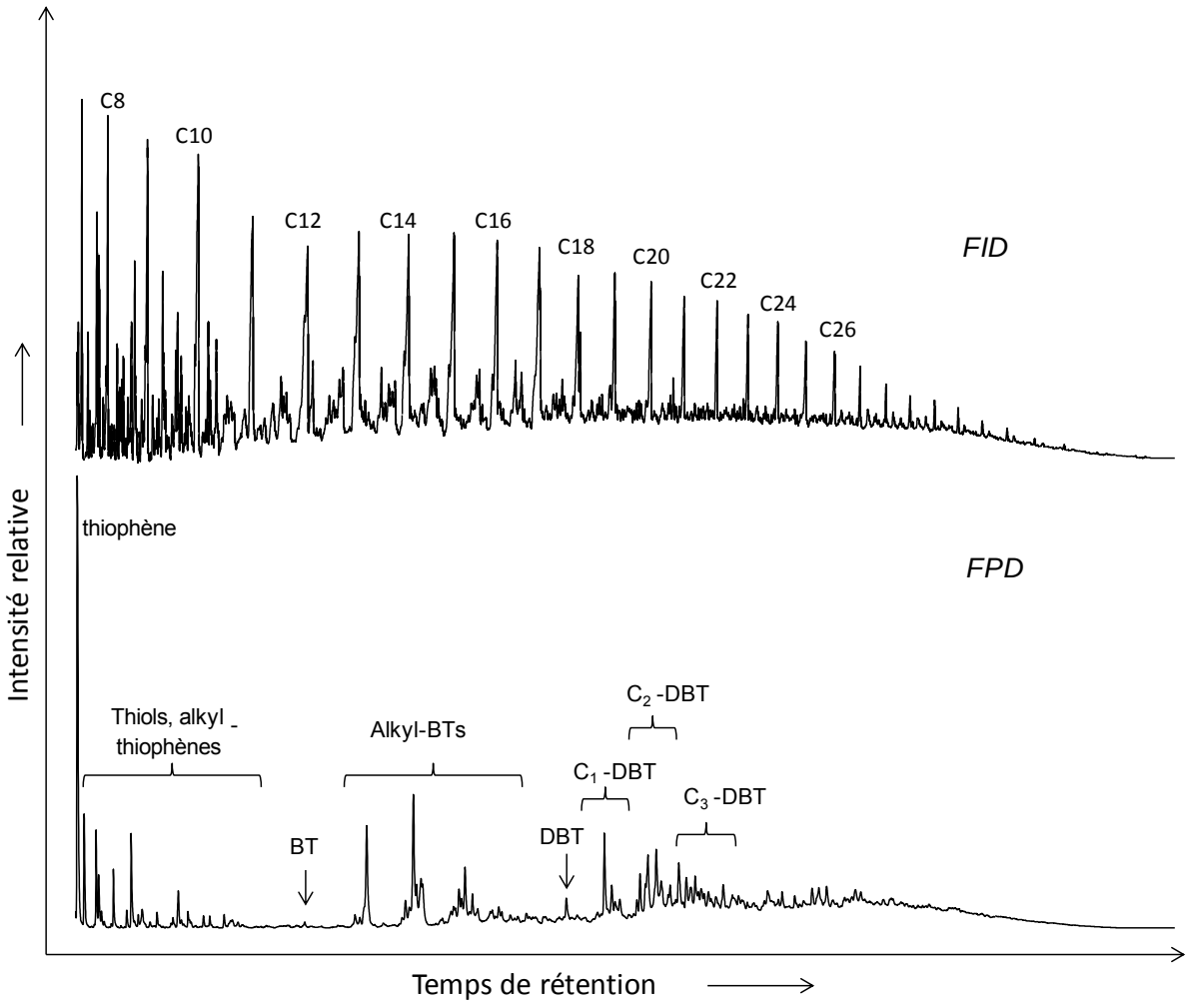


Figure 5.46. Chromatogramme GC-FID-FPD des hydrocarbures et des composés soufrés obtenus par pyrolyse de l'huile de Pechelbronn avec H_2S à 350°C, 7 jours, 700 bar.

On remarque que la distribution des composés est dominée par les hydrocarbures aliphatiques. De plus les composés légers sont aussi observés en quantité plus importante que dans l'huile initiale. D'autre part, il y a formation de composés soufrés, tels que les thiophène, thiols, alkyl-thiophènes, BT, alkyl-BTs, DBT et alkyl-DBTs.

- **Description des produits soufrés**

Les produits soufrés principaux sont le thiophène ainsi que des composés appartenant aux familles suivantes : alkyl-thiophènes, benzothiophène (BT), alkyl-BTs, dibenzothiophène (DBT), alkyl-DBTs (figure 5.47).

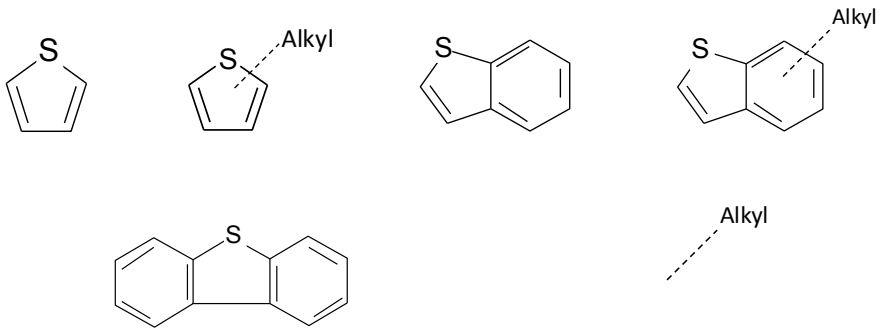


Figure 5.47. Produits soufrés principaux obtenus par pyrolyse de l'huile et H_2S à 350°C, 700 bar.

5.4.2.4. Comparaison avec une huile naturelle soufrée

Une huile du Kazakhstan (*Effimoff, 2001*) qui est issue du champ pétrolier de Tengiz (Nord de la mer Caspienne) a été générée à partir de roches-mères marines du Dévonien moyen et piégée dans les réservoirs carbonatés carbonifères. Cette huile contenant à l'état naturel des composés soufrés a été sélectionnée afin de comparer sa composition aux résultats des pyrolyses précédentes. Elle est typique des gisements très soufrés du Kazakhstan. Son chromatogramme obtenu par GC-FID-FPD est présenté sur la figure 5.48. Elle contient principalement des hydrocarbures comme des séries de n-alcanes, d'iso-alcanes et de cyclo-alcanes de nC_7 à nC_{27}. D'autre part, des composés soufrés sont aussi détectés par GC-MS comme les alkyl-thiophènes, alkyl-BTs, DBT, C_1-, C_2- et C_3-DBTs.

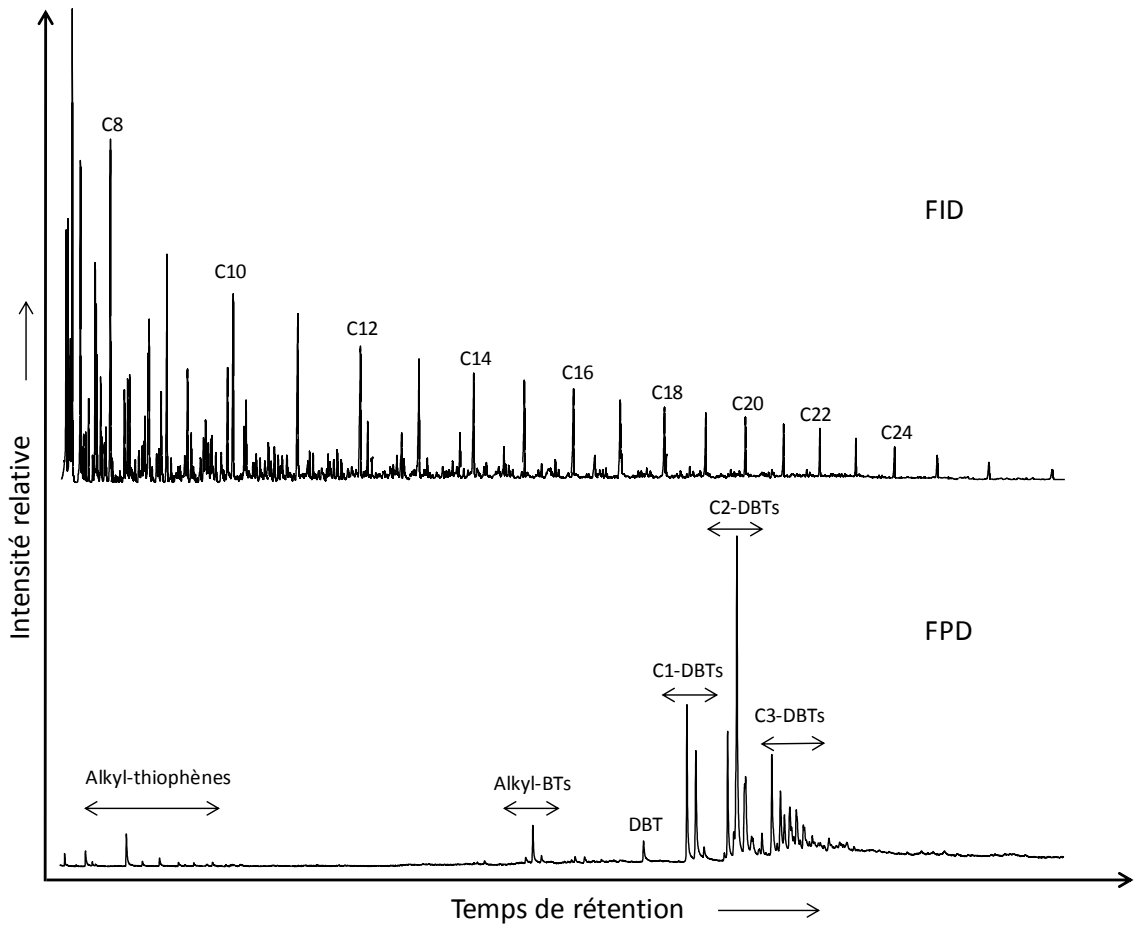


Figure 5.48. Chromatogramme GC-FID-FPD de l'huile du Kazakhstan.

Les figures 5.49a et 5.49b comparent la distribution des composés soufrés dans l'huile du Kazakhstan et celle obtenue par pyrolyse du mélange - l'huile de Pechelbronn / H_2S. On observe que des composés soufrés formés par pyrolyse sont identiques à ceux trouvés dans l'huile naturelle soufrée.

Par contre, dans l'huile du Kazakhstan (figure 5.49a), les composés soufrés lourds et stables comme les alkyl-BTs, DBT et alkyl-DBTs sont prédominants. La figure 5.49b montre que l'intensité relative des composés soufrés légers générés par pyrolyse est plus importante que celle de l'huile soufrée.

Ceci peut être lié à la transformation des composés soufrés légers qui sont réactifs, en des composés plus stables comme les DBT, alkyl-DBTs (C_1-, C_2-, C_3-DBTs) dans les conditions géologiques. *Hughes (1984), Vallejos et al. (1989)* ont montré qu'une augmentation de la maturation va entraîner la diminution de la quantité de composés soufrés

légers (thiophène, alkyl-thiophènes) par rapport aux composés soufrés lourds (DBT, alkyl-DBTs).

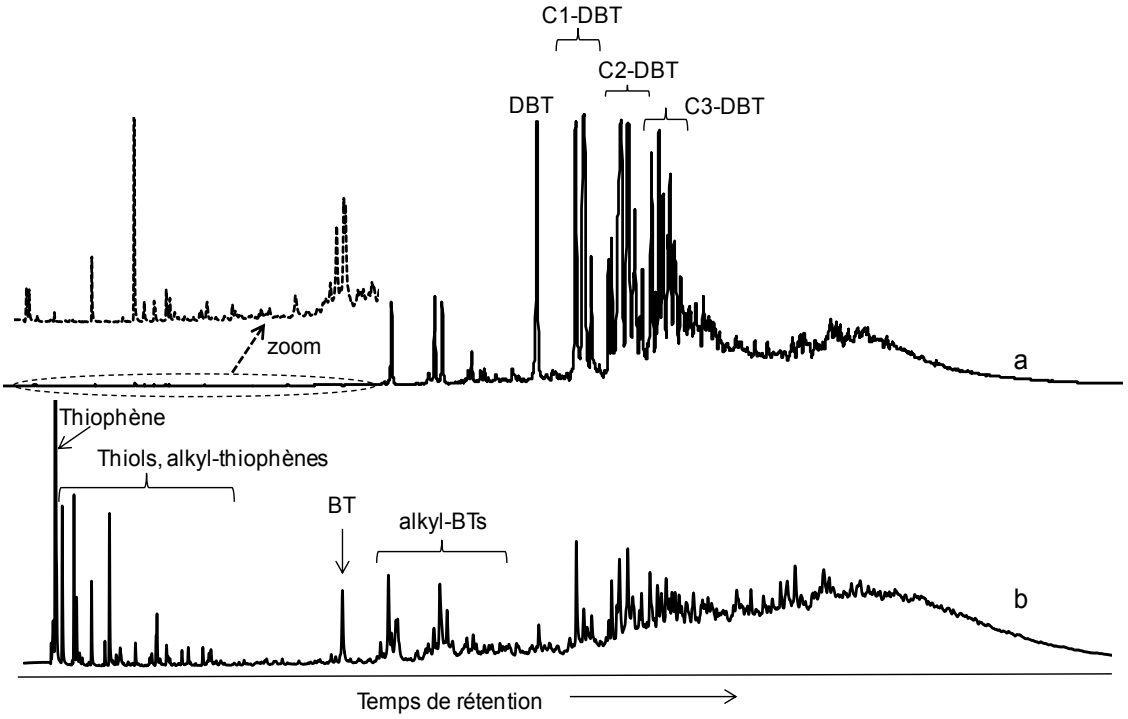


Figure 5.49. Comparaison des produits soufrés dans une huile naturelle soufrée (huile du Kazakhstan) (a) et ceux obtenus par pyrolyse de l'huile de Pechelbronn avec H_2S à 350°C, 7 jours, 700 bar (b).

5.4.2.5. Evolution des produits soufrés en fonction du temps et de la température de pyrolyse

La figure 5.50 représente l'évolution des produits soufrés obtenus par pyrolyse du mélange d'huile de Pechelbronn/H_2S à 330°C pour une durée de 7 jours, et à 350°C durant 7 à 40 jours. La figure 5.51 exprime les différents rapports des aires entre les composés soufrés légers et lourds. La distribution des produits dans les quatre cas est globalement identique et on observe l'évolution relative de la quantité de produits formés :

- les produits légers (thiols, alkyl-thiophènes) diminuent quand la température et la durée de pyrolyse augmentent.

- les produits lourds (BT, alkyl-BTs, DBT, alkyl-DBTs) augmentent quand la pyrolyse est effectuée à plus haute température et pour des durées plus longues (figure 5.51) (*Vallejos et al., 1989*). A noter qu'à 350°C et 40 jours, les rapports des aires entre les composés soufrés

lourds et légers deviennent importants et l'apparition des particules solides noires qui ne se dissolvent pas dans le chloroforme, est abondante.

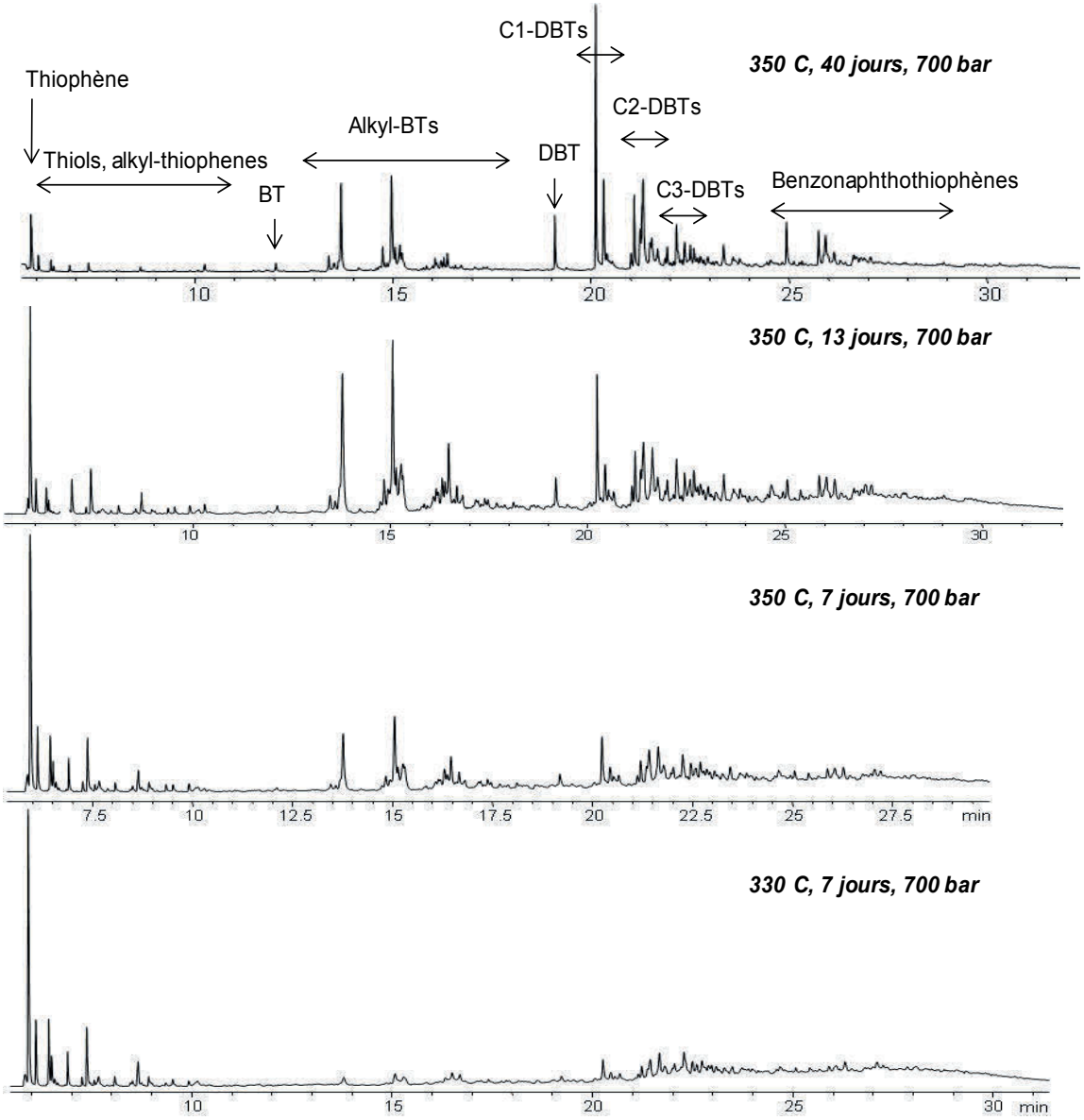


Figure 5.50. Chromatogramme (GC-FPD) des produits soufrés obtenus par pyrolyse du mélange huile de Pechelbronn /H_2S sous 700 bar, à 330°C durant 7 jours et à 350°C durant 7 et 40 jours.

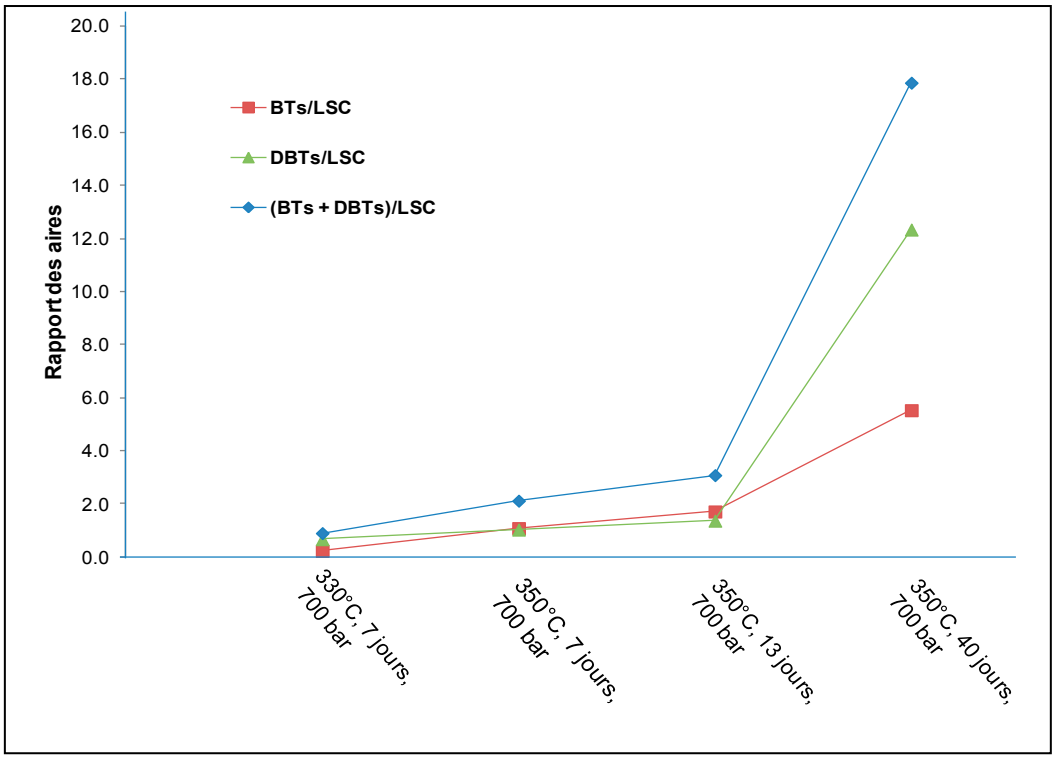


Figure 5.51. Evolution des rapports des aires : BTs/LSC, DBTs/LSC et (BTs + DBTs)/LSC dans différentes conditions de pyrolyse (avec BTs = BT + alkyl-BTs, DBTs = DBT + alkyl-DBTs et LSC (light sulphur compounds) = thiophène + thiols + alkylthiophènes).

5.4.2.6. Analyse des produits soufrés principaux

- **Quantité de composés soufrés**

Les espèces soufrées sont regroupées par familles et leurs quantités par rapport à l'huile initiale sont représentées sur la figure 5.52. On remarque que les quantités varient peu dans les trois premiers cas ; par contre, dans la pyrolyse à 350°C, 40 jours, il y a une baisse de la quantité des composés soufrés obtenus à cause de la formation des pyrobitumes contenant le soufre (les particules solides insolubles). Ces derniers ont aussi été observés par les processus TSR dans les réservoirs (*Sassen, 1988 ; Kelemen et al., 2008, 2010*).

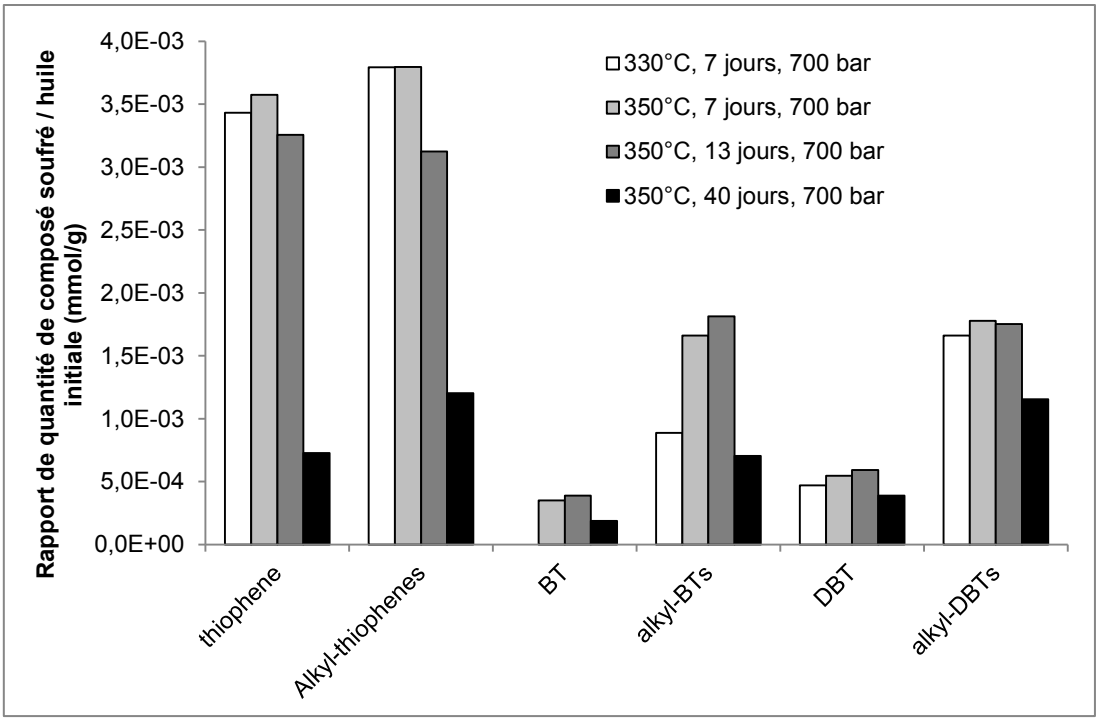


Figure 5.52. Evolution des produits soufrés principaux par pyrolyse de l'huile en présence de H_2S sous 700 bar, à 330°C durant 7 jours et à 350°C durant 7 et 13 jours.

- **Taux de soufre dans l'huile pyrolysée**

Afin d'évaluer la réactivité de H_2S dans la pyrolyse de l'huile en fonction des paramètres, température et temps, il est important de connaître le taux de soufre incorporé dans l'huile initiale.

Le taux de soufre dans l'huile ($Y_{S/huile}$) est défini par le rapport massique de l'atome de soufre dans les produits soufrés par rapport à l'huile initiale :

$$Y_{S/huile} = \frac{m_S}{m_{\text{huile initiale}}} = \frac{32 * n_{produits\ soufrés}}{m_{\text{huile initiale}}}$$

Le tableau 5.7 indique les taux dans les quatre cas de pyrolyse qui peuvent atteindre 0,037%. Cette valeur est inférieure à celle observée dans les huiles naturelles riches en soufre (1 à 5% en masse). Ceci peut être expliqué par :

- la courte durée de l'expérience par rapport aux temps de réactions géologiques des huiles naturelles,

- une concentration importante de H_2S en contact avec l'huile dans les réservoirs par rapport à la teneur expérimentale de soufre (2,43% de S en masse),

- la température de pyrolyse élevée peut provoquer d'autres voies de réaction qui peuvent modifier la composition des composés soufrés finaux.

	330°C, 7 jours, 700 bar	350°C, 7 jours, 700 bar	350°C, 13 jours, 700 bar	350°C, 40 jours, 700 bar
% massique de S initial	1,47	1,71	2,01	2,43
$Y_{S/huile}$	0,033%	0,037%	0,035%	0,014%

Tableau 5.7. Taux d'incorporation du soufre dans l'huile de Pechelbronn par pyrolyse en présence de H_2S dans différentes conditions.

5.4.3. Conclusion

Ce travail a fait l'objet d'une étude expérimentale de pyrolyse entre une huile (sans ou avec peu de soufre) et H_2S. Plusieurs études ont montré que le soufre natif peut conduire à la formation des composés soufrés en présence d'hydrocarbures (*Goldstein et Aizenshtat, 1994 ; Amrani et al., 2008a ; Kowalewski et al., 2010*). Par les expériences de laboratoire à 330°C et 350°C, 700 bar, l'interaction entre H_2S et l'huile est aussi une voie de sulfuration des pétroles dans les réservoirs où la distribution des composés soufrés obtenus est similaire à celle dans les huiles naturelles soufrées. Cette voie n'avait jusqu'à présent jamais été explorée.

Les conditions expérimentales utilisées génèrent des composés soufrés dont la nature et la distribution sont conformes à ce qui est observé dans les gisements riches en soufre. De plus, les résultats ont prouvé que les composés soufrés légers tendent à se convertir en composés plus stables comme les DBT, DBTs ou les pyrobitumes. Cette tendance augmente en fonction de la température et la durée de la pyrolyse (et de l'avancement des réactions en réservoir pétrolier).

Chapitre 6

Application aux conditions géologiques

Le mécanisme établi pour le mélange *n*-octane/H_2S puis validé par l'expérience dans la gamme de température de 330°C à 350°C, est simulé aux températures et pressions géologiques. Les simulations de ce mécanisme ont été faites à 150°C et 200°C, ce qui correspond aux températures dans les réservoirs profonds.

D'autre part, le rôle cinétique de H_2S sur le craquage des alcanes sera étudié par le facteur d'inhibition (FI) en comparant les résultats des simulations avec ceux obtenus dans le cas de la pyrolyse du *n*-octane pur dans les conditions géologiques. La stabilité thermique des hydrocarbures dans les pétroles en présence de H_2S sera ensuite discutée.

6.1. Simulations du mécanisme à 150°C et 200°C

Le mélange *n*-octane/H_2S est simulé à 150°C et à 200°C, et les deux figures 6.1 et 6.2 représentent les conversions du *n*-octane et de H_2S. Le mécanisme construit a été validé à faible conversion, environ 10% pour le *n*-octane. Pour les conversions supérieures à ces valeurs, les résultats sont représentés sous forme des pointillés sur les figures.

On remarque que H_2S est totalement consommé au bout d'un certain temps (environ 200 000 ans à 150°C ou 4000 ans à 200°C) et le *n*-octane est en excès par rapport à H_2S ; de plus, la conversion du *n*-octane évolue peu à partir de ce moment-là.

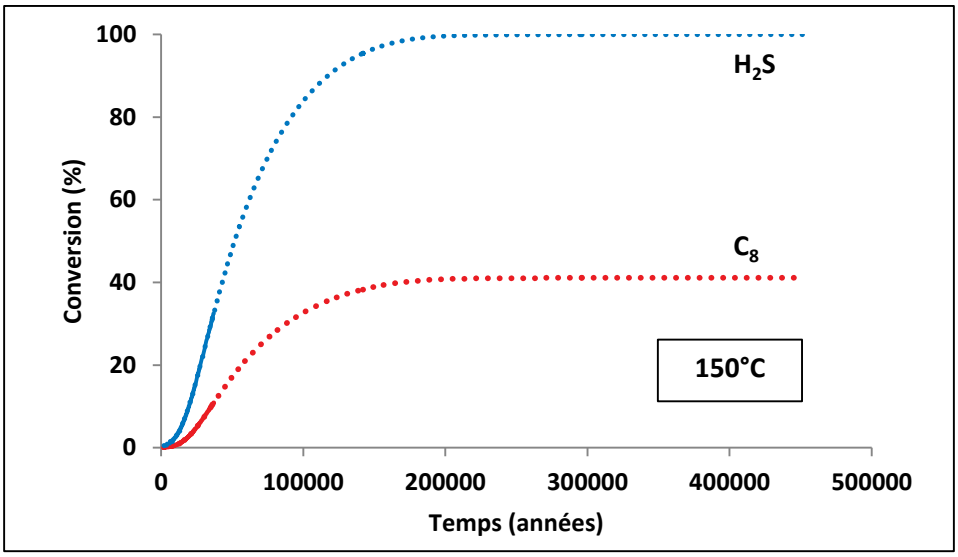


Figure 6.1. Conversion du n-octane et de H_2S en fonction du temps à 150°C pour le mélange 80% n-octane / 20% H_2S.

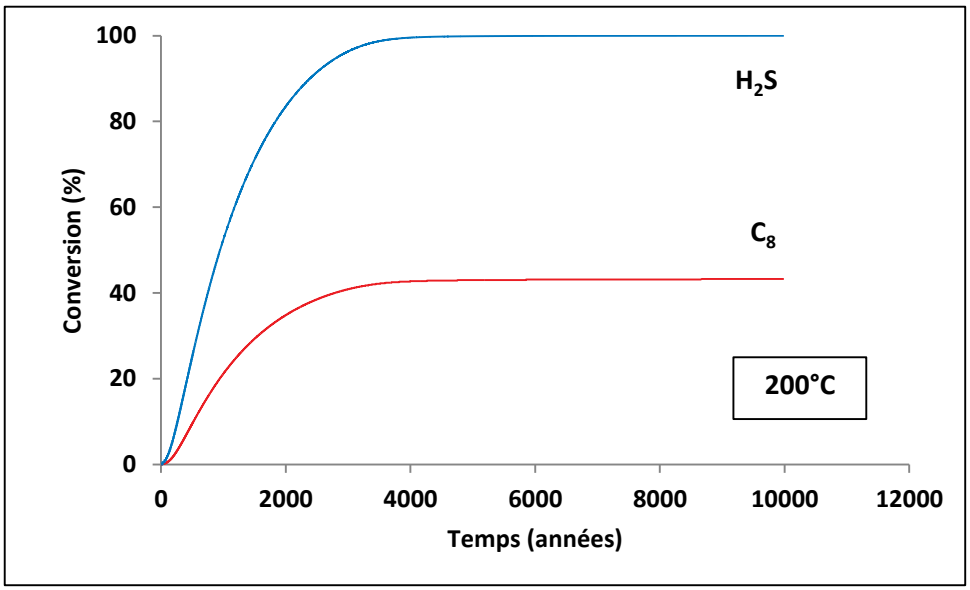


Figure 6.2. Conversion du n-octane et de H_2S en fonction du temps à 200°C pour le mélange 80% n-octane / 20% H_2S.

Les simulations pour les compositions initiales du mélange 60% *n*-octane/40% H_2S et 90% *n*-octane/10% H_2S ont permis de mettre en évidence l'influence de la teneur initiale en H_2S sur la réactivité du *n*-octane (figures 6.3 et 6.4). La conversion en C_8 peut atteindre un niveau plus élevé si la teneur en H_2S est plus grande. On remarquera que la conversion induite par H_2S est sensiblement égale à deux fois la quantité de H_2S ajoutée.

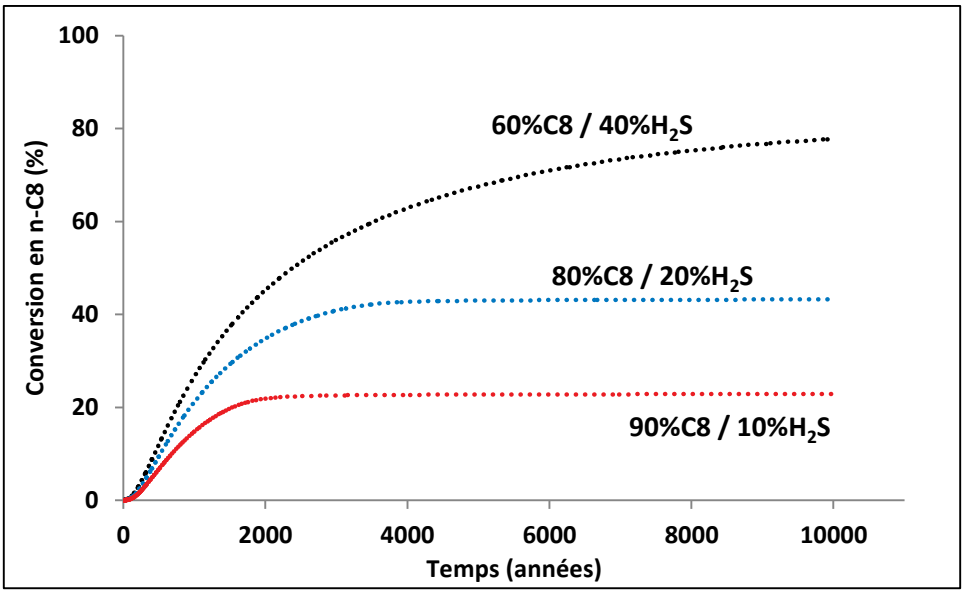


Figure 6.3. Conversion du n-octane en fonction du temps à 200°C pour les différents mélanges de composition octane/H_2S.

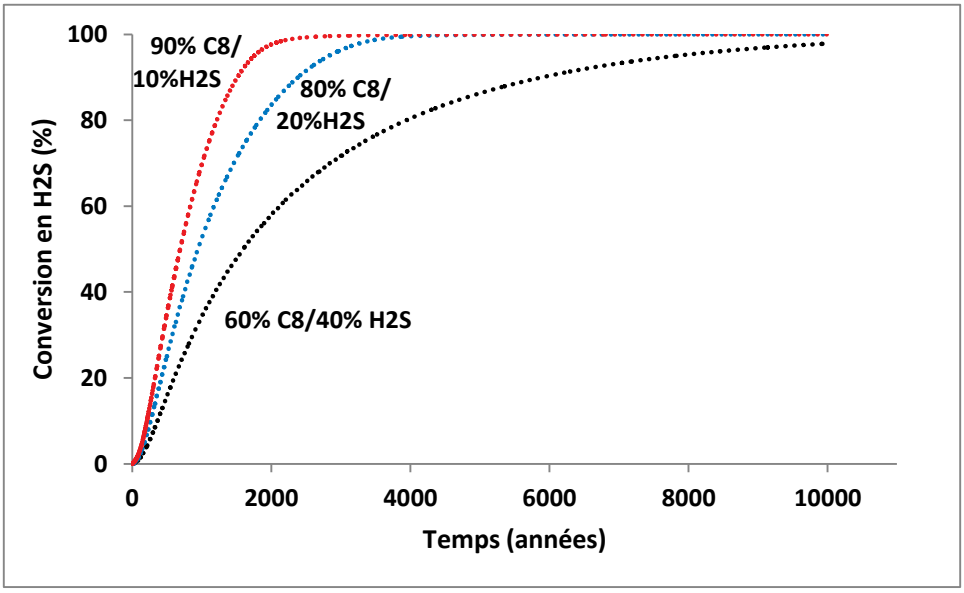


Figure 6.4. Conversion de H_2S en fonction du temps à 200°C pour les différents mélanges de composition octane/H_2S.

6.2. Evolution des produits soufrés à 200°C

Les productions molaires des composés soufrés – octanethiols, C_4-thiophènes, alkyl-thiacycloalcanes, thiophènes, C_1-, C_2-thiophènes – en fonction du temps à 200°C sont données sur la figure 6.5 et sur la figure 6.6.

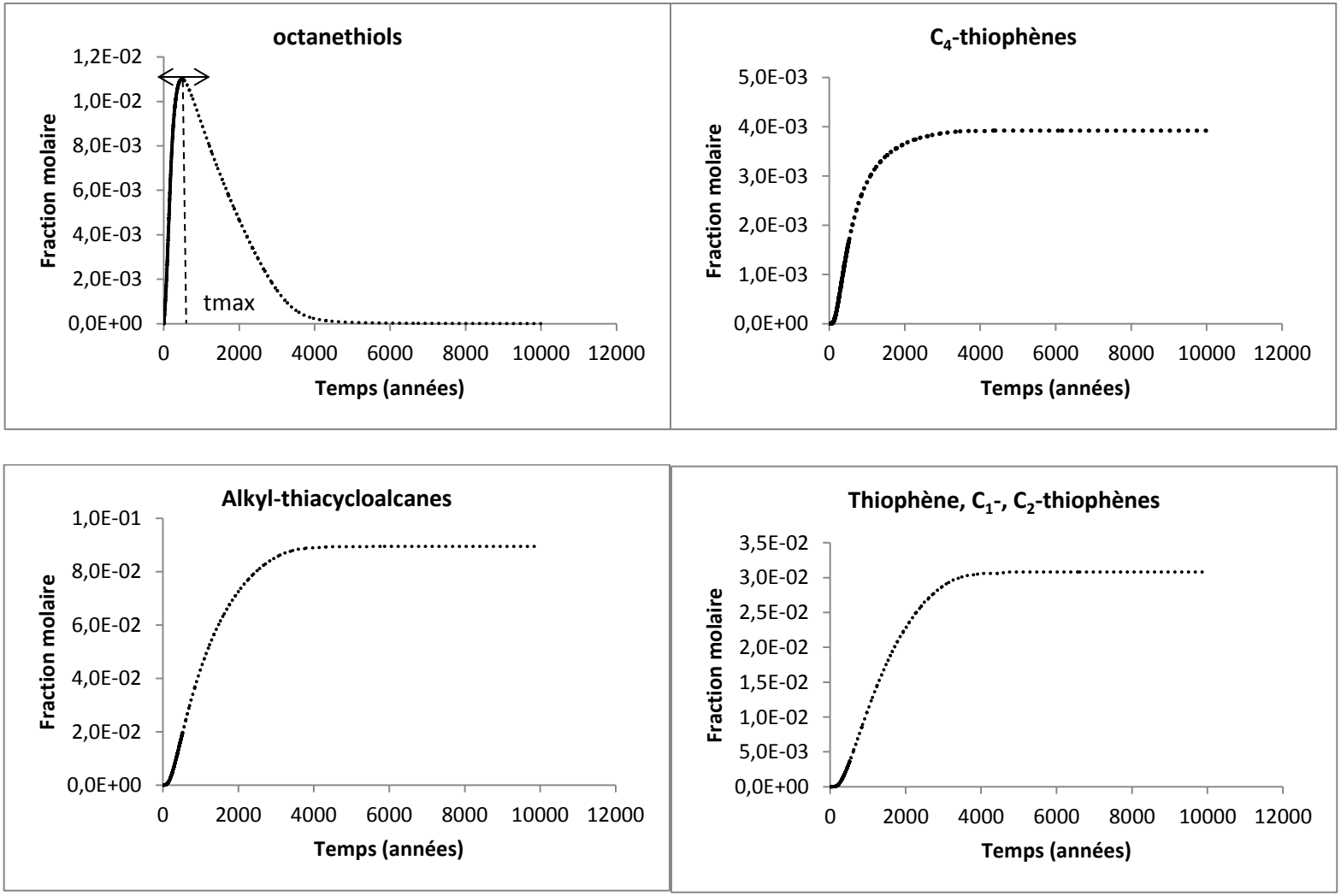


Figure 6.5. Evolution de la fraction molaire des composés soufrés en fonction du temps à 200°C.

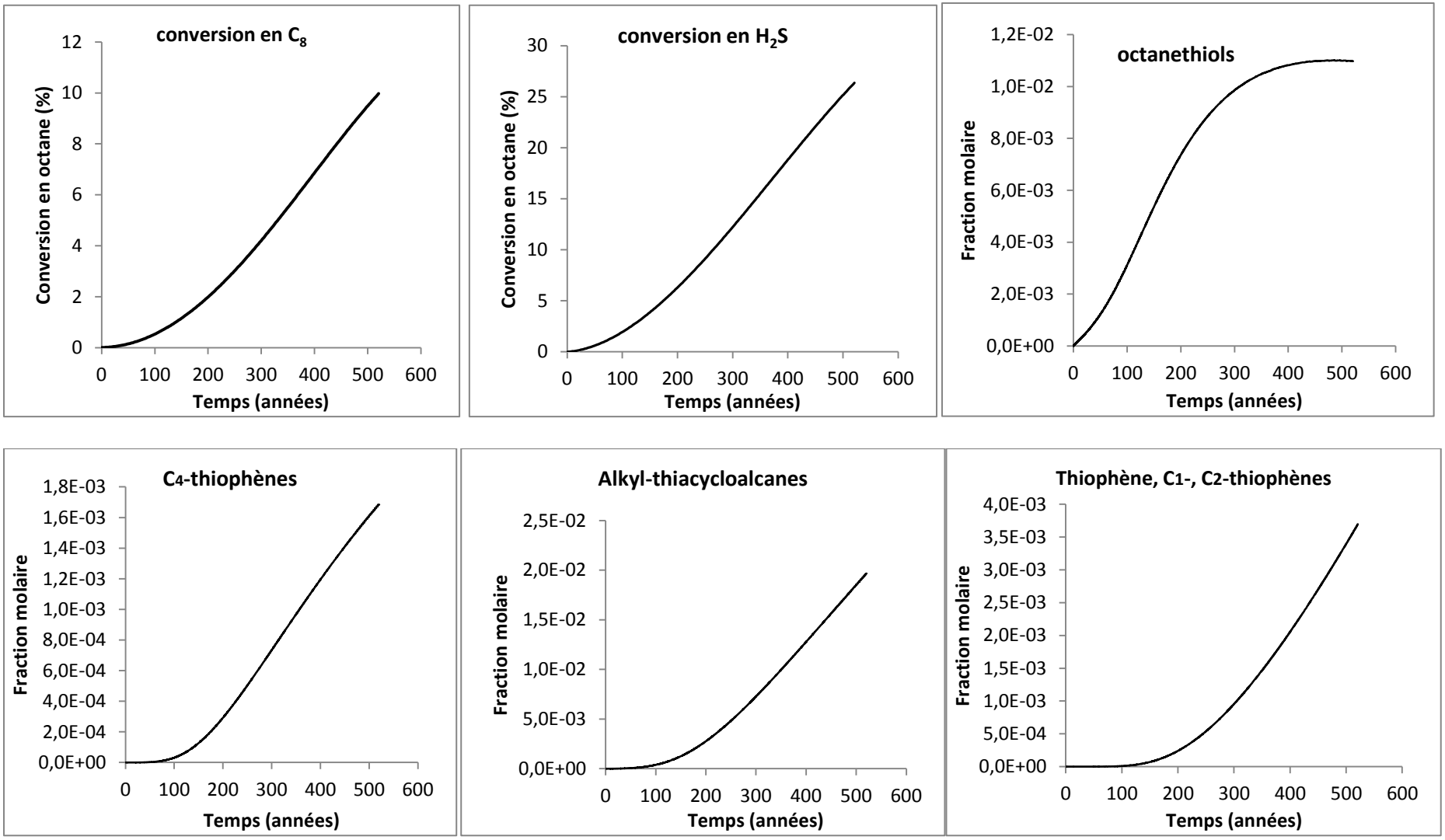


Figure 6.6. Evolution des conversions du C8, H_2S et de la fraction molaire des composés soufrés en fonction du temps à 200°C.

Dans la zone de validation où la consommation du *n*-octane atteint 10%, la conversion de H_2S à 200°C est plus importante (environ 25% après 510 ans). On observe que la concentration en octanethiols, dont la vitesse initiale de formation est non nulle (figure 6.6), passe par un maximum puis diminue (figure 6.5). Par contre, les autres composés comme les thiophènes, les alkyl-thiacycloalcanes s'accumulent au cours du temps (figures 6.5 et 6.6). Pour une durée plus longue, la consommation totale de H_2S et des octanethiols est atteinte en même temps (4000 ans environ), alors que les autres composés soufrés évoluent peu mais toutes leurs réactions ne sont pas écrites dans le mécanisme actuel.

D'autre part, pour les octanethiols, il y a une forte production au début de la réaction grâce à une auto-accélération liée aux amorçages bimoléculaires. Par contre, ce sont des composés relativement instables et ils ont tendance à se convertir en d'autres composés soufrés. Au t_{max} (380 ans environ) correspondant à la valeur maximale de leur fraction molaire, leur vitesse de formation par les ipso-additions et leur vitesse de disparition sont égales. Après t_{max}, la consommation est prédominante et la production des octanethiols diminue.

Il faut remarquer que le passage en des composés tels que les benzothiophènes, n'est pas intégré dans le mécanisme. Aux fortes conversions, il y aurait vraisemblablement formation de benzothiophènes qui sont stables et s'accumuleraient.

6.3. Etude de l'influence de la température sur la réaction

6.3.1. Influence sur le facteur d'inhibition FI

La conversion du C_8 en mélange binaire 80% *n*-octane – 20% H_2S est comparée à celle du C_8 par pyrolyse du *n*-octane pur, en effectuant les simulations à différentes températures comprises entre 150°C et 400°C, et à une conversion en C_8 dans le mélange constante.

La méthodologie est la suivante : on fixe un objectif de conversion du C_8 dans un mélange (5% par exemple), puis on cherche la durée de réaction nécessaire pour atteindre cette conversion. Ensuite, on effectue des simulations du modèle de craquage du C_8 pur pour la même durée de réaction afin de déterminer la conversion du C_8 correspondante. Le problème qui se pose est qu'aux basses températures, cette conversion est très faible. De ce fait, il est difficile d'évaluer celle-ci précisément par simulation à partir de la fraction molaire restante en réactif. La conversion peut alors être évaluée à partir de la formation des n-alcanes moins.

Pour une faible conversion en *n*-octane dans le mélange *n*-octane/H_2S, i.e. 5%, le facteur d'inhibition FI est défini par :

FI = [quantité des n-alcanes moins (C_1 à C_6) dans la pyrolyse du n-octane pur] / [quantité des n-alcanes moins (C_1 à C_6) dans la pyrolyse du mélange n-octane/H_2S]

On peut noter qu'ainsi défini, le FI correspond au facteur d'inhibition du craquage du C_8, alors que le FI défini au chapitre 4 correspondait au facteur d'inhibition de la réaction globale de consommation de C_8.

La figure 6.7 représente le FI, en échelle logarithmique, en fonction de la température. On observe que :

- Le facteur d'inhibition FI commence à une valeur très basse, de l'ordre de 10^{-6} à 150°C, 2.10^{-3} à 200°C, atteint 1 à 320°C puis continue à augmenter pour les températures plus hautes. Donc, H_2S peut jouer les deux rôles, inhibiteur et accélérateur, selon la température.

- Aux températures supérieures à 320°C, H_2S se comporte comme un inhibiteur (FI > 1) qui augmente avec la température (FI = 3 à 400°C), mais son action reste limitée.

- Par contre, le facteur d'inhibition chute très fortement lorsque la température diminue, ce qui montre que l'effet accélérateur de H_2S (FI < 1) est plus efficace à basse température.

- Si l'on trace l'évolution de FI à 10% de conversion (figure 6.8), les FI sont plus faibles qu'à 5%, c'est-à-dire, que H_2S provoque progressivement une accélération de la vitesse de réaction au cours de la conversion du *n*-octane aux basses températures.

Afin de déterminer la cause de cette accélération quand la conversion augmente, nous avons calculé les rapports des vitesses suivants à 200°C, pour trois conversions 5%, 10% et 20% (tableau 6.1) :

- RRD (amorçages bimoléculaires) sur amorçages primaires pour chaque réactif, octane et H_2S,

- ipso-additions sur décompositions des radicaux μC8.

Conversion du *n*-octane (%)	Amorçages bimoléculaires / primaires sur C8	Amorçages bimoléculaires / primaires sur H_2S	Ipso-additions / décompositions des radicaux µC8
5	$5{,}14.10^{-1}$	38	539
10	$6{,}46.10^{-1}$	47,6	460
20	$7{,}58.10^{-1}$	56,2	316

Tableau 6.1. Rapport des vitesses de différents processus en fonction de conversion du n-octane dans la pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 200°C.

On obtient une augmentation des rapports amorçages bimoléculaires/primaires en fonction de la conversion du *n*-octane, ce qui montre l'importance des amorçages bimoléculaires, surtout dans les processus de H_2S. Ceci s'explique par une augmentation de la concentration des composés soufrés et des alcènes qui contiennent une double liaison et qui participent aux processus RRD. Donc ces processus conduisent à une accélération de la conversion du *n*-octane.

D'autre part, à 200°C, les processus d'ipso-addition dans lesquels il y a consommation de H_2S pour former des composés soufrés, sont plus importants que ceux de décomposition des radicaux µC8. Par contre, le rapport des vitesses des deux processus diminue quand la conversion du *n*-octane augmente, mais reste toujours très supérieur à 1.

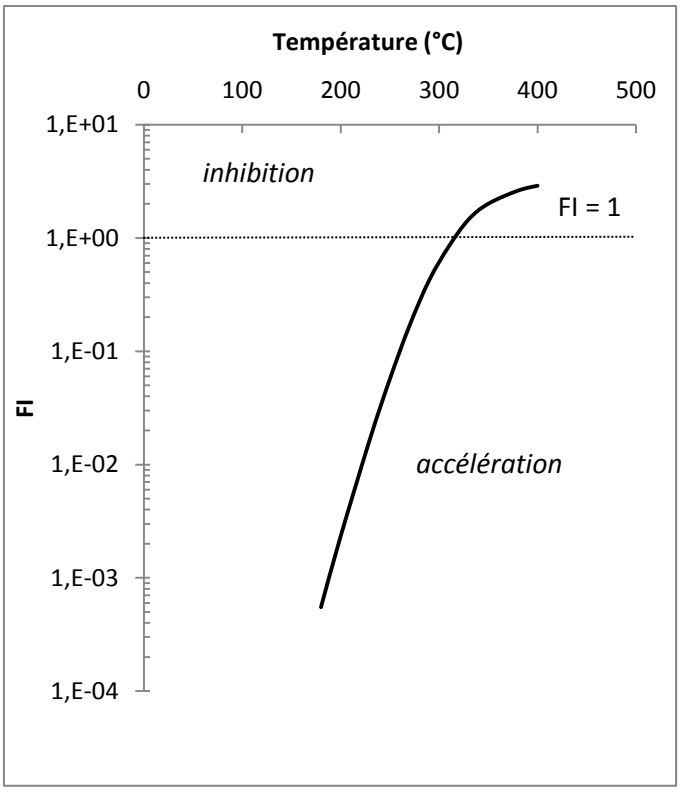


Figure 6.7. Influence de la température sur le facteur d'inhibition (FI) à 5% de conversion du n-octane pour le mélange 80% n-octane / 20% H_2S.

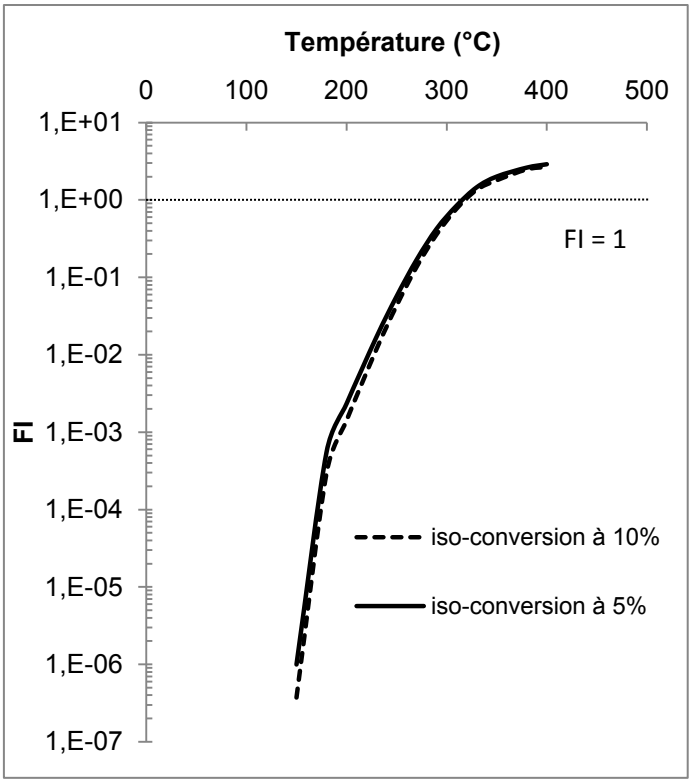


Figure 6.8. Mélange 80% n-octane / 20% H_2S : comparaison de l'influence de la température sur le facteur d'inhibition à 5% et à 10% de conversion du n-octane.

Une autre évaluation concernant les rapports des vitesses dans le mélange binaire octane/H_2S et celles dans le *n*-octane pur en fonction de la température de simulation est donnée par la relation suivante :

$$F_{amorçage}\,(T) = \Sigma\,(\text{vitesses d'amorçage du mélange})/\,\Sigma\,(\text{vitesses d'amorçage de } C_8 \text{ pur})$$

où les vitesses d'amorçage du mélange = la somme des vitesses de tous les amorçages de l'octane et de H_2S.

La figure 6.9 représente les rapports des vitesses, $F_{amorçage}$, à deux conversions en octane dans le mélange, 5% et 10%.

- A une température donnée, les valeurs des rapports à 10% de conversion sont légèrement plus grandes que celles à 5%, ce qui est dû aux amorçages bimoléculaires avec les composés soufrés qui augmentent progressivement.

- Les vitesses dans le mélange binaire sont supérieures à celles dans le *n*-octane pur pour les températures comprises entre 150°C et 400°C. D'autre part, les rapports diminuent quand la température augmente, ce qui indique que H_2S conduit à une accélération aux basses températures, qui diminue à plus haute température.

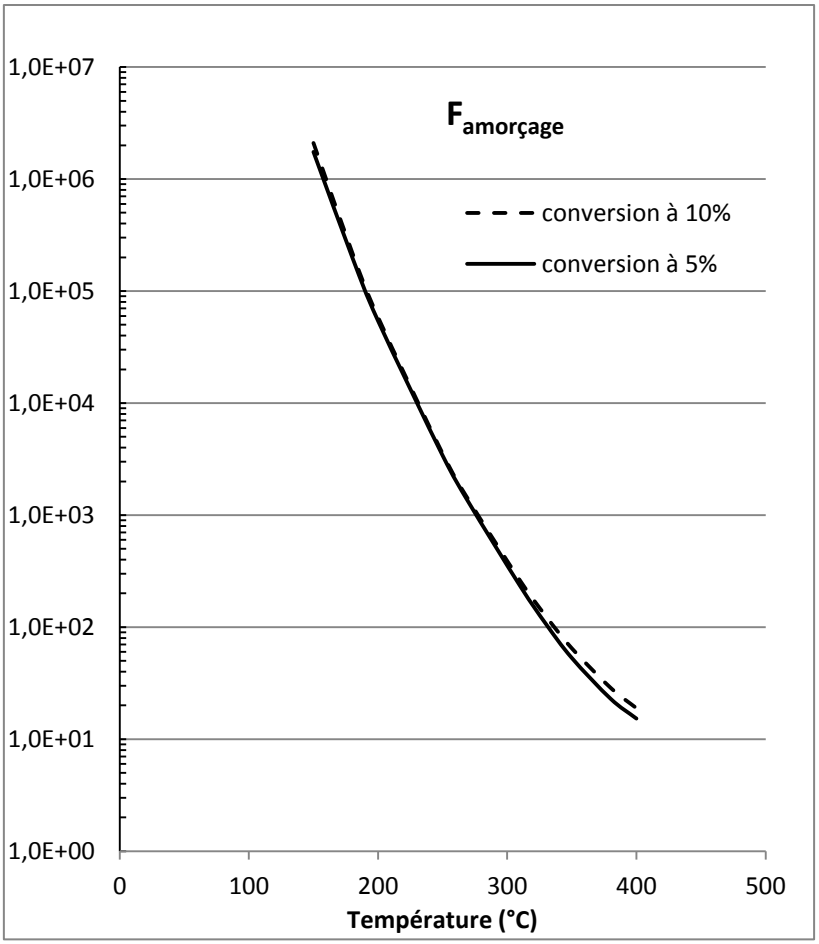


Figure 6.9. Rapports des vitesses d'amorçage, $F_{amorçage}$, dans le mélange octane/H_2S et le n-octane pur calculés à iso-temps pour 5% et 10% de conversion du n-octane du mélange aux différentes températures.

6.3.2. Influence sur la distribution des produits

Dans le mécanisme du mélange *n*-octane/H_2S, les deux processus (2) et (6) sont limitants dans les boucles de propagation (cf. chapitre 4.5.2). La comparaison de ces processus aux différentes températures permet d'estimer l'influence de la température et le rôle de chaque processus dans la distribution des produits de pyrolyse.

La figure 6.10 montre l'évolution du rapport entre les vitesses des processus (2) et (6) en fonction de la température obtenue par simulation à 10% de conversion du *n*-octane.

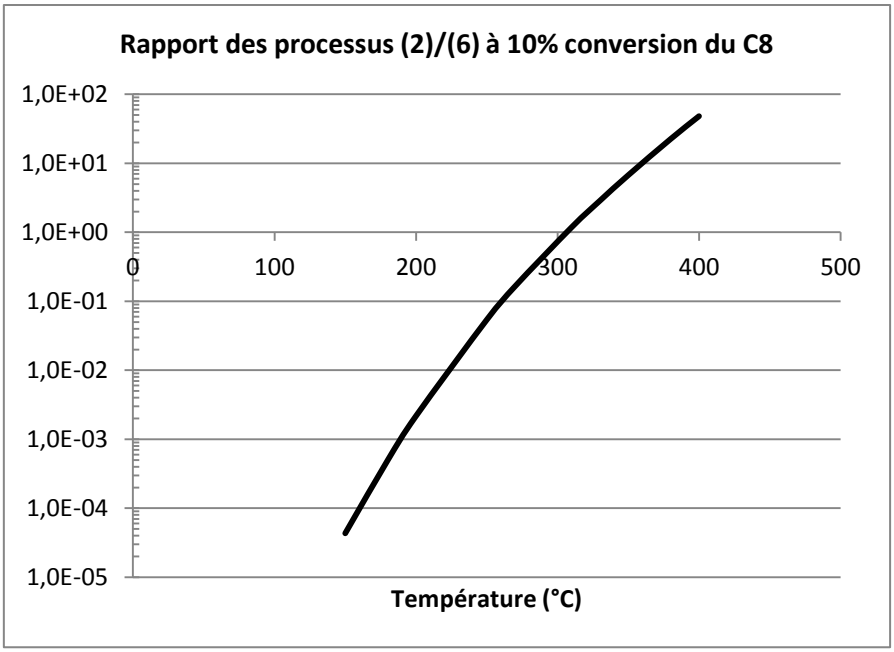


Figure 6.10. Rapport des processus (2) et (6) calculé par simulation du mélange octane/H_2S aux différentes températures pour 10% de la conversion du n-octane.

Ce rapport augmente quand la température augmente. Aux basses températures, le processus (6) est dominant, ce qui conduit à la formation préférentielle de composés soufrés. Aux températures plus élevées, à 310°C, la vitesse du processus (2) qui correspond au processus limitant du craquage du *n*-octane, est plus importante ; les hydrocarbures sont donc formés plus rapidement que les composés soufrés.

Le tableau 6.2 présente les fractions molaires des espèces principales (molécules, radicaux) simulées à 200°C, 700 bar à 10% de conversion en octane. Parmi les molécules, l'hydrogène, les octanethiols, les C_3-thiacyclohexanes et les alcane-moins sont dominants. Sur le tableau 6.3, l'hydrogène représente plus de la moitié de la quantité des molécules formées, puis par ordre d'importance les composés soufrés et les hydrocarbures. Ceci confirme que le processus (6) est dominant aux basses températures. On notera qu'à basse température (200°C), les « alcane-plus » sont négligeables alors qu'ils étaient seulement légèrement inférieurs aux « alcane-moins » à 350°C. A cette température, les hydrocarbures étaient près de 10 fois supérieurs aux composés soufrés, alors qu'à basse température, les hydrocarbures sont plus de trois fois inférieurs (cf. chapitre 4.5.2.3).

Les radicaux C_8H_{17}• et HS• sont les deux porteurs de chaîne dont les teneurs sont importantes, et par ailleurs, les radicaux du type CHS sont aussi abondants.

Molécules			***Radicaux***	
Alcane-moins	$1,24.10^{-2}$		μC_8	$1,34.10^{-15}$
Alcane-plus	$7,03.10^{-5}$		H	$1,98.10^{-21}$
Alcènes (C_2 à C_7)	$1,20.10^{-6}$		μ (C_1-C_6)	$6,82.10^{-18}$
H_2	$7,62.10^{-2}$			
Thiols légers	$1,22.10^{-4}$		HS	$2,11.10^{-15}$
C8thiols	$1,10.10^{-2}$		H_3S	$1,58.10^{-32}$
Thiophènes légers	$4,44.10^{-3}$			
C_4-thiophènes	$1,67.10^{-3}$			
			Radicaux du type CHS	
Thiacyclopentanes légers	$6,69.10^{-3}$		Radicaux $C_8H_{16}SH$	$2,70.10^{-14}$
Thiacyclohexanes légers	$9,57.10^{-10}$		Radicaux alkyl-thiolanes	$1,04.10^{-10}$
C_4-thiacyclopentanes	$1,73.10^{-3}$		Radicaux alkyl-2,3-dihydrothiophènes	$7,26.10^{-15}$
C_3-thiacyclohexanes	$1,78.10^{-2}$		Radicaux alkyl-thiophènes	$6,27.10^{-13}$

Tableau 6.2. Produits (molécules, radicaux) obtenus par réaction du mélange octane/H_2S à 200°C, 700 bar à 10% de conversion en octane.

Molécules	Fraction molaire	Pourcentage molaire
Composés soufrés	$4,34.10^{-2}$	32,87%
Hydrocarbures	$1,24.10^{-2}$	9,42%
H_2	$7,62.10^{-2}$	57,71%
Total	$1,32.10^{-1}$	

Tableau 6.3. Distribution des molécules principales obtenues par réaction du mélange octane/H_2S à 200°C, 700 bar à 10% de conversion en octane.

6.4. Influence du temps sur le FI à 200°C

La figure 6.11 représente l'évolution du FI en fonction du temps à 200°C. Sur la figure la zone de trait plein représente la zone où le mécanisme a été validé par l'expérience ; les pointillés correspondent aux valeurs de FI obtenues par extrapolation du modèle.

On observe que le facteur d'inhibition diminue très vite, qu'il passe par un minimum puis augmente un peu. En effet, l'accélération est due aux RRD avec les alcènes, mais surtout avec les composés soufrés présentant une double liaison. Ces composés sont produits à partir des thiols et disparaissent par formation des alkylthiophènes (aromatisation). Leur concentration augmente en début de pyrolyse tant que la concentration des thiols augmente (c.f. figures 4.2, 4.3 et 4.6), et que l'aromatisation reste peu importante. Lorsque l'aromatisation devient plus importante que la formation de ces composés, la vitesse des RRD diminue, ce qui provoque l'augmentation progressive du FI (qui reste néanmoins très faible).

Ceci montre qu'en présence de H_2S, la formation des produits de craquage (les « n-alcanes moins », C_1 à C_6) est favorisée significativement, H_2S joue le rôle d'accélérateur puissant à basse température.

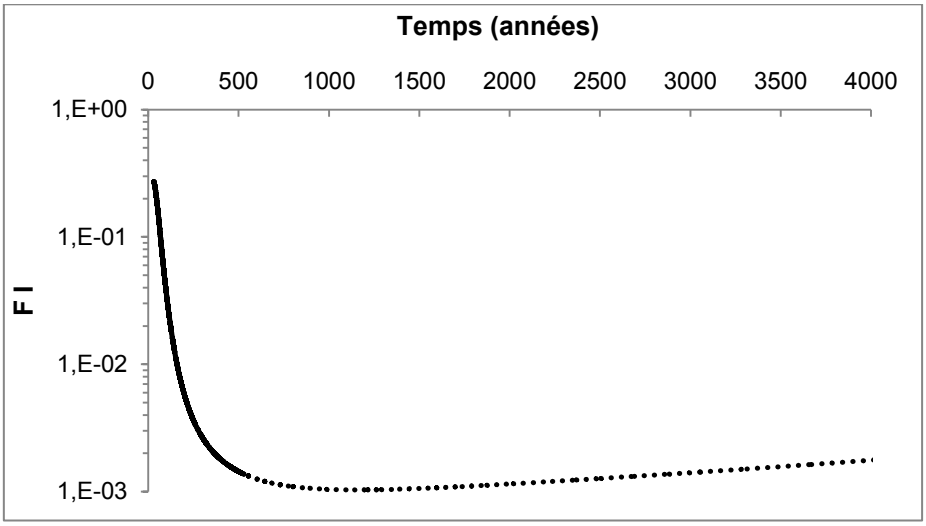


Figure 6.11. Evolution du FI en fonction du temps à 200°C pour le mélange binaire 80% n-octane / 20% H_2S.

6.5. Discussion : influence de H_2S sur la stabilité des hydrocarbures dans les réservoirs

Ce chapitre présente l'évolution de la composition du mélange *n*-octane/H_2S dans les conditions géologiques. L'influence de H_2S sur la stabilité thermique du *n*-octane varie suivant la température du système, elle devient importante surtout aux basses températures. H_2S joue à la fois le rôle d'un accélérateur fort à basse température (<320°C) et celui d'un inhibiteur faible à température plus haute (>320°C).

A basse température, la disparition du *n*-octane est proportionnelle à la quantité initiale de H_2S ; elle augmente vite en présence de H_2S jusqu'à sa consommation complète, puis augmente peu. Si l'on cherche les conséquences de ces résultats dans les bassins sédimentaires où les réactions de craquage des hydrocarbures se produisent à des températures entre 100 et 150°C pour des durées longues (dizaines à centaines de millions d'années), la présence de H_2S peut avoir un impact important sur la stabilité des alcanes. De plus, H_2S est incorporé dans les hydrocarbures pour former des composés soufrés.

Il faut rappeler que les pyrolyses des hydrocarbures (*n*-butylbenzène, *n*-octane) à basse température (250°C), 700 bar pour une courte durée (1 semaine environ) en présence de H_2S conduisent à des produits de réaction, ce qui n'est pas le cas pour le *n*-octane ou le

butylbenzène purs dans ces conditions. De plus, dans les expériences de pyrolyse d'un mélange entre l'huile de Pechelbronn et H_2S, on observe qu'une partie des produits soufrés formés au cours de la réaction - tels que les thiols, les thiolanes, les thiophènes – se transforme progressivement en des composés soufrés plus stables (benzothiophènes, dibenzothiophènes) qui s'accumulent. Dans les conditions de températures géologiques, l'action de H_2S permet de favoriser ces processus, ce qui donne une nouvelle voie de formation des espèces soufrées stables dans les pétroles à partir de H_2S.

Conséquences pour les applications géologiques

Les applications pétrolières des simulations de la réactivité de H_2S en présence d'hydrocarbures sont nombreuses. Elles concernent notamment :

- L'étude de l'évolution géologique des hydrocarbures dans les réservoirs pétroliers des gisements très soufrés.
- La récupération in-situ
- L'injection de H_2S dans les réservoirs déplétés

Ces divers cas font appel à des conditions temps-températures distinctes qui peuvent toutefois être traitées par le modèle cinétique. Ceci permet de proposer quelques pistes de réflexions.

1) *L'évolution géologique des hydrocarbures dans les réservoirs pétroliers des gisements très soufrés*

Comme décrit dans l'introduction de cette thèse, l'origine de H_2S a fait l'objet de nombreux travaux. La source majeure de H_2S est ainsi liée à l'interaction d'hydrocarbures avec les eaux sulfatées dans la réaction de réduction thermochimique des sulfates (TSR). Dans ce même cadre, certains auteurs ont étudié l'incorporation du soufre d'origine minéral dans les hydrocarbures. Mais très peu se sont intéressés à l'interaction directe de H_2S avec les hydrocarbures en réservoir.

Le modèle cinétique développé dans cette thèse permet ainsi de compléter notre compréhension du cycle du soufre en réservoir, notamment en décrivant une voie nouvelle d'incorporation du soufre d'origine minérale vers les hydrocarbures via H_2S. L'incorporation du soufre minéral dans les hydrocarbures par les réactions de TSR concerne la réaction de SO_4^{2-} ou de S^0 (S_8). Ceci sous-entend que les hydrocarbures sont soit en contact avec des eaux sulfatées, soit au contact du soufre minéral. La réaction directe des hydrocarbures avec H_2S en solution dans les hydrocarbures permet une sulfuration au sein des réservoirs en l'absence

d'un contact avec les eaux sulfatées ou les minéraux soufrés, donc en-dehors du lieu où H_2S est généré par TSR.

Dans le cadre de la reconstitution de l'histoire des gisements, il est aussi intéressant de comprendre si H_2S a une incidence sur la composition en hydrocarbures des pétroles. Bien sûr l'incorporation du soufre dans les structures hydrocarbonées pour former des composés organiques soufrés est une première conséquence majeure. Toutefois, les résultats expérimentaux et la modélisation cinétique montrent que H_2S a une action cinétique spécifique sur la décomposition de l'octane. Notamment le facteur d'inhibition diminue avec la température (figure 6.8), ce qui signifie que la présence de H_2S accélère la consommation de l'octane par rapport au craquage de l'octane pur. Cet effet est majeur, puisque à température égale (200°C), pour un mélange 80% octane/20% H_2S, 40% de l'octane est converti en 2800 ans alors qu'il faut 6,7 millions d'années (MA) pour l'octane pur (figure 6.12).

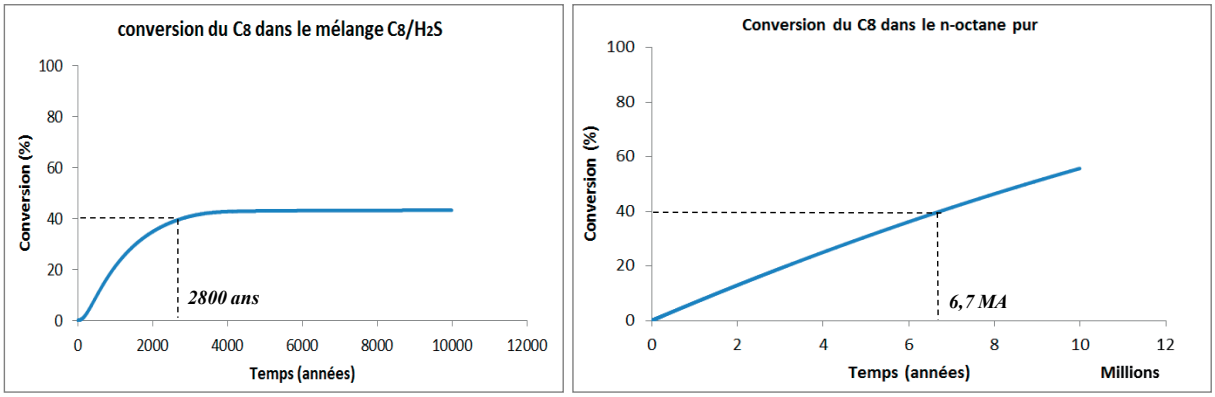


Figure 6.12. Comparaison de la conversion du n-octane obtenue par simulation à 200°C, 700 bar pour le mélange 80%octane/20%H_2S et le n-octane pur.

Cela implique donc qu'un pétrole de gisement riche en H_2S sera thermiquement nettement moins stable que ce même pétrole dans un gisement sans H_2S. Pris au premier abord, ce résultat suggèrerait que la probabilité d'existence des gisements d'hydrocarbures est très faible à l'échelle géologique lorsque H_2S est abondant dans le réservoir… Il s'agit ici de la première construction du modèle et il faudrait des études supplémentaires pour comprendre la signification de ce genre de résultats.

2) La récupération in-situ par procédé thermique (injection vapeur, pyrolyse).

La récupération in-situ d'hydrocarbures en utilisant une méthode thermique (injection vapeur de type SAGD, front de combustion + pyrolyse) s'applique aux pétroles lourds (sables bitumineux ; résidu pétrolier non récupéré par voie conventionnelle). Dans certains cas, ces

derniers sont riches en soufre (Vénézuela, Canada) et vont donc générer H_2S pendant l'exploitation. Un enjeu majeur est de comprendre comment et en quelle quantité H_2S sera généré. Tous les modèles cinétiques actuels qui décrivent la formation de produits de réaction dans ces procédés considèrent que H_2S est un produit final et qu'il ne réagira pas. Or il est clair d'après les résultats exposés ici que H_2S produit par le craquage des composés soufrés réagira avec les hydrocarbures. Il est donc impossible de calculer précisément la quantité effective de H_2S formé pendant la période d'exploitation du champ sans utiliser le modèle cinétique réactionnel, même si les températures expérimentales sont très proches des températures opérationnelles. La quantité de H_2S sera ainsi tributaire de la décomposition des composés soufrés initiaux. Puis H_2S réagira avec les hydrocarbures pour former de nouveaux composés soufrés qui eux-mêmes se décomposeront (régénération de H_2S – Figure 6.13). Par ailleurs, selon la température, H_2S agira comme un accélérateur de craquage des hydrocarbures ou un inhibiteur (le point de changement de régime étant observé à 320°C, c'est-à-dire FI = 1). Ceci pourrait avoir une incidence sur la qualité du fluide formé.

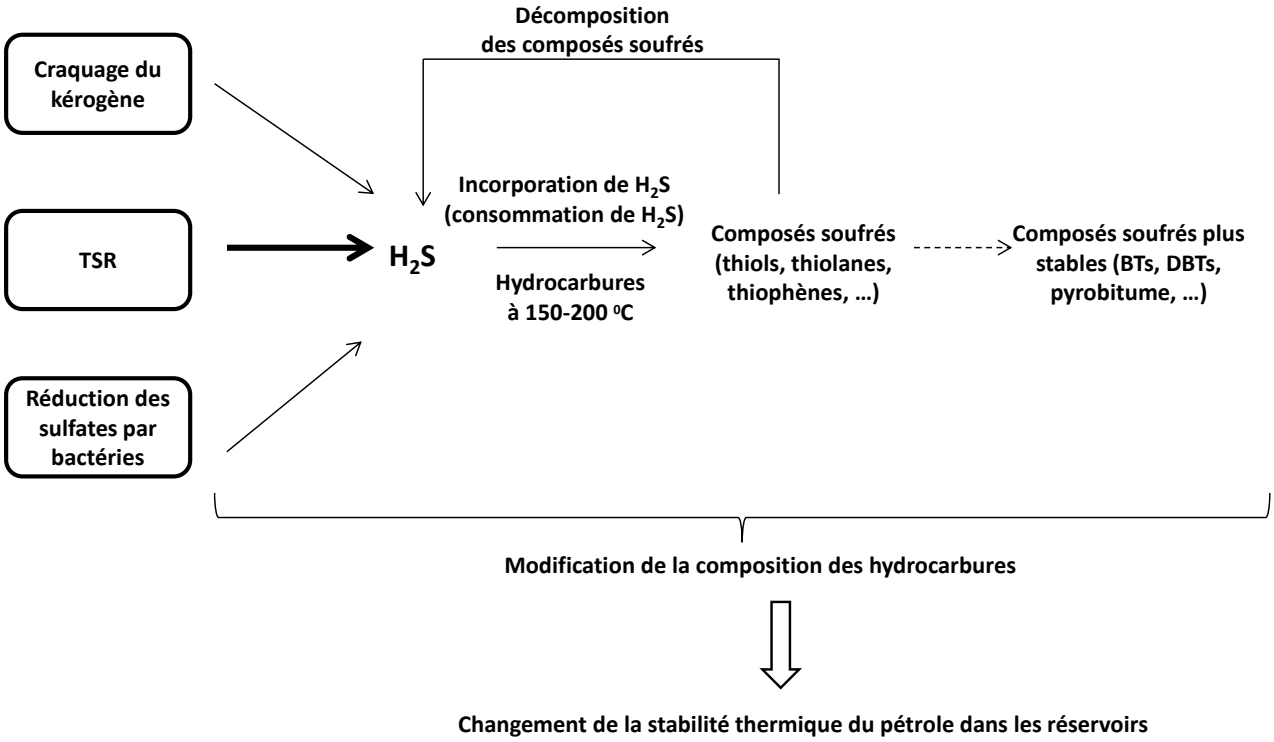


Figure 6.13. Sources majeures et voies d'incorporation de H_2S dans les hydrocarbures en réservoir.

3) L'injection de H_2S dans les réservoirs déplétés

La gestion des gaz acides (CO_2 et H_2S) prévoit le stockage en réservoir pétrolier déplété. Il est bien sûr nécessaire d'évaluer l'impact à long terme de ce stockage sur la qualité des eaux souterraines et de leurs interactions avec les minéraux (acidification), pour simuler

les modifications sur les propriétés du réservoir. La formation de minéraux est une voie de neutralisation définitive de ces gaz (formations de carbonates pour CO_2 par exemple). Dans le cas de réservoirs silico-clastiques la présence de fer conduira à faire réagir H_2S de façon à former des sulfures (la pyrite principalement), (Worden et al., 2003).

Cependant, il faut aussi évaluer le rôle de la présence des hydrocarbures résiduels dans ces systèmes. Lorsque la porosité est saturée en hydrocarbures, la phase aqueuse libre est absente. De plus H_2S est soluble dans le pétrole. La réaction de minéralisation n'étant plus possible, qu'advient-il alors de ce dernier ? Les travaux de cette thèse démontrent que H_2S réagira avec les hydrocarbures pour former des composés organo-soufrés. Tout d'abord les espèces formées appartiennent aux familles des thiols, thiolanes et thiophènes. L'avancement des réactions impliquera ensuite des mécanismes d'aromatisation conduisant à la formation de composés soufrés très stables : benzothiophènes, dibenzothiophènes. Lorsque l'avancement est encore plus fort, ces composés forment du « pyrobitume partiellement soufré » (figure 6.13). Les interactions H_2S - pétrole résiduel conduiront donc à faire disparaitre H_2S et dévoilent une voie réactionnelle fixant définitivement le soufre dans des structures organiques très stables, jusque dans une phase organique immobile (le « pyrobitume »).

Bien que le modèle soit dans sa version première, il permet des calculs de vitesse de consommation de H_2S (figure 6.4). Cette vitesse dépend bien sûr de plusieurs paramètres, d'où la nécessité d'utiliser le modèle cinétique réactionnel. Quelques calculs préliminaires montrent que 100% de H_2S est consommé dans un laps de temps entre 2000 ans (90%octane/10%H_2S) et 10000 ans (60%octane/40%H_2S) pour 200°C 700 bars. Ce genre d'information s'avère utile dans les modèles d'évaluation des conditions de stockage de gaz acides.

Conclusion

La simulation du comportement de l'octane pur et en mélange avec H_2S montre les potentialités du modèle cinétique réactionnel pour aider à comprendre le fonctionnement des systèmes géologiques. L'application directe des résultats expérimentaux aux conditions géologiques n'est pas une approche permettant d'appréhender le comportement des systèmes. Les propriétés cinétiques changent avec la composition et la température. Le modèle a ainsi permis de faire quelques calculs d'extrapolation concernant la vitesse de consommation de l'octane et de H_2S en fonction de paramètres tels que la température, la proportion de H_2S dans le milieu.

Il est remarquable de noter l'effet cinétique de H_2S sur la consommation de l'octane par exemple, H_2S ayant un rôle inhibiteur à T>320°C et un rôle accélérateur aux températures plus basses. A 200°C, l'octane pur est bien plus stable qu'en présence de H_2S. La vitesse de consommation de H_2S est rapide à cette température et très dépendante de la proportion initiale de H_2S dans le mélange.

Le modèle peut être utilisé dans divers cadres géologiques (histoire géologique des gisements, récupération assistée, stockage de gaz acides) et des résultats de calculs très préliminaires ont démontré ses potentialités : stabilité thermique des hydrocarbures en réservoir, estimation du degré de sulfuration ; estimation du bilan de masse en H_2S en cours de récupération assistée ; identification d'une voie réactionnelle de fixation du soufre, estimation de la vitesse d'incorporation de H_2S en réservoir déplété.

Conclusions et perspectives

Rappel des objectifs

Les objectifs de cette thèse étaient de combiner expérimentation et modélisation afin de construire les bases d'un modèle cinétique capable d'appréhender les interactions entre H_2S et les hydrocarbures dans les réservoirs pétroliers.

Ainsi, afin de mettre en évidence la réactivité et l'influence de H_2S lors de la pyrolyse d'hydrocarbures dans les conditions de laboratoire, des mélanges *n*-octane/H_2S, alkylbenzènes/H_2S, et huile non soufrée/H_2S ont été étudiés. Après analyse qualitative et quantitative des produits obtenus, les résultats expérimentaux ont été utilisés pour construire et valider un modèle mécanistique détaillé de pyrolyse sous haute pression du mélange octane/H_2S. L'extrapolation aux températures géologiques de ce modèle apporte de nouveaux éléments sur l'évolution du pétrole et la formation des composés soufrés dans les réservoirs en présence de H_2S.

Synthèse des résultats

La technique de pyrolyse en milieu confiné a été utilisée pour étudier les réactions des mélanges hydrocarbures/H_2S sous 700 bar, à des températures comprises entre 250°C et 350°C durant 3 à 40 jours. Les produits de réaction ont été identifiés par GC-MS et leur quantification a été réalisée en deux étapes : les hydrocarbures légers (C_1 à C_7) ont été dosés par thermodésorption GC-TCD. Les composés lourds tels que les hydrocarbures dont la masse molaire est supérieure à celle de l'octane, les thiols (à partir de l'hexanethiol) et les thiophènes ont été quantifiés par GC-FID-FPD.

Trois types de mélanges ont été principalement étudiés : huile non soufrée/H_2S, *n*-octane/H_2S, et alkylbenzènes (du toluène au butylbenzène)/H_2S.

Les pyrolyses d'une huile non soufrée en présence de H_2S ont permis de mettre en évidence une nouvelle voie de formation des composés organiques soufrés dans les pétroles. Les résultats expérimentaux obtenus à 330°C et 350°C durant 7 à 40 jours, conduisent à une distribution de composés soufrés similaire à celle observée dans les huiles naturelles soufrées, à savoir des thiophènes, BT, alkyl-BTs, DBT et alkyl-DBTs. L'évolution des composés soufrés en fonction de la température et de la durée de pyrolyse concorde avec celle observée dans les réservoirs en fonction de la maturité thermique des huiles. Ces premiers résultats ont

conduit à définir les composés modèles à pyrolyser en présence de H_2S afin d'identifier clairement des voies réactionnelles.

L'octane a été choisi comme composé modèle de la famille des alcanes dans les pétroles. En effet, des travaux antérieurs (*Dominé, 1989, 1991 ; Bounaceur, 2001 ; Bounaceur et al., 2002b ; Lannuzel, 2007 ; Lannuzel et al., 2010b*) avaient conduit à la construction d'un modèle cinétique décrivant le craquage de l'octane pur. Le mélange octane/H_2S a été pyrolysé de 310°C à 350°C pour des durées de 3 à 13 jours sous 700 bar. Dans ces conditions, le système octane/H_2S est à l'état supercritique. Les produits principaux sont les n-alcanes et les composés soufrés de type thiophènes, thiols et thiacycloalcanes, et les alcènes constituent des produits mineurs. Après quantification des produits, le mécanisme radicalaire détaillé correspondant a été construit. Il comporte le mécanisme de craquage de l'octane pur, celui de H_2S pur et les réactions croisées entre l'octane et H_2S. Les voies de formation des composés soufrés jouent un rôle important dans ce mécanisme ; elles sont essentiellement constituées de l'ipso-addition, la cyclisation et des réactions RHT. L'ensemble du mécanisme comprend 3227 processus. Les résultats des simulations effectuées à l'aide du logiciel CHEMKIN II, sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues à 330°C et 350°C. L'analyse cinétique du mécanisme a permis de montrer que la pyrolyse se déroule en chaîne longue et que H_2S a un léger effet inhibiteur sur la consommation du *n*-octane à 330°C et 350°C. Cet effet inhibiteur résulte de la concurrence de deux effets contraires : un effet accélérateur qui résulte de nouveaux amorçages dus à la présence de H_2S (amorçages bimoléculaires entre H_2S et des composés insaturés – alcènes et composés soufrés) et d'une nouvelle boucle de consommation de l'octane (formation des composés soufrés par ipso-additions) ; et un effet inhibiteur de type µH-YH par formation de radicaux stabilisés et des processus de terminaison associés. Aux températures de laboratoire, l'effet inhibiteur l'emporte légèrement.

Il faut noter que la construction du mécanisme de pyrolyse du mélange octane/H_2S s'est aussi appuyée sur des résultats expérimentaux de pyrolyse des mélanges octane/thiols et octane/H_2S/1-hexène, qui ont confirmé les effets accélérateurs des thiols et des alcènes sur la consommation de l'octane, respectivement par rupture de la liaison faible R-SH dans les thiols et par amorçage bimoléculaire entre les alcènes et H_2S.

Les simulations du mécanisme de pyrolyse du mélange octane/H_2S dans les conditions de température et de pression des réservoirs (150-200°C, 700 bar) montrent qu'aux basses températures, H_2S est un accélérateur très efficace de la consommation du *n*-octane : 1) en accélérant le craquage de l'octane et 2) en consommant l'octane par la deuxième boucle de

réaction qui forme les composés soufrés. En effet, le facteur d'inhibition (FI), qui compare la quantité des *n*-alcanes moins (C_1 à C_6) obtenue par la pyrolyse du *n*-octane pur avec celle du mélange *n*-octane/H_2S, diminue rapidement quand la température diminue. Aux températures inférieures à 320°C environ, le FI est inférieur à 1, et H_2S agit comme un accélérateur d'autant plus puissant que la température est basse. Un tel comportement n'aurait pas pu être soupçonné sur la base des résultats expérimentaux par leur simple extrapolation. Une fois encore, il apparaît clairement que seul un mécanisme détaillé fiable permette d'envisager une extrapolation aux températures géologiques.

Enfin, il faut rappeler que des études expérimentales exploratoires de la pyrolyse entre un alkylbenzène et H_2S ont été réalisées à 350°C, et qu'elles mettent en évidence une voie de formation des BT (à l'exception du toluène). La distribution des produits soufrés, en particulier les thiols aromatiques et les benzothiophènes, dépend de la longueur de la chaîne alkyle. La rupture de la liaison relativement fragile $(C\text{-}C)_\beta$ par rapport au cycle benzénique (sauf dans le cas du toluène) et la réaction rétroène pour la chaîne alkyle $n_C \geq 3$ facilitent le craquage des alkylbenzènes, ce qui explique que le propylbenzène et le butylbenzène sont les plus réactifs.

Pour conclure, bien qu'aucun des composés modèles pyrolysés avec H_2S n'a conduit à la formation de dibenzothiophènes, ces derniers ont été formés lors de la co-pyrolyse avec le pétrole. Selon toute vraisemblance, ils seraient également formés à partir d'alcanes ou d'alkylbenzènes en présence de H_2S pour des durées réactionnelles longues voire très longues. L'incorporation du soufre via les alcanes et les aromatiques conduit donc à des composés soufrés thermiquement très stables dans les gisements.

Perspectives

Les compléments et les perspectives ouvertes par cette thèse sont nombreux. Les paragraphes suivants en détaillent les principaux.

Le mécanisme de pyrolyse du mélange octane/H_2S construit durant ce travail de thèse, n'a pas encore pu être confronté à des résultats expérimentaux concernant H_2 (produit important, mais également gaz vecteur dans nos analyses) et les thiols légers (perdus lors de l'ouverture des capsules). De telles données conforteraient les voies réactionnelles décrites et les paramètres cinétiques associés. L'étape suivante serait d'acquérir des données expérimentales pour des degrés d'avancement plus importants, afin de compléter, si nécessaire, le mécanisme existant. Il manque, vraisemblablement, des voies de régénération

de H_2S à partir des thiols et des thiacycloalcanes (amorçages monomoléculaires, décomposition par β-scission etc.), et des voies de contraction des cycles de 6 atomes (dont un de soufre) qui conduiraient ensuite à des alkylthiophènes. De façon générale, il conviendrait de compléter les voies réactionnelles relatives aux thiols et aux thiacycloalcanes, en se basant sur des résultats de pyrolyse de ces composés purs, avant de procéder à des mélanges.

Il faudrait aussi tester expérimentalement la formation des benzothiophènes et des dibenzothiophènes par pyrolyse de mélanges alcane/H_2S sur de longues voire très longues durées, et ajouter au mécanisme les voies réactionnelles correspondantes, le cas échéant. Ces voies n'ont pas été envisagées dans le mécanisme actuel car celui-ci n'a été validé que sur des résultats obtenus à faible avancement.

Des études expérimentales exploratoires de pyrolyse de mélanges alkylbenzène/H_2S ont été effectuées durant cette thèse. Il serait intéressant de les compléter en dosant l'ensemble des produits, et en travaillant à des degrés d'avancement plus importants pour mettre en évidence la formation éventuelle de dibenzothiophènes, alors que celle de benzothiophènes est avérée, et de construire les mécanismes réactionnels correspondants.

Alors que les études précédentes (*Bounaceur et al., 2002a ; Burklé-Vitzthum et al., 2003, 2004 ; Lannuzel et al., 2010b*) ont montré que la stabilité des alcanes est accrue en présence d'alkylbenzènes à chaîne courte comme longue, l'extrapolation des résultats de cette étude montre que la consommation des alcanes est accélérée en présence de H_2S aux températures de gisement. Il serait donc intéressant d'étudier l'action conjointe des alkylbenzènes et de H_2S sur les alcanes, par le biais d'un mélange ternaire, afin de déterminer quel effet cinétique l'emporte et en quelle proportion. Il faut noter qu'une fois le mécanisme de pyrolyse du mélange alkylbenzène/H_2S construit, le mécanisme du mélange ternaire sera *de facto* construit également, par réunion des mécanismes des trois mélanges binaires.

En complément, on pourrait aussi étudier d'autres composés soufrés tels que les sulfures et les disulfures qui peuvent aussi être présents dans les pétroles, quoiqu'en faible teneur, en raison, vraisemblablement des liaisons labiles qu'ils comportent.

D'autre part, lors des pyrolyses de longue durée d'une huile en présence de H_2S, il y eu apparition de particules solides noires de type pyrobitumes, dont il serait intéressant de réaliser une analyse élémentaire pour étudier le taux d'incorporation du soufre selon la durée et la température de pyrolyse, et dégager éventuellement un mécanisme global de formation. Le rôle des asphaltènes dans ce processus est aussi à clarifier.

Enfin, pour mieux appréhender les transformations des composés dans les réservoirs où il y a une interaction gaz/huile/eau, il serait intéressant d'effectuer la pyrolyse d'hydrocarbures ou d'une huile avec H_2S en ajoutant de l'eau. Une comparaison avec les résultats avec ceux obtenus pour des pyrolyses sans eau permettrait de mettre en évidence le rôle éventuel de l'eau dans la formation des composés soufrés.

Perspectives pour les applications géologiques.

Les premières extrapolations aux conditions géologiques du modèle cinétique ont permis de montrer les applications potentielles. Elles concernent autant l'étude des gisements que les aspects de récupération assistée ou le stockage géologique des gaz acides. Les taux de conversion de l'octane et de H_2S, les temps de réaction, la nature des composés formés ont ainsi pu être évalués. Ce modèle cinétique peut donc aider à comprendre la nature et la composition des fluides hydrocarbonés sur une large gamme de couples temps-température (150-350°C).

Toutefois chaque situation géologique a ses particularités propres en termes de composition initiale des fluides, d'échelles de temps et de température, d'objectifs d'étude. Il serait donc utile d'évaluer de façon plus complète les besoins de chaque cas d'étude, d'améliorer le modèle de réaction, de le coupler avec les autres modèles cinétiques déjà disponibles pour conduire à des modélisations plus réalistes dans leurs applications. Par exemple, l'accélération de la décomposition de l'octane en présence de H_2S est extrêmement rapide à T<200°C comparée à l'octane pur alors que nos travaux antérieurs démontraient une stabilisation des pétroles par les hydrocarbures aromatiques. Quelles sont les conséquences de la composition des pétroles sur la « compétition » entre l'inducteur et les inhibiteurs sur la stabilité des pétroles ? Dans le cas de la récupération assistée d'huiles lourdes, la prédiction des quantités de H_2S formés est un objectif important. Pour atteindre cet objectif il faut non seulement modéliser la formation de H_2S mais aussi intégrer la décomposition des composés soufrés néoformés qui régénère H_2S en partie. Les asphaltènes et résines forment une part importante des huiles lourdes. Il faut donc prendre en compte l'incorporation du soufre dans ces phases. Dans le cas du stockage des gaz acides, il faut préciser les voies de fixation du soufre dans les hydrocarbures aromatiques et dans le pyrobitume. Comment considérer ces voies réactionnelles par rapport aux interactions eau-roches-H_2S ? L'eau existe aussi en solution dans les hydrocarbures : il sera donc nécessaire de tenir compte de sa présence dans les interactions H_2S-hydrocarbures.

Liste des publications et des communications

Publications

- Article soumis au journal « Geochimica et Cosmochimica Acta » (Facteur d'impact 4,259) (24 Juillet 2012): « **New insights into the origin of sulphur compounds in petroleum: influence of H_2S on oil pyrolysis** ».

- Article soumis au «Journal of Analytical and Applied Pyrolysis» (Facteur d'impact 2,487) (21 June 2012): « **Thermal reactions between alkanes and H_2S or thiols at high pressure** ».

- Article présenté au séminaire Janvier 2009 de l'école Doctorale RP2E sous le sujet : « **Rôle des hydrocarbures soufrés dans la stabilité thermique des pétroles et la genèse de H_2S en gisement** ».

Communications

- 2012 : Poster au congrès « Pyrolysis 2012 » au 21-25 Mai 2012, Linz, Autriche :

  « High pressure pyrolysis of alkylbenzenes in the presence of H_2S. Significance to the composition of oils in reservoirs »

  « Comparison of the reactivity of H_2S and thiols on the thermal cracking of *n*-octane ».

- 2011 : Poster au l'IMOG, 18-23 Septembre, 2011, Interlaken, Suisse

  « High pressure pyrolysis of hydrocarbons in the presence of H_2S. Significance to the composition of oils in reservoirs ».

- 2010 : Oral au RST (Réunion des Sciences de la Terre) à Bordeaux au 25-29 Octobre 2010 : « Etude expérimentale et modélisation des interactions entre H_2S et les hydrocarbures. Conséquences sur la composition des fluides organiques en réservoir ».

  Poster aux Ateliers Scientifiques de l'ICEEL (19 Mai) : « Rôle des hydrocarbures soufrés dans la stabilité thermique des pétroles et la genèse de H_2S en gisement ».

- 2009 : Poster au séminaire Janvier 2009 de l'école Doctorale RP2E : « Rôle des hydrocarbures soufrés dans la stabilité thermique des pétroles et la genèse de H_2S en gisement ».

Bibliographie

Adesina, A. A., Meeyoo, V., and Foulds, G., 1995. Thermolysis of hydrogen sulphide in an open tubular reactor. *International journal of hydrogen energy* **20**, 777-783.

Aezola, S. and Genesca, J., 2005. The effect of H2S concentration on the corrosion behavior of API 5L X-70 steel. *J. Solid State Electrochem.* **8**, 197–200.

Aizenshtat, Z. and Amrani, A., 2004a. Significance of $\delta^{34}S$ and evaluation of its imprint on sedimentary organic matter: I. The role of reduced sulfur species in the diagenetic stage: A conceptual review. In: Ronald J. Hill et al., Eds.), *The Geochemical Society Special Publications*. Elsevier.

Aizenshtat, Z. and Amrani, A., 2004b. Significance of $\delta^{34}S$ and evaluation of its imprint on sedimentary sulfur rich organic matter II: Thermal changes of kerogens type II-S catagenetic stage controlled mechanisms. A study and conceptual overview. In: Ronald J. Hill, et al., Eds.), *The Geochemical Society Special Publications*. Elsevier.

Aizenshtat, Z., Krein Eitan, B., Vairavamurthy Murthy, A., and Goldstein Ted, P., 1995. Role of Sulfur in the Transformations of Sedimentary Organic Matter: A Mechanistic Overview, *Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur*. American Chemical Society.

Al Darouich, T., Behar, F., and Largeau, C., 2006. Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – experimental study and compositional modelling of molecular classes. *Organic Geochemistry* **37**, 1130-1154.

Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., and Budzinski, H., 2005. Separation and characterisation of the C_{15}- aromatic fraction of Safaniya crude oil. *Oil and Gas Science and Technology* **60**, 681–695.

Amrani, A., Deev, A., Sessions, A. L., Tang, Y. C., Adkins, J. F., Hill, R. J., Moldowan, J. M., and Wei, Z. B., 2012. The sulfur-isotopic compositions of benzothiophenes and dibenzothiophenes as a proxy for thermochemical sulfate reduction. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **84**, 152-164.

Amrani, A., Ma, Q. S., Ahmad, W. S., Aizenshtat, Z., and Tang, Y. C., 2008a. Sulfur isotope fractionation during incorporation of sulfur nucleophiles into organic compounds. *Chemical Communications*, 1356-1358.

Amrani, A., Said-Ahamed, W., and Aizenshtat, Z., 2005. The $\delta^{34}S$ values of the early-cleaved sulfur upon low temperature pyrolysis of a synthetic polysulfide cross-linked polymer. *Organic Geochemistry* **36**, 971-974.

Amrani, A., Said-Ahamed, W., Lewan, M. D., and Aizenshtat, Z., 2006. Experiments on $\delta^{34}S$ mixing between organic and inorganic sulfur species during thermal maturation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**, 5146-5161.

Amrani, A., Zhang, T., Ma, Q., Ellis, G. S., and Tang, Y., 2008b. The role of labile sulfur compounds in thermochemical sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 2960-2972.

Babadagli, T., 2003. Evaluation of EOR methods for heavy-oil recovery in naturally fractured reservoirs. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **37**, 25-37.

Babadagli, T. and Al-Bemani, A., 2007. Investigations on matrix recovery during steam injection into heavy-oil containing carbonate rocks. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **58**, 259-274.

Bachu, S. and Watson, T. L., 2009. Review of failures for wells used for CO_2 and acid gas injection in Alberta, Canada. *Energy Procedia* **1**, 3531-3537.

Bailey, A. M., Sherrill, J. F., Blackson, J. H., and Kosters, E. C., 1990. Sulfur and Pyrite in Precursors for Coal and Associated Rocks: A reconnaissance study of three modern sites. *American Chemical Society*, 186-203.

Baskin, D. K. and Peters, K. E., 1992. Early generation characteristics of a sulphur-rich Monterey kerogen. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **76**, 1-13.

Baykara, S. Z., Figen, E. H., Kale, A., and Nejat Veziroglu, T., 2007. Hydrogen from hydrogen sulphide in Black Sea. *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 1246-1250.

Behar, F., Lorant, F., Budzinski, H., and Desavis, E., 2002. Thermal stability of alkylaromatics in natural systems: Kinetics of thermal decomposition of dodecylbenzene. *Energy and Fuels* **16,** 131-141.

Behar, F. and Vandenbroucke, M., 1996. Experimental determination of rate constants of the n-C_{25} thermal cracking at 120, 140, and 800 bar: Implication for high-pressure/high-temperature prospects. *Energy Fuels* **10**, 932-940.

Benson, S. W., 1976. Methods for the estimation of thermochemical date and rate parameters. *John WILEY & Sons, New York*.

Berner, R. A., 1984. Sedimentary pyrite formation: An update. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 605-615.

Binoist, M., Labegorre, B., Monnet, F., Clark, P. D., Dowling, N. I., Huang, M., Archambault, D., Plasari, E., and Marquaire, P.-M., 2003. Kinetic Study of the Pyrolysis of H_2S. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**, 3943-3951.

Bloch-Michel, V., 1995. KINGAS : Logiciel d'estimation de paramètres de processus élémentaires en phase gazeuse. Nancy.

Bounaceur, R., 2001. Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements. Mémoire de thèse. Nancy, INPL.

Bounaceur, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., Domine, F., Brevart, O., Dessort, D., and Pradier, B., 2002a. Inhibiting Effect of Tetralin on the Pyrolytic Decomposition of Hexadecane. Comparison with Toluene. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**, 4689-4701.

Bounaceur, R., Warth, V., Marquaire, P.-M., Scacchi, G., Dominé, F., Dessort, D., Pradier, B., and Brevart, O., 2002b. Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **64**, 103-122.

Brightman, E., Ivey, D. G., Brett, D. J. L., and Brandon, N. P., 2011. The effect of current density on H_2S-poisoning of nickel-based solid oxide fuel cell anodes. *Journal of Power Sources* **196**, 7182-7187.

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., Bounaceur, R., Marquaire, P.-M., Montel, F., and Fusetti, L., 2011. Thermal evolution of n- and iso-alkanes in oils. Part 1: Pyrolysis model for a mixture of 78 alkanes (C_1–C_{32}) including 13,206 free radical reactions. *Organic Geochemistry* **42**, 439-450.

Burklé-Vitzthum, V., Michels, R., Bounaceur, R., Marquaire, P.-M., and Scacchi, G., 2005. Experimental Study and Modeling of the Role of Hydronaphthalenics on the Thermal Stability of Hydrocarbons under Laboratory and Geological Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **44**, 8972-8987.

Burklé-Vitzthum, V., Michels, R., Scacchi, G., and Marquaire, P.-M., 2003. Mechanistic Modeling of the Thermal Cracking of Decylbenzene. Application to the Prediction of Its Thermal Stability at Geological Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **42**, 5791-5808.

Burklé-Vitzthum, V., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., Dessort, D., Pradier, B., and Brevart, O., 2004. Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions. *Organic Geochemistry* **35**, 3-31.

Cai, C., Hu, W., and Worden, R. H., 2001. Thermochemical sulphate reduction in Cambro–Ordovician carbonates in Central Tarim. *Marine and Petroleum Geology* **18**, 729-741.

Cai, C., Li, K., Zhu, Y., Xiang, L., Jiang, L., Tenger, Cai, X., and Cai, L., 2010. TSR origin of sulfur in Permian and Triassic reservoir bitumen, East Sichuan Basin, China. *Organic Geochemistry* **41**, 871-878.

Cai, C., Worden, R. H., Bottrell, S. H., Wang, L., and Yang, C., 2003. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. *Chemical Geology* **202**, 39-57.

Cai, C., Worden, R. H., Wolff, G. A., Bottrell, S., Wang, D., and Li, X., 2005. Origin of sulfur rich oils and H2S in Tertiary lacustrine sections of the Jinxian Sag, Bohai Bay Basin, China. *Applied Geochemistry* **20**, 1427-1444.

Cai, C., Xie, Z., Worden, R. H., Hu, G., Wang, L., and He, H., 2004. Methane-dominated thermochemical sulphate reduction in the Triassic Feixianguan Formation East Sichuan Basin, China: towards prediction of fatal H2S concentrations. *Marine and Petroleum Geology* **21**, 1265-1279.

Cai, C., Zhang, C., Cai, L., Wu, G., Jiang, L., Xu, Z., Li, K., Ma, A., and Chen, L., 2009. Origins of Palaeozoic oils in the Tarim Basin: Evidence from sulfur isotopes and biomarkers. *Chemical Geology* **268**, 197-210.

Casagrande, D. J. and Ng, L., 1979. Incorporation of elemental sulphur in coal as organic sulphur. *Nature* **282**, 598-599.

Cerru, F. G., Kronenburg, A., and Lindstedt, R. P., 2006. Systematically reduced chemical mechanisms for sulfur oxidation and pyrolysis. *Combustion and Flame* **146**, 437-455.

Chakhmakhchev, A., Suzuki, M., and Takayama, K., 1997. Distribution of alkylated dibenzothiophenes in petroleum as a tool for maturity assessments. *Organic Geochemistry* **26**, 483-489.

Chakhmakhchev, A. and Suzuki, N., 1995a. Aromatic sulfur compounds as maturity indicators for petroleums from the Buzuluk depression, Russia. *Organic Geochemistry* **23**, 617-625.

Chakhmakhchev, A. and Suzuki, N., 1995b. Saturate biomarkers and aromatic sulfur compounds in oils and condensates from different source rock lithologies of Kazakhstan, Japan and Russia. *Organic Geochemistry* **23**, 289-299.

Chen, Q. and Froment, G. F., 1991a. Thermal cracking of substituted aromatic hydrocarbons. I. Kinetic study of the thermal cracking of i-propylbenzene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **21**, 27-50.

Chen, Q. and Froment, G. F., 1991b. Thermal cracking of substituted aromatic hydrocarbons. II. Kinetic study of the thermal cracking of n-propylbenzene and ethylbenzene. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **21**, 51-77.

Cheng, X. L., Ma, H. Y., Chen, S., Chen, X., and Yao, Z., 2000. Corrosion of nickel in acid solutions with hydrogen sulphide. *Corrosion Science* **42**, 299–311.

Cheng, X. L., Ma, H. Y., Chen, X., Niu, L., Lei, S., Yu, R., and Yao, Z., 1999. Electrochemical behaviour of chromium in acid solutions with H2S. *Corrosion Science* **41**, 773–788.

Connan, J. and Lacrampe-Couloume, G., 1993. The origin of the Lacq Superieur heavy oil accumulation and the giant Lacq Inferieur gas field (Aquitaine Basin, France). . *Applied Petroleum Geochemistry (Editions Technip, Paris)*, 467-487.

Cross, M. M., Manning, D. A. C., Bottrell, S. H., and Worden, R. H., 2004. Thermochemical sulphate reduction (TSR): experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. *Organic Geochemistry* **35**, 393-404.

Dartiguelongue, C., Behar, F., Budzinski, H., Scacchi, G., and Marquaire, P. M., 2006. Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modelling. *Organic Geochemistry* **37**, 98-116.

De Leeuw, J. W. and Sinninghe Damsté, J. S., 1990. Organic Sulfur Compounds and Other Biomarkers as Indicators of Palaeosalinity, *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. American Chemical Society.

Desrocher, S., Hutcheon, I., Kirste, D., and Henderson, C. M., 2004. Constraints on the generation of H_2S and CO_2 in the subsurface Triassic, Alberta Basin, Canada. *Chemical Geology* **204**, 237-254.

Ding, K.-l., Li, S.-y., Yue, C.-t., and Zhong, N.-n., 2008. A simulation on the formation of organic sulfur compounds in petroleum from thermochemical sulfate reduction. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* **36**, 48-54.

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., and 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., and Brévart, O., 1998. Towards a new method of geochemical kinetic modelling: implications for the stability of crude oils. *Organic Geochemistry* **28**, 597-612.

Dominé, F. and 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., and Come, G. M., 1990. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures. 2. Computer modeling. *Energy & Fuels* **4**, 2-10.

Douglas, E. J., 1987. Pyrolysis of benzenethiol. *Fuel* **66**, 255-260.

Duan, Z., Moller, N., and Weare, J. H., 1996. Prediction of the solubility of H_2S in NaCl aqueous solution: an equation of state approach. *Chemical Geology* **130**, 15 -20.

Effimoff, I., 2001. Future hydrocarbon potential of Kazakhstan. *In M. W. Downey, J. C. Threet and W. A. Morgan eds, Petroleum provinces of the twenty-first century. AAPG Memoir* **74**, 243-258.

Eglinton, T. I., Irvine, J. E., Vairavamurthy, A., Zhou, W., and Manowitz, B., 1994. Formation and diagenesis of macromolecular organic sulfur in Peru margin sediments. *Organic Geochemistry* **22**, 781-799.

Eglinton, T. I., Sinninghe Damsté, J. S., Kohnen, M. E. L., and de Leeuw, J. W., 1990. Rapid estimation of the organic sulphur content of kerogens, coals and asphaltenes by pyrolysis-gas chromatography. *Fuel* **69**, 1394-1404.

Eglinton, T. I., Sinninghe Damsté, J. S., Pool, W., de Leeuw, J. W., Eijk, G., and Boon, J. J., 1992. Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter. II. Analysis of distributions of sulphur-containing pyrolysis products using multivariate techniques. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **56**, 1545-1560.

Elsgaard, L., Isaksen, M. F., Jørgensen, B. B., Alayse, A.-M., and Jannasch, H. W., 1994. Microbial sulfate reduction in deep-sea sediments at the Guaymas Basin hydrothermal vent area: Influence of temperature and substrates. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **58**, 3335-3343.

Fournet, R., 2011. Communication personnelle sur les calculs des paramètres cinétiques par la méthode "ab initio" avec logiciel GAUSSIAN.

Francois, R., 1987. A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 17-27.

Fusetti, L., Behar, F., Bounaceur, R., Marquaire, P.-M., Grice, K., and Derenne, S., 2010. New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1,2,4-trimethylbenzene. Part I: A mechanistic kinetic model. *Organic Geochemistry* **41**, 146-167.

Genter, A. and Traineau, H., 1996. Analysis of macroscopic fractures in granite in the HDR geothermal well EPS-1, Soultz-sous-Foreˆts, France. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **72**, 121-141.

Gérard, A., Genter, A., Kohl, T., Lutz, P., Rose, P., and Rummel, F., 2006. The deep EGS (Enhanced Geothermal System) project at Soultz-sous-Forêts (Alsace, France). *Geothermics* **35**, 473-483.

Gerard, L., Elie, M., and Landais, P., 1994. Analysis of confined pyrolysis effluents by thermodesorption-multidimensional gas chromatography. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **29**, 137-152.

Goldstein, T. P. and Aizenshtat, Z., 1994. Thermochemical sulfate reduction - a review. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **42**, 241–290.

Guadalupe, M. F. M., Castello Branco, V. A., and Schmid, J. C., 1991. Isolation of sulfides in oils. *Organic Geochemistry* **17**, 355-361.

Hanin, S., Adam, P., Kowalewski, I., Huc, A.-Y., Carpentier, B., and Albrecht, P., 2002. Bridgehead alkylated 2-thiaadamantanes: novel markers for sulfurisation processes occurring under high thermal stress in deep petroleum reservoirs. *Chemical Communications*, 1750-1751.

Helgeson, H. C., Owens, C. E., Knox, A. M., and Richard, L., 1998. Calculation of the Standard Molal Thermodynamic Properties of Crystalline, Liquid, and Gas Organic Molecules at High Temperatures and Pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**, 985-1081.

Heydari, E., 1997. The role of burial diagenesis in hydrocarbon destruction and H_2S accumulation, upper jurassic Smackover Formation, Black Creek Field, Mississippi. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **81**, 26-45.

Heydari, E. and Moore, C. H., 1989. Burial diagenesis and thermochemical sulfate reduction, Smackover Formation, southeastern Mississippi salt basin. *Geology* **17**, 1080-1084.

Ho, T. Y., Rogers, M. A., Drushel, H. V., and Koons, C. B., 1974. Evolution of sulphur compounds in crude oils. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **58**, 2338-2348.

Hughes, W. B., 1984 The use of thiophenic organosulphur compounds in characterizing crude oils derived from carbonate and siliciclastic source rocks. *In: Palacas, J.G. (Ed.), Petroleum Geochemistry and Source Rock Potential of Carbonate Rocks. Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **18**, 181-196.

Hughes, W. B., Holba, A. G., and Dzou, L. I. P., 1995. The ratios of dibenzothiophene to phenanthrene and pristane to phytane as indicators of depositional environment and lithology of petroleum source rocks. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **59**, 3581-3598.

Hunt, J. M., 1979. Petroleun Geochemistry and Geology. *W.H. Freeman: San Francisco*, 617.

Jacquemet, N., Pironon, J., and Caroli, E., 2005. A new experimental procedure for simulation of H_2S + CO_2 geological storage. Application to well cement aging. *Oil and Gas Science and Technology* **60**, 193-206.

Kako, T., Irie, H., and Hashimoto, K., 2005. Prevention against catalytic poisoning by H_2S utilizing TiO_2 photocatalyst. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **171**, 131-135.

Kallinikos, L. E., Jess, A., and Papayannakos, N. G., 2010. Kinetic study and H_2S effect on refractory DBTs desulfurization in a heavy gasoil. *Journal of Catalysis* **269**, 169-178.

Kaloidas, V. and Papayannakos, N., 1989. Kinetics of thermal noncatalytic decomposition of hydrogen sulphide. *Chem. Eng. Sci.* **44**, 2493-2500.

Katritzky, A. R., Balasubramanian, M., and Siskin, M., 1992. Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 17. Thiophene, tetrahydrothiophene, 2-methylthiophene, 2,5-dimethylthiophene, benzo[b]thiophene, and dibenzothiophene. *Energy Fuels* **6**, 431–438.

Katritzky, A. R., Barcock, R. A., Balasubramanian, M., and Greenhill, J. V., 1994. Aqueous High-Temperature Chemistry of Carbo- and Heterocycles. 21. l Reactions of Sulfur-Containing Compounds in Supercritical Water at 460°C. *Energy Fuels* **8**, 498-506.

Katritzky, A. R., Murugan, R., Balasubramanian, M., Greenhill, J. V., Siskin, M., and Brons, G., 1991. Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. Part 16. Model sulfur compounds: a study of hydrogen sulfide generation. *Energy Fuels* **5**, 823-834.

Kee, R. J., Rupley, F. M., and Miller, J. A., 1989. Chemkin II : a Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. . *Sandia National Laboratories Report SAND89-8009*.

Kelemen, S. R., Walters, C. C., Kwiatek, P. J., Afeworki, M., Sansone, M., Freund, H., Pottorf, R. J., Machel, H. G., Zhang, T., Ellis, G. S., Tang, Y., and Peters, K. E., 2008. Distinguishing solid bitumens formed by thermochemical sulfate reduction and thermal chemical alteration. *Organic Geochemistry* **39**, 1137-1143.

Kelemen, S. R., Walters, C. C., Kwiatek, P. J., Freund, H., Afeworki, M., Sansone, M., Lamberti, W. A., Pottorf, R. J., Machel, H. G., Peters, K. E., and Bolin, T., 2010. Characterization of solid bitumens originating from thermal chemical alteration and thermochemical sulfate reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**, 5305-5332.

Kohnen, M. E. L., Sinninghe Damsté, J. S., Rijpstra, W. I. C., and De Leeuw, J. W., 1990. Alkylthiophenes as Sensitive Indicators of Palaeoenvironmental Changes, *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. American Chemical Society 429, 444-485.

Koopmans, M. P., Carson, F. C., Sinninghe Damsté, J. S., and Lewan, M. D., 1998. Biomarker generation from Type II-S kerogens in claystone and limestone during hydrous and anhydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry* **29**, 1395-1402.

Koopmans, M. P., Sinninghe Damsté, J. S., Lewan, M. D., and De Leeuw, J. W., 1995. Thermal stability of thiophene biomarkers as studied by hydrous pyrolysis. *Organic Geochemistry* **23**, 583-596.

Kowalewski, I., Fiedler, C., Parra, T., Adam, P., and Albrecht, P., 2008. Preliminary results on the formation of organosulfur compounds in sulfate-rich petroleum reservoirs submitted to steam injection. *Organic Geochemistry* **39**, 1130-1136.

Kowalewski, I., Schaeffer, P., Adam, P., Dessort, D., Fafet, A., and Carpentier, B., 2010. Formation of H_2S and sulfur-rich bitumen from a reservoired heavy oil in the presence of elemental sulfur. *Organic Geochemistry* **41**, 951-958.

Krouse, H. R., Viau, C. A., Eliuk, L. S., Ueda, A., and Halas, S., 1988. Chemical and isotopic evidence of thermochemical sulphate reduction by light hydrocarbon gases in deep carbonate reservoirs. *Nature* **333**, 415–419.

Landais, P. and Monthioux, M., 1988. Closed system pyrolysis : an efficient technique for simulating natural coal maturation. *Fuel Processing Technology* **20**, 123-132.

Lannuzel, F., 2007. Influence des aromatiques sur la stabilité thermique des pétroles dans les gisements. Mémoire de thèse. Nancy, INPL.

Lannuzel, F., Bounaceur, R., Michels, R., Scacchi, G., and Marquaire, P.-M., 2010a. An extended mechanism including high pressure conditions (700 bar) for toluene pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **87**, 236-247.

Lannuzel, F., Bounaceur, R., Michels, R., Scacchi, G., and Marquaire, P.-M., 2010b. Reassessment of the Kinetic Influence of Toluene on n-Alkane Pyrolysis. *Energy & Fuels* **24**, 3817-3830.

Le Tran, K., 1972. Geochemical study of hydrogen sulphide sorbed in sediments. *In Advances in Organic Geochemistry 1971 (H.R. von Gaertner, ed.). Pergamon*, 717-726.

Ledésert, B., Joffre, J., Amblès, A., Sardini, P., Genter, A., and Meunier, A., 1996. Organic matter in the Soultz HDR granitic thermal exchanger (France): natural tracer of fluid circulations between the basement and its sedimentary cover. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* **70**, 235-253.

Lewan, M. D., 1998. Sulphur-radical control on petroleum formation rates. *Nature* **391**, 164–166.

Lewan, M. D., Kotarba, M. J., Curtis, J. B., Więcław, D., and Kosakowski, P., 2006. Oil-generation kinetics for organic facies with Type-II and -IIS kerogen in the Menilite Shales of the Polish Carpathians. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **70**, 3351-3368.

Li, J., Xie, Z., Dai, J., Zhang, S., Zhu, G., and Liu, Z., 2005. Geochemistry and origin of sour gas accumulations in the northeastern Sichuan Basin, SW China. *Organic Geochemistry* **36**, 1703-1716.

Li, S., Shi, Q., Pang, X., Zhang, B., and Zhang, H., 2012. Origin of the unusually high dibenzothiophene oils in Tazhong-4 Oilfield of Tarim Basin and its implication in deep petroleum exploration. *Organic Geochemistry* **48**, 56-80.

López, L. and Lo Mónaco, S., 2004. Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela. *Fuel* **83**, 365-374.

Ma, H., Cheng, X., Li, G., Chen, S., Quan, Z., Zhao, S., and Niu, L., 2000. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. *Corrosion Science* **42**, 1669–1683.

Machel, H. G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings — old and new insights. *Sedimentary Geology* **140**, 143-175.

Machel, H. G., Krouse, H. R., and Sassen, R., 1995. Products and distinguishing criteria of bacterial and thermochemical sulfate reduction. *Applied Geochemistry* **10**, 373-389.

Magoon, L. B., Dow, W. G., and (Editors), 1994. The petroleum system — From source to trap. *AAPG Memoir 60*.

Malhotra, R. and McMillen, D. F., 1990. A mechanism numerical model for coal liquefaction involving hydrogenolysis of strong bonds. Rationalization of interactive effects of solvent aromaticity and hydrogen pressure. *Energy & Fuels* **4**, 184-193.

Mango, F. D., 1983. The diagenesis of carbohydrates by hydrogen sulfide. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**, 1433-1441.

Manzano, B. K., Fowler, M. G., and Machel, H. G., 1997. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberta, Canada. *Organic Geochemistry* **27**, 507-521.

Monthioux, M., 1988. Expected mechanisms in nature and in confined-system pyrolysis. *Fuel* **67**, 843-848.

Monthioux, M. and Landais, P., 1987. Evidence of free but trapped hydrocarbons in coals. *Fuel* **66**, 1703-1708.

Monthioux, M. and Landais, P., 1988. Natural and artificial maturations of coal series: infrared spectrometry study. *Energy and Fuels* **2**, 794-801.

Monthioux, M. and Landais, P., 1989a. Natural and artificial maturation of coal: Hopanoid stereochemistry. *Chemical Geology* **75**, 209-226.

Monthioux, M. and Landais, P., 1989b. Natural and artificial maturation of coal: Non-hopanoid biomarkers. *Chemical Geology* **77**, 71-85.

Monthioux, M., Landais, P., and Durand, B., 1986. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals. *Organic Geochemistry* **10**, 299-311.

Monthioux, M., Landais, P., and Monin, J.-C., 1985. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Organic Geochemistry* **8**, 275-292.

Mougin, P., Lamoureux-Var, V., Bariteau, A., and Huc, A. Y., 2007. Thermodynamic of thermochemical sulphate reduction. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **58**, 413-427.

NIST, National Institute of Standards and Technology, 2012. Chemical kinetics database. Compilation of chemical kinetic date on gas-phase reactions. Data abstracted and edited by J. A. Manion, R. E. Huie, R. D. Levin, D. R. Burgess Jr., V. L. Orkin, W. Tsang, W. S. McGivern, J. W. Hudgens, V. D. Knyazev, D. B. Atkinson, E. Chai, A. M. Tereza, C.-Y. Lin, T. C. Allison, W. G. Mallard, F. Westley, J. T. Herron, R. F. Hampson, and D. H. Frizzell. Gaithersburg, Maryland, 20899-8320. *Web address:* http://kinetics.nist.gov/

Orr, W. L., 1974. Changes in sulphur content and isotopic ratios of sulphur during petroleum maturation - Study of Big Horn Basin Paleozoic oils. *Am. Assoc. Petrol. Geol. Bull.* **58**, 2295 - 2318.

Orr, W. L., 1977. Geologic and geochemical controls on the distribution of hydrogen sulfide in natural gas. *In: Campos, R., Goni, J. (Eds.), Advances in Organic Geochemistry, 1975, Madrid, Spain. Pergamon Press, Oxford*, 571-597.

Orr, W. L., 1978. Sulfur in heavy oils, oil sandsand oil shale. *In Oil Sand and Oil Shale Chemistry (eds. O.P. Strausz, and E.M. Lown), pp. 223-243. Verlag Chemie*.

Orr, W. L., 1986. Kerogen/asphaltene/sulfur relationships in sulfur-rich Monterey oils. *Organic Geochemistry* **10**, 499-516.

Orr, W. L. and Sinninghe Damsté, J. S., 1990. Geochemistry of sulphur in petroleum systems. *In: W.L. Orr, C.M. White (Eds.), Geochemistry of Sulphur in Fossil Fuels. ACS Symposium Series* **429**, 2-29.

Peakman, T. M., Sinninghe, D. J. S., and De Leeuw, J. W., 1989. The identification and geochemical significance of a second series of alkylthiophenes comprising a linearly extended phytane skeleton in sediments and oils. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 3317-3322.

Peng, D.-Y. and Robinson, D. B., 1976. New two-constant equation of state. . *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **15**, 59-64.

Perfetti, E., Thiery, R., and Dubessy, J., 2008. Equation of state taking into account dipolar interactions and association by hydrogen bonding: II—Modelling liquid–vapour equilibria in the H_2O–H_2S, H_2O–CH_4 and H_2O–CO_2 systems. *Chemical Geology* **251**, 50-57.

Privat, R., 2012. Fluide supercritique. Communication personnelle.

Radke, M., Welte, D. H., and Willsch, H., 1991. Distribution of alkylated aromatic hydrocarbons and dibenzothiophenes in rocks of the Upper Rhine Graben. *Chemical Geology* **93**, 325-341.

Rall, H. T., Thompson, C. J., Coleman, H. J., and Hopkins, R. L., 1972. Sulfur Compounds in Crude Oil. *U.S. Bureau of Mines, Bulletin 659; US Government Printin Office: Washington, DC.*, 187 pp.

Riboulleau, A., Derenne, S., Sarret, G., Largeau, C., Baudin, F., and Connan, J., 2000. Pyrolytic and spectroscopic study of a sulphur-rich kerogen from the "Kashpir oil shales" (Upper Jurassic, Russian platform). *Organic Geochemistry* **31**, 1641-1661.

Richard, L., 2001. Calculation of the standard molal thermodynamic properties as a function of temperature and pressure of some geochemically important organic sulfur compounds. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **65**, 3827-3877.

Richard, L., Neuville, N., Sterpenich, J., Perfetti, E., and Lacharpagne, J. C., 2005. Thermodynamic Analysis of Organic/ Inorganic Reactions Involving Sulfur: Implications for the Sequestration of H_2S in Carbonate Reservoirs. *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP* **60**, 275-285.

Riciputi, L. R., Cole, D. R., and Machel, H. G., 1996. Sulfide formation in reservoir carbonates of the Devonian Nisku Formation, Alberta, Canada: An ion microprobe study. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **60**, 325-336.

Rickard, D., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The rate equation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 115-134.

Rickard, D. and Luther, G. W., 1997. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron (II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125°C: The mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 135-147.

Sassen, R., 1988. Geochemical and carbon isotopic studies of crude oil destruction, bitumen precipitation, and sulfate reduction in the deep Smackover Formation. *Organic Geochemistry* **12**, 351-361.

Savage, P. E., 1995. Hydrogen-transfer mechanism in 1-dodecylpyrene pyrolysis. *Energy & Fuels* **9**, 590-598.

Savage, P. E., 2000. Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **54**, 109-126.

Savage, P. E. and Korotney, D. J., 1990. Pyrolysis kinetics for long-chain n-alkylbenzenes: experimental and mechanistic modeling results. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29**, 499-502.

Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J. F., Zahraa, O., and Fournet, R., 2011. Cinétique et catalyse. *Technique et Documentation, 2 ème édition, Lavoisier*.

Schou, L. and Myhr, M. B., 1988. Sulfur aromatic compounds as maturity parameters. *Organic Geochemistry* **13**, 61-66.

Selleck, F. T., Carmichael, L. T., and Sage, B. H., 1952. Phase Behavior in the Hydrogen Sulfide-Water System. *Industrial and engineering chemistry* **44**, 2219-2226.

Shiina, H., Oya, M., Yamashita, K., Miyoshi, A., and Matsui, H., 1996. Kinetic studies on the pyrolysis of H2S. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 2136-2140.

Sinninghe Damsté, J. S., de las Heras, F. X. C., van Bergen, P. F., and de Leeuw, J. W., 1993. Characterization of Tertiary Catalan lacustrine oil shales: Discovery of extremely organic sulphur-rich Type I kerogens. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **57**, 389-415.

Sinninghe Damste, J. S. and De Leeuw, J. W., 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Organic Geochemistry* **16**, 1077-1101.

Sinninghe Damsté, J. S. and de Leeuw, J. W., 1992. Organically bound sulphur in coal: A molecular approach. *Fuel Processing Technology* **30**, 109-178.

Sinninghe Damsté, J. S., De Leeuw, J. W., Kock-Van Dalen, A. C., De Zeeuw, M. A., Lange, F. D., Irene, W., Rijpstra, C., and Schenck, P. A., 1987. The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts. I. A study of Rozel Point Oil (U.S.A.). *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **51**, 2369-2391.

Sinninghe Damsté, J. S., Eglinton, T. I., De Leeuw, J. W., and Schenck, P. A., 1989a. Organic sulphur in macromolecular sedimentary organic matter: I. Structure and origin of sulphur-containing moieties in kerogen, asphaltenes and coal as revealed by flash pyrolysis. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **53**, 873-889.

Sinninghe Damsté, J. S., Eglinton, T. I., Rijpstra, W. I. C., and De Leeuw, J. W., 1990. Characterization of Organically Bound Sulfur in High-Molecular-Weight, Sedimentary Organic Matter Using Flash Pyrolysis and Raney Ni Desulfurization, *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels*. American Chemical Society.

Sinninghe Damsté, J. S., Irene, W., Rijpstra, C., de Leeuw, J. W., and Schenck, P. A., 1988a. Origin of organic sulphur compounds and sulphur-containing high molecular weight substances in sediments and immature crude oils. *Organic Geochemistry* **13**, 593-606.

Sinninghe Damsté, J. S., Kock-Van Dalen, A. C., De Leeuw, J. W., and Schenck, P. A., 1988b. Identification of homologous series of alkylated thiophenes, thiolanes, thianes and benzothiophenes present in pyrolysates of sulphur-rich kerogens. *Journal of Chromatography A* **435**, 435-452.

Sinninghe Damsté, J. S., Kohnen, M. E. L., and Horsfield, B., 1998. Origin of low-molecular-weight alkylthiophenes in pyrolysates of sulphur-rich kerogens as revealed by micro-scale sealed vessel pyrolysis. *Organic Geochemistry* **29**, 1891-1903.

Sinninghe Damsté, J. S., Rijpstra, W. I. C., De Leeuw, J. W., and Schenck, P. A., 1989b. The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts: II. Their presence in samples from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironments and possible application as source, palaeoenvironmental and maturity indicators. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **53**, 1323-1341.

Sinninghe Damsté, J. S., ten Haven, H. L., De Leeuw, J. W., and Schenck, P. A., 1986. Organic geochemical studies of a Messinian evaporitic basin, northern Apennines (Italy)—II Isoprenoid and n-alkyl thiophenes and thiolanes. *Organic Geochemistry* **10**, 791-805.

Sinninghe Damsté, J. S., Van Koert, E. R., Kock-Van Dalen, A. C., De Leeuw, J. W., and Schenck, P. A., 1989c. Characterisation of highly branched isoprenoid thiophenes occurring in sediments and immature crude oils. *Organic Geochemistry* **14**, 555-567.

Sinninghe Damsté, J. S., Xavier, F., De Heras, C. l., and De Leeuw, J. W., 1992. Molecular analysis of sulphur-rich brown coals by flash pyrolysis—gas chromatography—mass spectrometry: The Type III-S kerogen. *Journal of Chromatography A* **607**, 361-376.

Siskin, M. and Katritzky, A. R., 2001. Reactivity of Organic Compounds in Superheated Water: General Background. *Chem. Rev.* **101**, 825-835.

Smith, C. M. and Savage, P. E., 1991. Reactions of polycyclic alkylaromatics: Structure and reactivity. *American Institute of Chemical Engineers Journal* **37**, 1613–1624.

Smith, C. M. and Savage, P. E., 1994. Reactions of polycyclic alkylaromatics. 6. Detailed chemical kinetic modelling. *Chemical Engineering Science* **49**, 259–270.

Song, Z., Batts, B. D., and Smith, J. W., 1998. Hydrous pyrolysis reactions of sulphur in three Australian brown coals. *Organic Geochemistry* **29**, 1469-1485.

Song, Z., Wang, M., Batts, B. D., and Xiao, X., 2005 Hydrous pyrolysis transformation of organic sulfur compounds: Part 1. Reactivity and chemical changes. *Organic Geochemistry* **36**, 1523-1532.

Song, Z. and Wang, S., 2012. Hydrous pyrolysis of organic sulfur compounds: Species and distribution of secondary derivatives. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **95**, 171-179.

Tang, X. and Gross, J., 2010. Modeling the phase equilibria of hydrogen sulfide and carbon dioxide in mixture with hydrocarbons and water using the PCP-SAFT equation of state. *Fluid Phase Equilibria* **293**, 11-21.

Tesner, P. A., Neemirovskii, M. S., and Motyl, D. N., 1989. Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen sulfide at 600-1200 °C. *Kinet. Katal.* **31**, 1232-1235.

Thimm, H. F., 2004. Hydrogen Sulphide Measurements In SAGD Operations - Part II. *Journal of Canadian Petroleum Technology* **43**, 8-11.

Thimm, H. F., 2008. Prediction of hydrogen sulphide production in SAGD projects. *Journal of Canadian Petroleum Technology* **47**, 7-9.

Tissot, B. P. and Welte, D. H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence. *2nd Ed. Springer* **699**.

Tomic, J., Behar, F., Vandenbroucke, M., and Tang, Y., 1995. Artificial maturation of Monterey kerogen (Type II-S) in a closed system and comparison with Type II kerogen: implications on the fate of sulfur. *Organic Geochemistry* **23**, 647-660.

Tranchant, J., Arpino, P., Prévôt, A., Serpinet, J., Vergnol, A., and Witier, P., 1995. Manuel Pratique de chromatographie en phase gazeuse.

Uteyev, R., 2011. Etude thermodynamique et expérimentale du cycle géochimique du soufre dans les bassins sédimentaires. Mémoire de thèse. Nancy, UHP.

Vallejos, C., Talukdar, S., and Philp, R. P., 1989. Distribution of organosulfur compounds in artificially matured rocks and kerogens of the La Luna formation, Maracaibo Basin, Venezuela. *Energy & Fuels* **3**, 366-369.

Vandenbroucke, M. and Largeau, C., 2007. Kerogen origin, evolution and structure. *Organic Geochemistry* **38**, 719-833.

Wakeham, S. G., Sinninghe Damsté, J. S., Kohnen, M. E. L., and De Leeuw, J. W., 1995. Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **59**, 521-533.

Wang, G., Wang, T. G., Simoneit, B. R. T., Zhang, L., and Zhang, X., 2010. Sulfur rich petroleum derived from lacustrine carbonate source rocks in Bohai Bay Basin, East China. *Organic Geochemistry* **41**, 340-354.

Wenhui, L., Tenger, Bo, G., Zhongning, Z., Jianyong, Z., Dianwei, Z., Ming, F., Xiaodong, F., Lunju, Z., and Quanyou, L., 2010. H2S formation and enrichment mechanisms in medium to large scale natural gas fields (reservoirs) in the Sichuan Basin. *Petroleum Exploration and Development* **37**, 513-522.

Winkler, J. K., Karow, W., and Rademacher, P., 2002. Gas-phase pyrolysis of heterocyclic compounds, part 1 and 2: flow pyrolysis and annulation reactions of some sulfur heterocycles: thiophene, benzo[b]thiophene, and dibenzothiophene. A product-oriented study. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **62**, 123-141.

Woiki, D. and Roth, P., 1994. Kinetics of the High-Temperature H_2S Decomposition. *J. Phys. Chem.* **98**, 12958-12963.

Worden, R. H. and Smalley, P. C., 1996. H_2S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chemical Geology* **133**, 157-171.

Worden, R. H., Smalley, P. C., and Barclay, S. A., 2003. H_2S and diagenetic pyrite in North Sea sandstones: due to TSR or organic sulphur compound cracking? *Journal of Geochemical Exploration* **78-79**, 487-491.

Worden, R. H., Smalley, P. C., and Oxtoby, N. H., 1995. Gas souring by thermochemical sulfate reduction at 140°C. *Assoc. Amer. Petrol. Geol. Bull.* **79**, 854-863.

Worden, R. H., Smalley, P. C., and Oxtoby, N. H., 1996. The effects of thermochemical sulfate reduction upon formation water salinity and oxygen isotopes in carbonate gas reservoirs. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**, 3925-3931.

Yang, B., Tian, S., and Zhao, S., 2006. A study of thermal decomposition of alkanethiols in pressure reactor. *Fuel Processing Technology* **87**, 673-678.

Zezin, D. Y., Migdisov, A. A., and Williams-Jones, A. E., 2007. The solubility of gold in hydrogen sulfide gas: An experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**, 3070-3081.

Zhang, T., Amrani, A., Ellis, G. S., Ma, Q., and Tang, Y., 2008a. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H2S initiation. *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**, 3518-3530.

Zhang, T., Ellis, G. S., Walters, C. C., Kelemen, S. R., Wang, K.-S., and Tang, Y., 2008b. Geochemical signatures of thermochemical sulfate reduction in controlled hydrous pyrolysis experiments. *Organic Geochemistry* **39**, 308-328.

Zhang, T., Ellis, G. S., Wang, K.-S., Walters, C. C., Kelemen, S. R., Gillaizeau, B., and Tang, Y., 2007. Effect of hydrocarbon type on thermochemical sulfate reduction. *Organic Geochemistry* **38**, 897-910.

Zhu, G., Zhang, S., Huang, H., Liang, Y., Meng, S., and Li, Y., 2011. Gas genetic type and origin of hydrogen sulfide in the Zhongba gas field of the western Sichuan Basin, China. *Applied Geochemistry* **26**, 1261-1273.

Zhu, G., Zhang, S., Huang, H., Liu, Q., Yang, Z., Zhang, J., Wu, T., and Huang, Y., 2010. Induced H_2S formation during steam injection recovery process of heavy oil from the Liaohe Basin, NE China. *Journal of Petroleum Science and Engineering* **71**, 30-36.

Annexes

Plan des Annexes

ANNEXE 2.1

CALCUL DE FACTEUR DE REPONSE POUR DES ALCANES LOURDS PAR LE TCD 1

ANNEXE 2.2

DETAIL DE LA QUANTITE DE PRODUITS SOUFRES DE PYROLYSE DU MELANGE BINAIRE OCTANE/H_2S EN PRESENCE DE FILS D'OR. 2

ANNEXE 2.3

DIAGRAMME DE PHASES DES MELANGES 3

ANNEXE 3.1

DISTRIBUTION DES PRODUITS LEGERS PAR PYROLYSE DU MELANGE N-OCTANE/H_2S..... 6

ANNEXE 3.2

DISTRIBUTION DES PRODUITS SOUFRES PAR PYROLYSE DU MELANGE N-OCTANE/H_2S..... 7

ANNEXE 4.1

NOMENCLATURE DES ESPECES (MOLECULES, RADICAUX) IMPLIQUEES DANS LA PYROLYSE DU MELANGE N-OCTANE/H_2S 8

ANNEXE 4.2

MECANISME DE PYROLYSE DE N-OCTANE PUR 15

ANNEXE 4.3

MECANISME DE PYROLYSE DE H_2S PUR 33

ANNEXE 4.4

REACTIONS CROISEES ENTRE LE N-OCTANE ET H_2S..... 35

ANNEXE 4.5

ANALYSE DES DONNEES THERMOCHIMIQUES ET PARAMETRES CINETIQUES 134

ANNEXE 4.6

CALCUL DE LA PRESSION DE SIMULATION, QUI CORRESPOND AUX CONDITIONS EXPERIMENTALES..... 138

ANNEXE 4.7

COMPARAISON DES FRACTIONS MOLAIRES DES PRODUITS DE PYROLYSE DU MELANGE N-OCTANE/ H_2S (SOUFRES ET HYDROCARBONES) EXPERIMENTALES (POINT) ET SIMULEES (TRAIT) A 310°C, 700 BAR. 140

ANNEXE 4.8

COMPARAISON DES FRACTIONS MOLAIRES DES ALCENES FORMES PAR PYROLYSE DU MELANGE N-OCTANE/ H_2S 141

ANNEXE 5.1

DETAILS DES CONCENTRATIONS DES PRODUITS PRINCIPAUX DE PYROLYSE 142

ANNEXE 5.2

DETAILS DES QUANTITES ET DES FRACTIONS MOLAIRES EXPERIMENTALES (PAR RAPPORT AU REACTIF AROMATIQUE INITIAL) OBTENUES PAR PYROLYSE DE CHAQUE AROMATIQUE ET H_2S A 350°C, 700 BAR, 7 JOURS 143

ANNEXE 6

AUTORISATION DE SOUTENANCE 1435

Annexe 2.1

Calcul de facteur de réponse pour des alcanes lourds par le TCD

Composés	Facteur de réponse, K
CH_4	$6{,}98.10^{-12}$
CO_2	$4{,}94.10^{-12}$
C_2H_6	$5{,}03.10^{-12}$
H_2S	$5{,}45.10^{-12}$
C_3H_8	$4{,}02.10^{-12}$
C_4H_{10}	$3{,}38.10^{-12}$
C_5H_{12}	$2{,}92.10^{-12}$
C_6H_{14}	$2{,}76.10^{-12}$
C_7H_{16}	$2{,}82.10^{-12}$
C_8H_{18}	$3{,}11.10^{-12}$

Tableau 2.1.1. Facteur de réponse des produits légers.

La calibration des alcanes C_1 à C_5 et H_2S a été effectuée à partir de la bouteille du mélange gazeux de composition connue. Pour déterminer les facteurs de réponse des alcanes plus lourds (C_6, C_7 et C_8), on étudie le rapport $K_{C(n+1)}/K_{C(n)}$ en fonction de nombre de carbone, n :

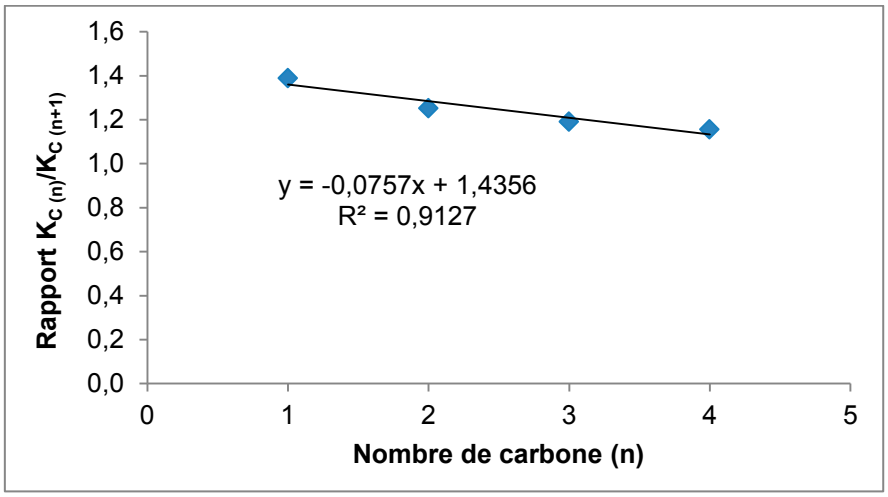


Figure 2.1.1. Rapport des facteurs de réponse en fonction de nombre de carbone calculé à partir des facteurs de réponse de C_1 à C_5.

Sur la figure 2.1.1, l'équation obtenue : $\frac{K_{C(n)}}{K_{C(n+1)}} = -0{,}0757 * \mathrm{n} + 1{,}4356$, permet de déduire les facteurs de réponse des alcanes C_6, C_7 et C_8 (tableau 2.1.1).

Annexe 2.2

Détail de la quantité de produits soufrés de pyrolyse du mélange binaire octane/H_2S en présence de fils d'or.

Composé (mol)	Echantillon T_1	Echantillon T_2	Moyenne	Fraction molaire composé /réactif initiaux	Barre d'erreur
thiophène	$2,18.10^{-7}$	$1,37.10^{-7}$	$1,77.10^{-7}$	$3,83.10^{-4}$	$8,79.10^{-5}$
C_1-thiophène	$7,78.10^{-8}$	$6,63.10^{-8}$	$7,21.10^{-8}$	$1,56.10^{-4}$	$1,24.10^{-5}$
C_2-thiophène	$4,83.10^{-8}$	$4,06.10^{-8}$	$4,44.10^{-8}$	$9,61.10^{-5}$	$8,36.10^{-6}$
C_4-thiophène	$8,51.10^{-8}$	$9,46.10^{-8}$	$8,98.10^{-8}$	$1,94.10^{-4}$	$1,02.10^{-5}$
2-C_8thiol	$1,24.10^{-7}$	$1,39.10^{-7}$	$1,32.10^{-7}$	$2,84.10^{-4}$	$1,53.10^{-5}$
3-C_8thiol	$2,25.10^{-7}$	$2,46.10^{-7}$	$2,36.10^{-7}$	$5,10.10^{-4}$	$2,31.10^{-5}$
alkyl-thiacycloalcanes	$1,30.10^{-7}$	$1,32.10^{-7}$	$1,31.10^{-7}$	$2,83.10^{-4}$	$2,03.10^{-6}$
1-C_8thiol	$5,85.10^{-8}$	$6,40.10^{-8}$	$6,12.10^{-8}$	$1,32.10^{-4}$	$5,95.10^{-6}$
alkyl-BT	$3,12.10^{-8}$		$3,12.10^{-8}$	$6,74.10^{-5}$	

Tableau 2.2.1. Quantité des principaux composés soufrés formés (en mole) par pyrolyse du mélange octane/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours en présence de fils d'or.

Annexe 2.3

Diagramme de phases des mélanges

Diagramme du mélange octane/thiol à composition molaire de 70/30.

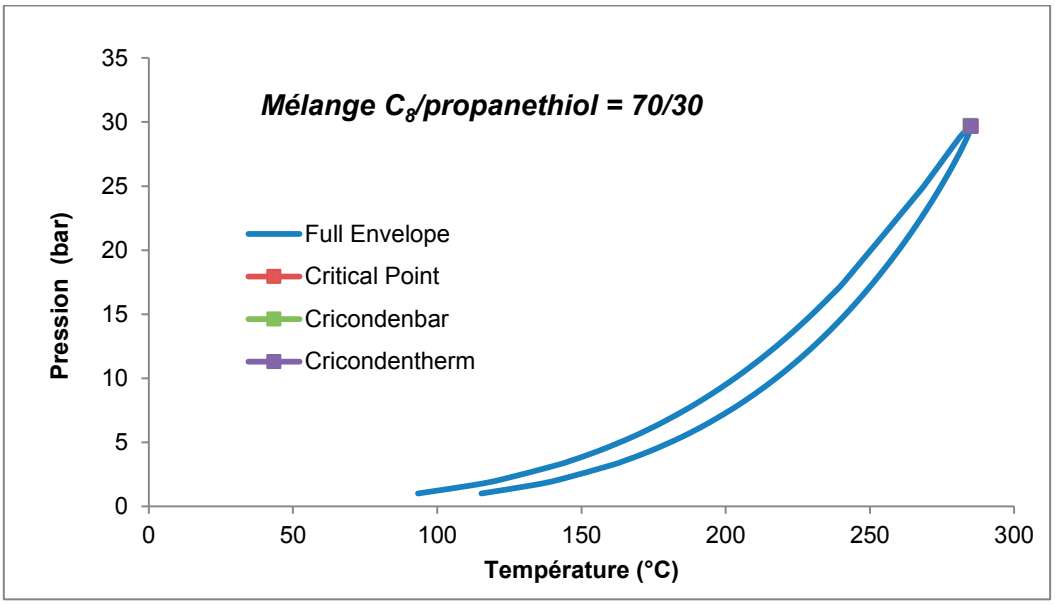


Figure 2.3.1. Diagramme du mélange octane/propanethiol :
$T_C = T_{cricondentherm} = 285°C$, $P_C = P_{cricondenbar} = 29,7$ *bar.*

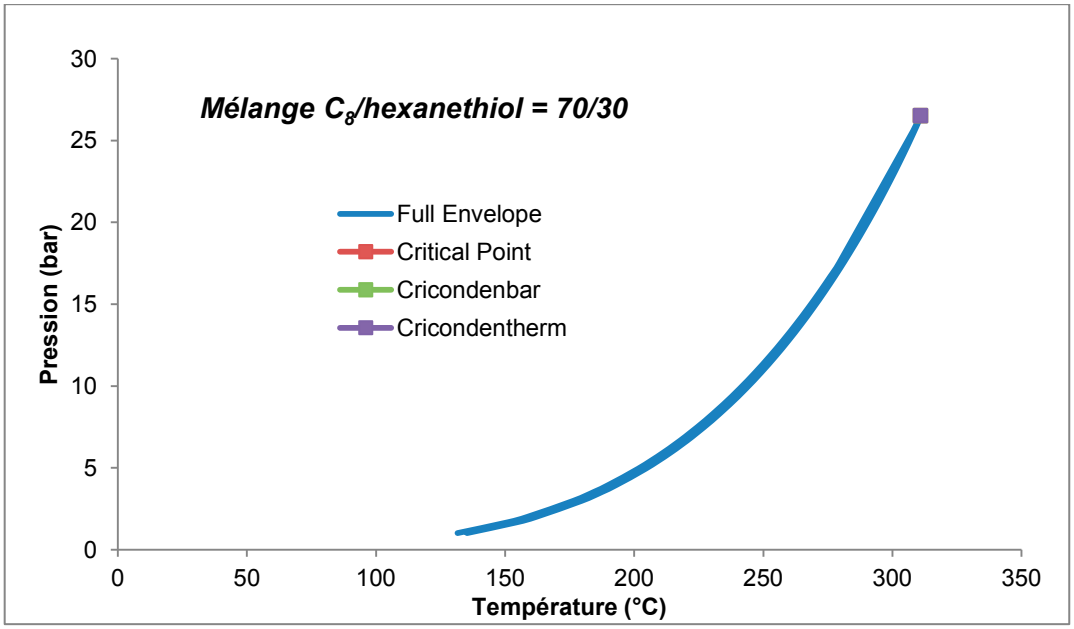


Figure 2.3.2. Diagramme du mélange octane/hexanethiol :
$T_C = T_{cricondentherm} = 311°C$, $P_C = P_{cricondenbar} = 26,5$ *bar.*

Les mélanges octane/thiol sont à l'état supercritique à 350°C, 700 bar.

Diagramme de phases des mélanges alkylbenzène/H_2S à composition molaire de 65/35

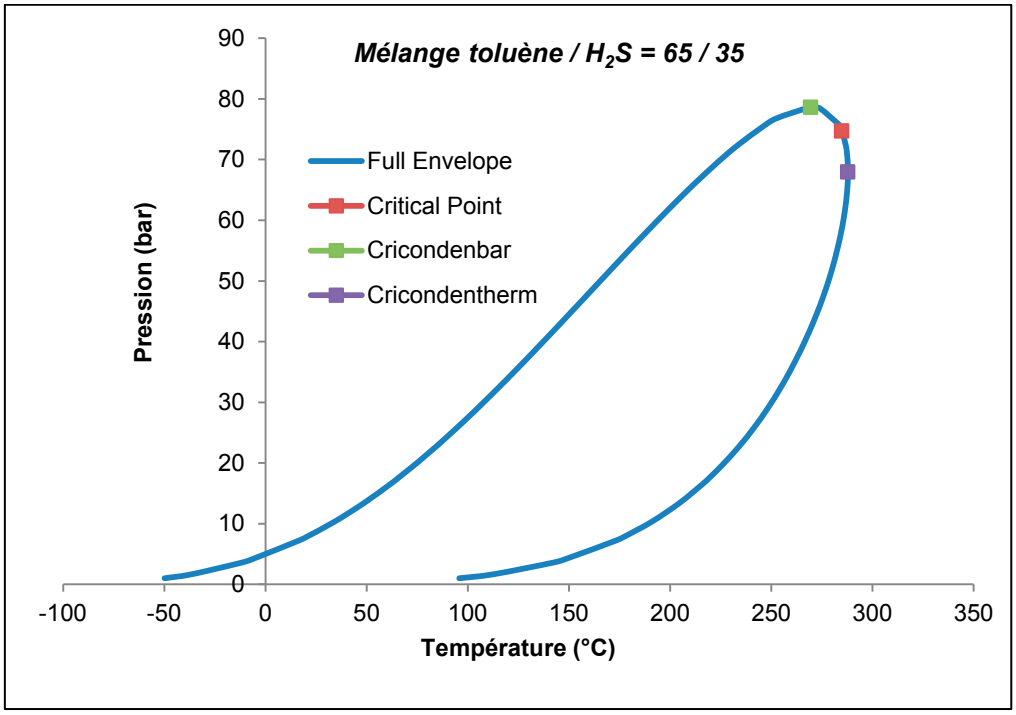


Figure 2.3.3. Diagramme du mélange toluène/H_2S :

T_C = 285°C, P_C = 75 bar ; $T_{cricondentherm}$ = 288°C, $P_{cricondenbar}$ = 78,6 bar.

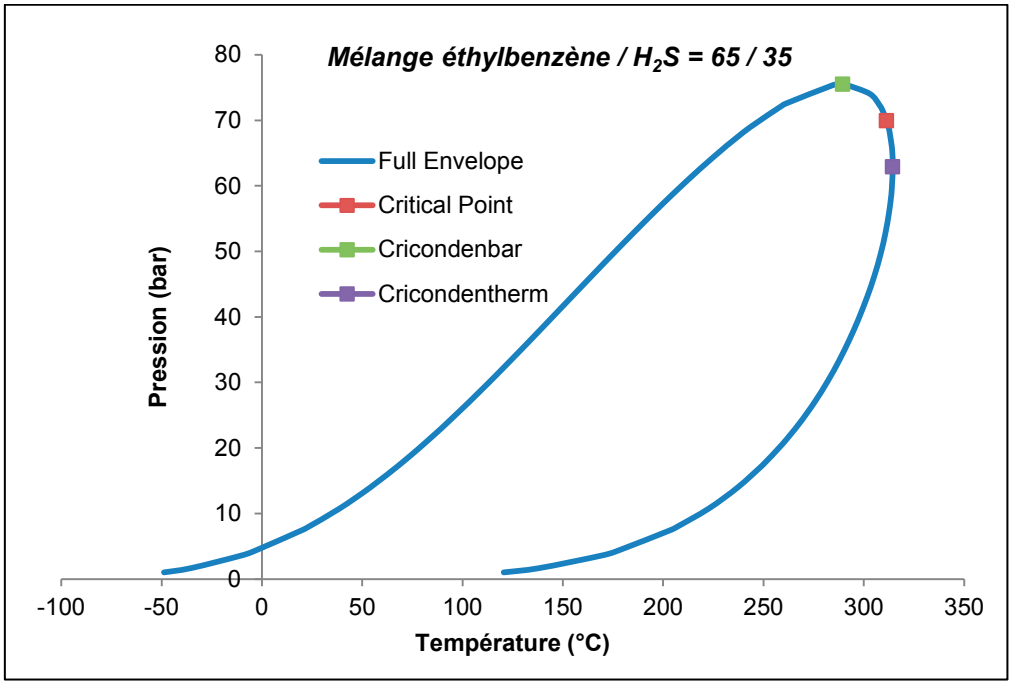


Figure 2.3.4. Diagramme du mélange éthylbenzène/H_2S :

T_C = 311,4°C, P_C = 70 bar ; $T_{cricondentherm}$ = 314,4°C, $P_{cricondenbar}$ = 75,5 bar.

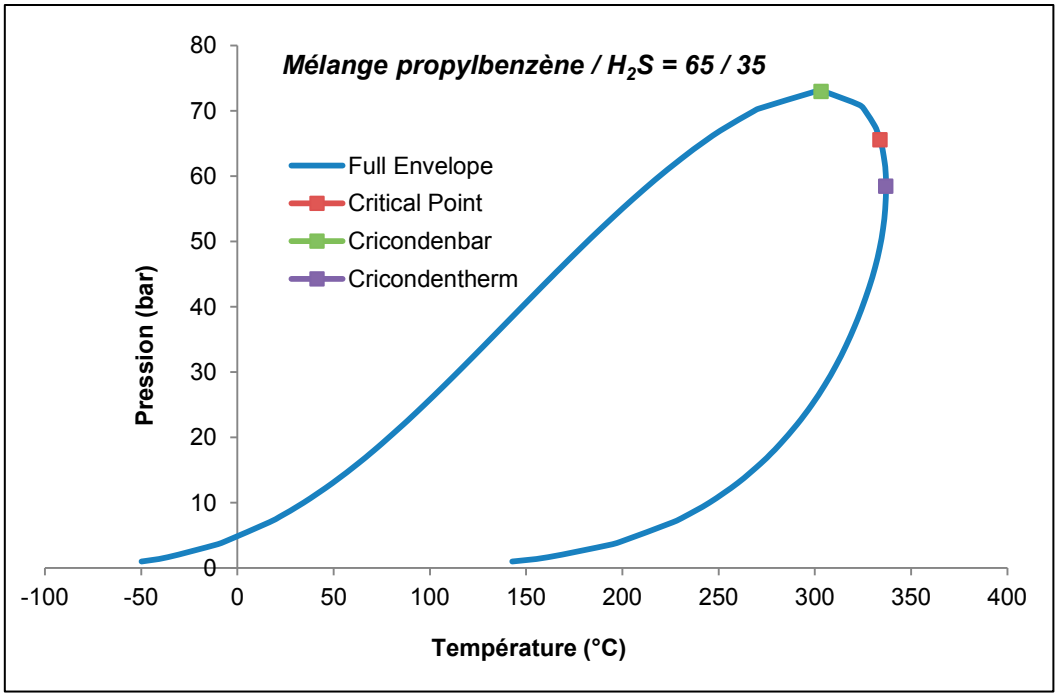


Figure 2.3.5. Diagramme du mélange propylbenzène/H_2S :
T_C = 334°C, P_C = 65,5 bar ; $T_{cricondentherm}$ = 337°C, $P_{cricondenbar}$ = 73 bar.

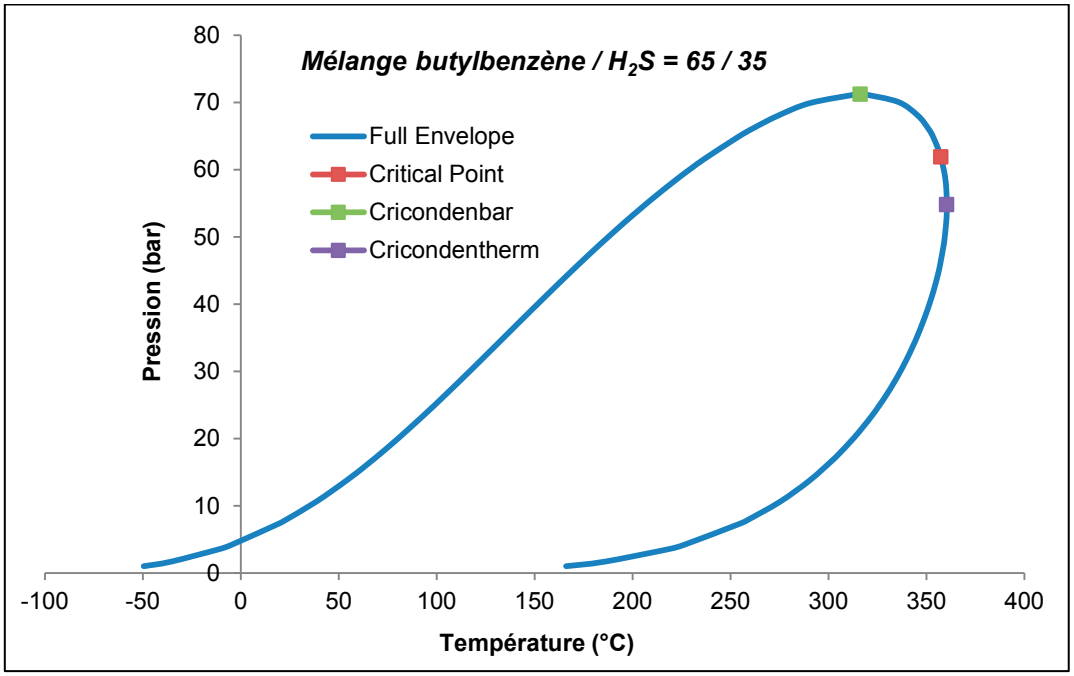


Figure 2.3.6. Diagramme du mélange butylbenzène/H_2S :
T_C = 357,4°C, P_C = 62 bar; $T_{cricondentherm}$ = 360,5°C, $P_{cricondenbar}$ = 71,2 bar.

Les mélanges alkylbenzène/H_2S dans les conditions T = 350°C, P = 700 bar, sont à l'état supercritique, par contre, le mélange butylbenzène/H_2S est en phase liquide à 250°C et 350°C, 700 bar.

Annexe 3.1

Distribution des produits légers par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S

(en rapport molaire entre composés/réactifs initiaux)

	310°C, 3 jours	*310°C, 7 jours*	*310°C, 13 jours*
C1	$1,71.10^{-4}$	$2,78.10^{-4}$	$1,13.10^{-3}$
C2	$2,39.10^{-4}$	$4,30.10^{-4}$	$1,68.10^{-3}$
C3=	$1,99.10^{-4}$	$2,59.10^{-4}$	$9,64.10^{-4}$
C3	$2,10.10^{-4}$	$5,40.10^{-4}$	$1,44.10^{-3}$
C4=	$1,81.10^{-4}$	$2,24.10^{-4}$	$7,83.10^{-4}$
C4	$2,35.10^{-4}$	$5,44.10^{-4}$	$1,14.10^{-3}$
C5=	$1,97.10^{-4}$	$2,41.10^{-4}$	$8,12.10^{-4}$
C5	$2,20.10^{-4}$	$5,45.10^{-4}$	$8,10.10^{-4}$
C6=	$2,06.10^{-4}$	$2,93.10^{-4}$	$7,46.10^{-4}$
C6	$1,04.10^{-4}$	$2,75.10^{-4}$	$6,76.10^{-4}$

Tableau 3.1.1. Distribution des produits légers par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 310°C, 700 bar.

	330°C, 3 jours	*330°C, 7 jours*	*330°C, 13 jours*
C1	$2,04.10^{-4}$	$2,52.10^{-4}$	$1,84.10^{-4}$
C2	$6,16.10^{-4}$	$7,44.10^{-4}$	$8,35.10^{-4}$
C3=	$4,26.10^{-4}$	$1,58.10^{-4}$	$1,98.10^{-4}$
C3	$7,42.10^{-4}$	$1,04.10^{-3}$	$1,44.10^{-3}$
C4=	$3,53.10^{-4}$	$1,39.10^{-4}$	$1,91.10^{-4}$
C4	$8,11.10^{-4}$	$8,51.10^{-4}$	$1,52.10^{-3}$
C5=	$3,61.10^{-4}$	$1,44.10^{-4}$	$1,89.10^{-4}$
C5	$8,20.10^{-4}$	$7,26.10^{-4}$	$1,40.10^{-3}$
C6=	$3,62.10^{-4}$	$2,22.10^{-4}$	$2,92.10^{-4}$
C6	$3,77.10^{-4}$	$3,07.10^{-4}$	$5,80.10^{-4}$
C7=		$9,28.10^{-5}$	$1,08.10^{-4}$

Tableau 3.1.2. Distribution des produits légers par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 330°C, 700 bar.

	350°C, 3 jours	*350°C, 7 jours*	*350°C, 13 jours*
C1	$5,40.10^{-4}$	$9,82.10^{-4}$	$2,85.10^{-3}$
C2	$2,55.10^{-3}$	$4,08.10^{-3}$	$6,43.10^{-3}$
C3=	$2,15.10^{-4}$	$3,06.10^{-4}$	$1,85.10^{-4}$
C3	$4,03.10^{-3}$	$5,90.10^{-3}$	$8,79.10^{-3}$
C4=	$1,71.10^{-4}$	$2,76.10^{-4}$	$1,57.10^{-4}$
C4	$3,64.10^{-3}$	$5,00.10^{-3}$	$7,21.10^{-3}$
C5=	$1,58.10^{-4}$	$2,57.10^{-4}$	$1,63.10^{-4}$
C5	$3,07.10^{-3}$	$4,30.10^{-3}$	$5,90.10^{-3}$
C6=	$1,93.10^{-4}$	$3,83.10^{-4}$	$4,31.10^{-4}$
C6	$1,33.10^{-3}$	$1,98.10^{-3}$	$2,51.10^{-3}$
C7=	$1,90.10^{-4}$	$3,89.10^{-4}$	$5,98.10^{-4}$

Tableau 3.1.3. Distribution des produits légers par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 350°C, 700 bar.

Annexe 3.2

Distribution des produits soufrés par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S

(en rapport molaire entre composés/réactifs initiaux)

- ***Pyrolyse à 310°C, 700 bar***

	3 jours	*7 jours*	*13 jours*
thiophène	$2{,}00.10^{-4}$	$1{,}17.10^{-4}$	$1{,}84.10^{-4}$
C_1-thiophènes			
C_2-thiophènes			
C_4-thiophènes	$1{,}02.10^{-4}$	$1{,}43.10^{-4}$	$1{,}56.10^{-4}$
2-C8thiol	$1{,}74.10^{-4}$	$2{,}38.10^{-4}$	$2{,}70.10^{-4}$
3-C8thiol	$3{,}12.10^{-4}$	$4{,}27.10^{-4}$	$4{,}84.10^{-4}$
alkyl-thiacycloalcanes	$8{,}47.10^{-5}$	$1{,}72.10^{-4}$	$1{,}98.10^{-4}$
1-C8thiol	$6{,}06.10^{-5}$	$1{,}06.10^{-4}$	$1{,}17.10^{-4}$
alkyl-BT	$6{,}53.10^{-5}$	$4{,}90.10^{-5}$	$7{,}43.10^{-5}$

Tableau 3.2.1. Quantité des produits soufrés dosés par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 310°C, 700 bar.

- ***Pyrolyse à 330°C, 700 bar***

	3 jours	*7 jours*	*13 jours*
thiophène	$1{,}75.10^{-4}$	$3{,}85.10^{-4}$	$6{,}83.10^{-4}$
C_1-thiophènes		$5{,}16.10^{-5}$	$2{,}35.10^{-4}$
C_2-thiophènes		$2{,}64E.10^{-5}$	$1{,}17.10^{-4}$
C_4-thiophènes	$1{,}08.10^{-4}$	$1{,}43.10^{-4}$	$4{,}44.10^{-4}$
2-C8thiol	$1{,}93.10^{-4}$	$2{,}36.10^{-4}$	$5{,}51.10^{-4}$
3-C8thiol	$3{,}64.10^{-4}$	$4{,}34.10^{-4}$	$7{,}94.10^{-4}$
alkyl-thiacycloalcanes	$1{,}54.10^{-4}$	$2{,}11.10^{-4}$	$4{,}30.10^{-4}$
1-C8thiol	$7{,}82.10^{-5}$	$1{,}06.10^{-4}$	$3{,}51.10^{-4}$
alkyl-BT	$6{,}19.10^{-5}$	$7{,}70.10^{-5}$	$2{,}22.10^{-4}$

Tableau 3.2.2. Quantité des produits soufrés dosés par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 330°C, 700 bar.

- ***Pyrolyse à 350°C, 700 bar***

	3 jours	*7 jours*	*13 jours*
thiophène	$1{,}34.10^{-4}$	$4{,}20.10^{-4}$	$8{,}29.10^{-4}$
C_1-thiophènes	$1{,}36.10^{-4}$	$1{,}69.10^{-4}$	$4{,}72.10^{-4}$
C_2-thiophènes	$8{,}12.10^{-5}$	$9{,}50.10^{-5}$	$2{,}66.10^{-4}$
C_4-thiophènes	$2{,}20.10^{-4}$	$3{,}19.10^{-4}$	$4{,}80.10^{-4}$
2-C8thiol	$3{,}23.10^{-4}$	$4{,}94.10^{-4}$	$5{,}35.10^{-4}$
3-C8thiol	$5{,}56.10^{-4}$	$7{,}36.10^{-4}$	$7{,}62.10^{-4}$
alkyl-thiacycloalcanes	$2{,}73.10^{-4}$	$3{,}81.10^{-4}$	$4{,}82.10^{-4}$
1-C8thiol	$1{,}52.10^{-4}$	$3{,}20.10^{-4}$	$3{,}44.10^{-4}$
alkyl-BT	$7{,}10.10^{-5}$	$1{,}15.10^{-4}$	$2{,}51.10^{-4}$

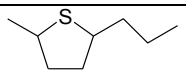
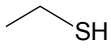
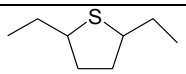
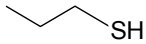
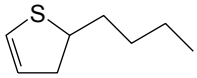
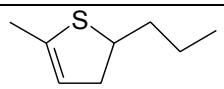
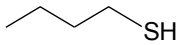
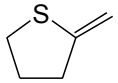
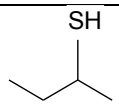
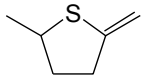
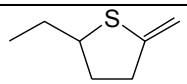
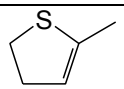
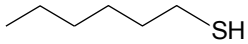
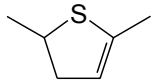
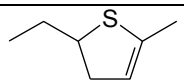
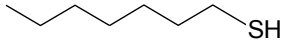
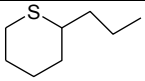
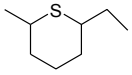
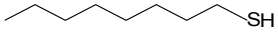
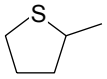
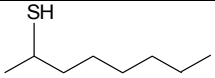
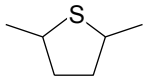
Tableau 3.2.3. Quantité des produits soufrés dosés par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S à 350°C, 700 bar.

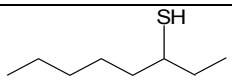
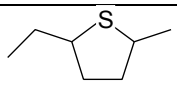
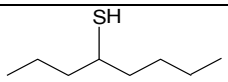
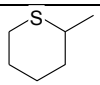
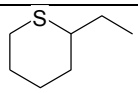
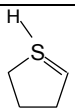
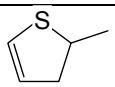
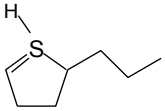
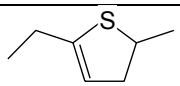
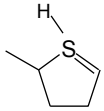
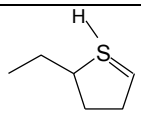
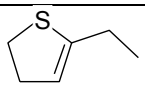
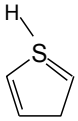
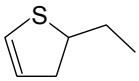
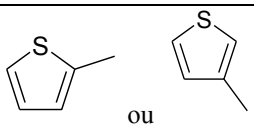
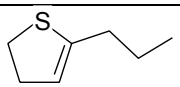
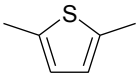
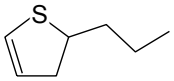
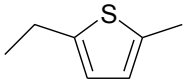
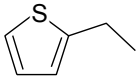
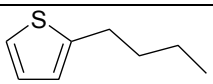
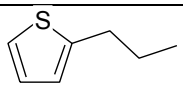
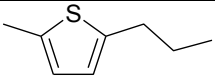
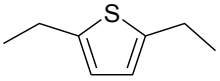
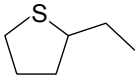
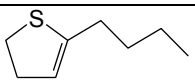
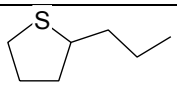
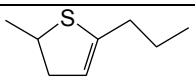
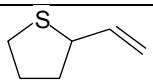
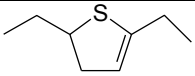
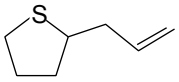
Annexe 4.1

Nomenclature des espèces (molécules, radicaux) impliquées dans la pyrolyse du mélange n-octane/H_2S

Les réactions croisées entre n-octane et H_2S comprennent 2486 processus et 208 espèces soufrées ajoutées dont 72 molécules et 208 radicaux qui sont représentés dans les tableaux suivants.

Tableau des molécules soufrées

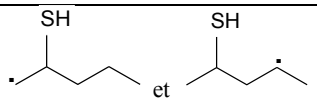
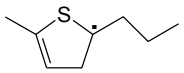
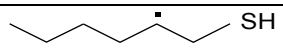
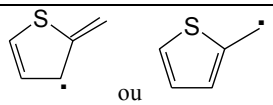
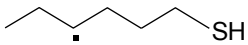
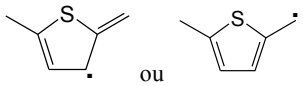
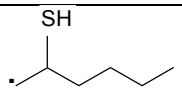
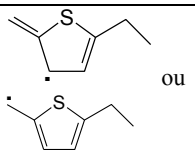
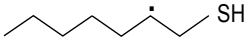
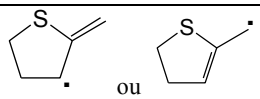
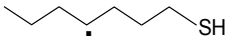
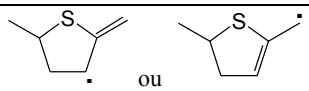
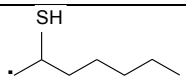
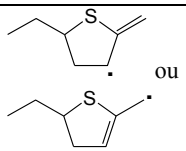
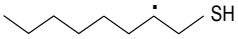
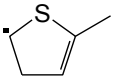
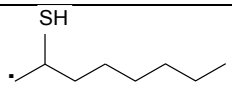
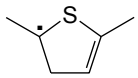
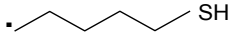
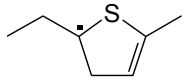
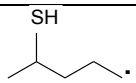
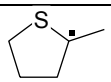
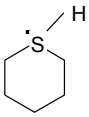
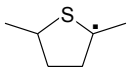
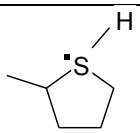
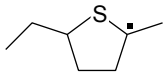
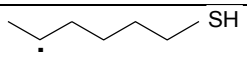
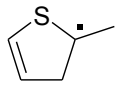
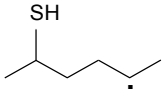
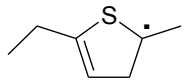
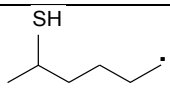
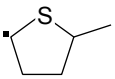
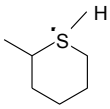
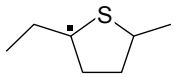
Composé	Formule	Composé	Formule
P1CH3SH		P37thiapen	
P2C2H5SH		P38thiapen	
P3C3H7SH		P39thiapene	
P4C3H7SH-r		P40thiapene	
P5C4H9SH		P41thiapene	
P6C4H9SH-r		P42thiapene	
P7C5H11SH		P43thiapene	
P8C5H11SH-r		P44thiapene	
P9C6H13SH		P45thiapene	
P10C6H13SH-r		P46thiapene	
P11C7H15SH		P47thiahex	
P12C7H15SH-r		P48thiahex	
P13C8H17SH		P49thiolane	
P14C8H17SH		P50thiolane	

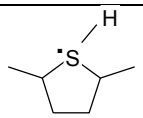
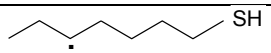
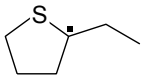
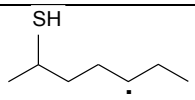
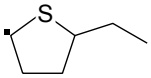
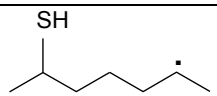
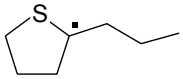
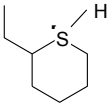
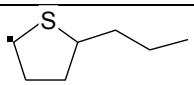
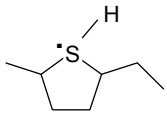
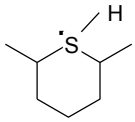
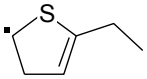
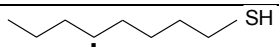
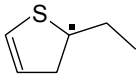
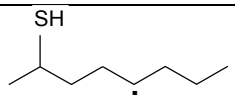
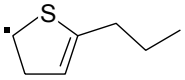
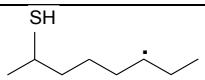
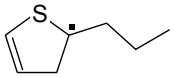
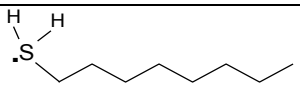
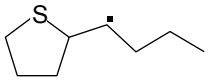
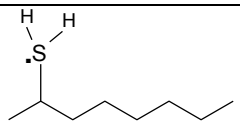
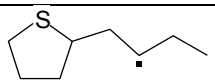
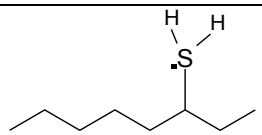
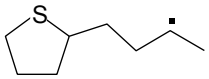
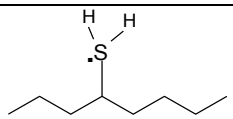
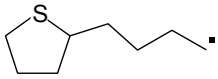
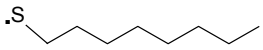
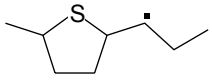
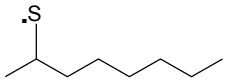
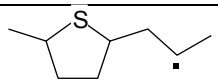
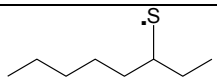
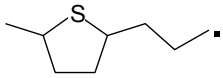
P15C8H17SH		P51thiolane	
P16C8H17SH		TCH	
P17thiophene		TCH1	
P18dht		TCH2	
P19thioph		P52thiapene	
P20thioph		P53thiapene	
P21thioph		P54thiapene	
P22thioph		P55thiapene	
P23thiophdien		P56thiapene	
P24C1thioph	 ou	P57thiapene	
P25C2thioph		P58thiapene	
P26C3thioph		P59C2thioph	
P27C4thioph		P60C3thioph	
P28C4thioph		P61thiolane	
P29C4thioph		P62thiolane	
P30thiapene		P63thiolane	
P31thiapene		P64thiapene	
P32thiapene		P65thiapene	

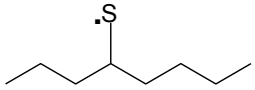
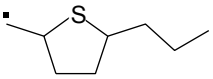
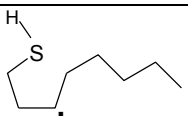
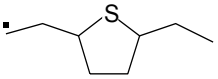
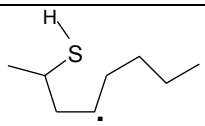
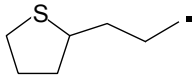
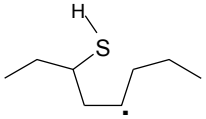
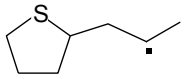
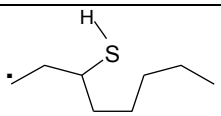
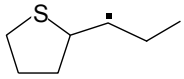
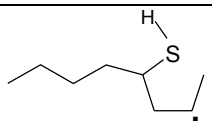
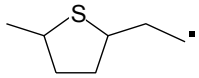
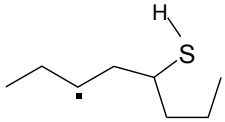
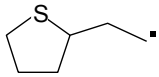
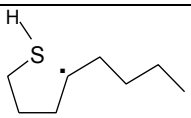
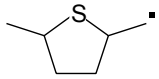
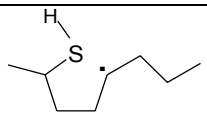
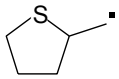
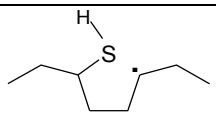
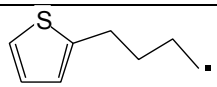
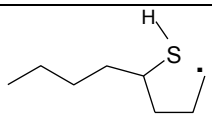
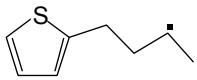
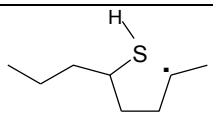
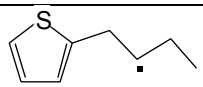
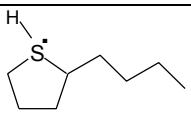
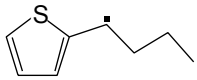
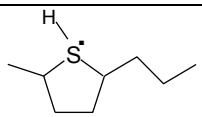
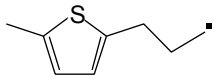
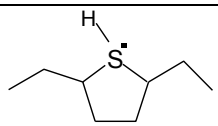
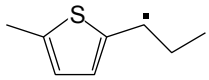
P33thiadipene		P66thiapene	
P34thiadipene		P67thiapene	
P35thiadipene		P68thiapene	
P36thiapen		P69thiapene	

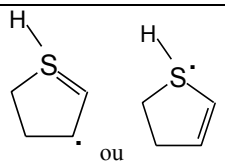
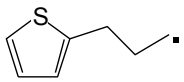
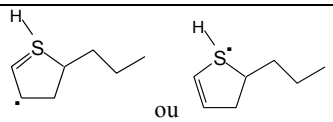
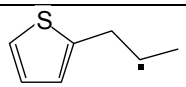
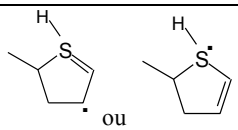
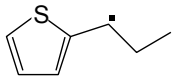
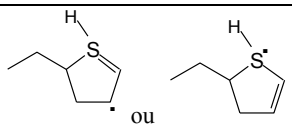
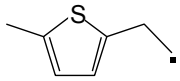
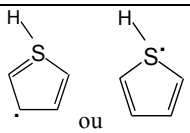
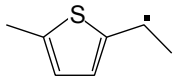
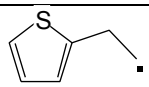
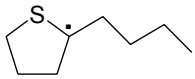
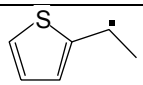
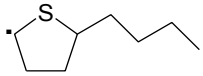
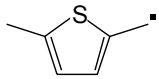
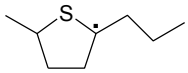
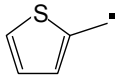
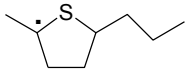
Tableau des radicaux

Composé	Formule	Composé	Formule
T1HS		T67thiapenyle	
T2H3S		T68thiapeneyl	
T3HS2		T69thiapeneyl	
T4C2H4SH		T70thiapeneyl	
T5C3H6SH		T71C8H16SH	
T6C3H6SH-r		T72C8H16SH	
T7C4H8SH		T73C8H16SH	
T7bC4H8SH		T74C8H16SH	
T8C4H8SH-r	et	T75thiahexyl	
T9C5H10SH		T76thiahexyl	
T9bC5H10SH		T77thiapeneyl	

T10C5H10SH-r		T78thiapeneyl	
T11C6H12SH		T79thiadipenyl	
T11bC6H12SH		T80thiadipenyl	
T12C6H12SH-r		T81thiadipenyl	
T13C7H14SH		T82thiapyl	
T13bC7H14SH		T83thiapyl	
T14C7H14SH-r		T84thiapyl	
T15C8H16SH		T85thiapyl	
T16C8H16SH-r		T86thiapyl	
T17C5H10SH		T87thiapyl	
T18C5H10SH		T88thiapenyle	
T19C5H10SH		T89thiapenyle	
T20C5H10SH		T90thiapenyle	
T21C6H12SH		T91thiapyl	
T22C6H12SH		T92thiapyl	
T23C6H12SH		T93thiapenyle	
T24C6H12SH		T94thiapenyle	

T25C6H12SH		T95thiapenyle	
T26C7H14SH		T96thiapenyle	
T27C7H14SH		T97thiapenyle	
T28C7H14SH		T98thiapenyle	
T29C7H14SH		T99thiapenyle	
T30C7H14SH		Thiapyl1	
T31C7H14SH		Thiapyl2	
T32C8H16SH		Thiapyl3	
T33C8H16SH		Thiapyl4	
T34C8H16SH		Thiapyl5	
T35C8H17SH2		Thiapyl6	
T36C8H17SH2		Thiapyl7	
T37C8H17SH2		Thiapyl8	
T38C8H17SH2		Thiapyl9	
T39C8H17S		Thiapyl10	
T40C8H17S		Thiapyl11	
T41C8H17S		Thiapyl12	

T42C8H17S		Thiapyl13	
T43C8H16SH		Thiapyl14	
T44C8H16SH		Thiapyl15	
T45C8H16SH		Thiapyl16	
T46C8H16SH		Thiapyl17	
T47C8H16SH		Thiapyl18	
T48C8H16SH		Thiapyl19	
T49C8H16SH		Thiapyl20	
T50C8H16SH		Thiapyl21	
T51C8H16SH		Thiapyl22	
T52C8H16SH		Thiapyl23	
T53C8H16SH		Thiapyl24	
T54thiapenyl		Thiapyl25	
T55thiapenyl		Thiapyl26	
T56thiapenyl		Thiapyl27	

T57thiophyl	 ou	Thiapyl28	
T58thiophyl	 ou	Thiapyl29	
T59thiophyl	 ou	Thiapyl30	
T60thiophyl	 ou	Thiapyl31	
T61thiophdyl	 ou	Thiapyl32	
T62dhtyl		Thiapyl33	
T63thiapenyle		Thiapyl34	
T64thiapenyle		Thiapyl35	
T65thiapenyle		Thiapyl36	
T66thiapenyle			

Annexe 4.2

Mécanisme de pyrolyse de n-octane pur

MECANISME PRIMAIRE

Amorçages unimoléculaires

1.	nC8=>R20C4H9+R20C4H9	1.10E+17	0.0	83408.0
2.	nC8=>R19C3H7+R21C5H11	1.10E+17	0.0	83837.0
3.	nC8=>R11C2H5+R22C6H13	1.10E+17	0.0	83796.0
4.	nC8=>R4CH3+R23C7H15	1.10E+17	0.0	85674.0

Isomérisations bimoléculaires

5.	nC8+R24C8H17=>nC8+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
6.	nC8+R24C8H17=>nC8+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
7.	nC8+R24C8H17=>nC8+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
8.	nC8+R25C8H17=>nC8+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
9.	nC8+R25C8H17=>nC8+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
10.	nC8+R25C8H17=>nC8+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
11.	nC8+R26C8H17=>nC8+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
12.	nC8+R26C8H17=>nC8+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
13.	nC8+R26C8H17=>nC8+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
14.	nC8+R27C8H17=>nC8+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
15.	nC8+R27C8H17=>nC8+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
16.	nC8+R27C8H17=>nC8+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0

Isomérisations unimoléculaires

17.	R20C4H9=>R28C4H9	5.60E+12	0.0	36200.0
18.	R21C5H11=>R29C5H11	5.60E+12	0.0	36200.0
19.	R21C5H11=>R30C5H11	9.70E+11	0.0	18500.0
20.	R22C6H13=>R31C6H13	9.70E+08	0.0	36200.0
21.	R22C6H13=>R32C6H13	1.70E+11	0.0	13200.0
22.	R31C6H13=>R32C6H13	5.60E+12	0.0	36200.0
23.	R23C7H15=>R33C7H15	1.70E+11	0.0	36200.0
24.	R23C7H15=>R34C7H15	9.70E+11	0.0	18500.0
25.	R23C7H15=>R35C7H15	2.90E+10	0.0	18600.0
26.	R33C7H15=>R35C7H15	9.70E+11	0.0	18500.0
27.	R34C7H15=>R35C7H15	1.10E+13	0.0	36200.0
28.	R24C8H17=>R26C8H17	2.90E+10	0.0	36200.0
29.	R24C8H17=>R27C8H17	1.70E+11	0.0	18500.0
30.	R24C8H17=>R25C8H17	4.90E+09	0.0	22100.0
31.	R25C8H17=>R27C8H17	9.70E+11	0.0	36200.0
32.	R25C8H17=>R26C8H17	1.70E+11	0.0	13200.0

33.	R26C8H17=>R27C8H17	5.60E+12	0.0	36200.0

Décompositions par beta-scission des radicaux C8

34.	R24C8H17=>C2H4+R22C6H13	2.00E+14	0.0	28700.0
35.	R25C8H17=>C3H6+R21C5H11	6.68E+13	0.0	28700.0
36.	R26C8H17=>C4H8+R20C4H9	6.68E+13	0.0	28700.0
37.	R26C8H17=>C7H14+R4CH3	6.68E+13	0.0	31000.0
38.	R27C8H17=>C6H12+R11C2H5	6.68E+13	0.0	28700.0
39.	R27C8H17=>C5H10+R19C3H7	6.68E+13	0.0	28700.0
40.	R23C7H15=>R21C5H11+C2H4	2.00E+14	0.0	28700.0
41.	R33C7H15=>R20C4H9+C3H6	6.68E+13	0.0	28700.0
42.	R34C7H15=>R4CH3+C6H12	6.68E+13	0.0	31000.0
43.	R34C7H15=>R19C3H7+C4H8	6.68E+13	0.0	28700.0
44.	R35C7H15=>R11C2H5+C5H10	6.68E+13	0.0	28700.0
45.	R22C6H13=>R20C4H9+C2H4	2.00E+14	0.0	28700.0
46.	R31C6H13=>R19C3H7+C3H6	6.68E+13	0.0	28700.0
47.	R32C6H13=>R11C2H5+C4H8	6.68E+13	0.0	28700.0
48.	R32C6H13=>R4CH3+C5H10	6.68E+13	0.0	31000.0
49.	R21C5H11=>R19C3H7+C2H4	2.00E+14	0.0	28700.0
50.	R29C5H11=>R11C2H5+C3H6	6.68E+13	0.0	28700.0
51.	R30C5H11=>R4CH3+C4H8	6.68E+13	0.0	31000.0
52.	R20C4H9=>R11C2H5+C2H4	6.68E+13	0.0	28700.0
53.	R28C4H9=>R4CH3+C3H6	6.68E+13	0.0	31000.0
54.	R19C3H7=>R4CH3+C2H4	6.68E+13	0.0	31000.0

Métathèses

55.	nC8+R4CH3=>CH4+R24C8H17	5.00E+12	0.0	13134.0
56.	nC8+R4CH3=>CH4+R25C8H17	4.00E+11	0.0	9600.0
57.	nC8+R4CH3=>CH4+R26C8H17	4.00E+11	0.0	9600.0
58.	nC8+R4CH3=>CH4+R27C8H17	4.00E+11	0.0	9600.0
59.	nC8+R11C2H5=>C2H6+R24C8H17	6.00E+11	0.0	13500.0
60.	nC8+R11C2H5=>C2H6+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11000.0
61.	nC8+R11C2H5=>C2H6+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11000.0
62.	nC8+R11C2H5=>C2H6+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11000.0
63.	nC8+R19C3H7=>C3H8+R24C8H17	6.00E+11	0.0	13700.0
64.	nC8+R19C3H7=>C3H8+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
65.	nC8+R19C3H7=>C3H8+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
66.	nC8+R19C3H7=>C3H8+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0

67.	nC8+R19C3H7-s=>C3H8+R24C8H17	6.00E+11	0.0	13700.0
68.	nC8+R19C3H7-s=>C3H8+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
69.	nC8+R19C3H7-s=>C3H8+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
70.	nC8+R19C3H7-s=>C3H8+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
71.	nC8+R20C4H9=>C4H10+R24C8H17	6.00E+11	0.0	13700.0
72.	nC8+R20C4H9=>C4H10+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
73.	nC8+R20C4H9=>C4H10+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
74.	nC8+R20C4H9=>C4H10+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
75.	nC8+R28C4H9=>C4H10+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
76.	nC8+R28C4H9=>C4H10+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
77.	nC8+R28C4H9=>C4H10+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
78.	nC8+R28C4H9=>C4H10+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
79.	nC8+R21C5H11=>C5H12+R24C8H17	6.00E+11	0.0	13700.0
80.	nC8+R21C5H11=>C5H12+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
81.	nC8+R21C5H11=>C5H12+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
82.	nC8+R21C5H11=>C5H12+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
83.	nC8+R29C5H11=>C5H12+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
84.	nC8+R29C5H11=>C5H12+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
85.	nC8+R29C5H11=>C5H12+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
86.	nC8+R29C5H11=>C5H12+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
87.	nC8+R30C5H11=>C5H12+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
88.	nC8+R30C5H11=>C5H12+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
89.	nC8+R30C5H11=>C5H12+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
90.	nC8+R30C5H11=>C5H12+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
91.	nC8+R22C6H13=>C6H14+R24C8H17	6.00E+11	0.0	13700.0
92.	nC8+R22C6H13=>C6H14+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
93.	nC8+R22C6H13=>C6H14+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
94.	nC8+R22C6H13=>C6H14+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11400.0
95.	nC8+R31C6H13=>C6H14+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
96.	nC8+R31C6H13=>C6H14+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
97.	nC8+R31C6H13=>C6H14+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
98.	nC8+R31C6H13=>C6H14+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
99.	nC8+R32C6H13=>C6H14+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
100.	nC8+R32C6H13=>C6H14+R25C8H17	4.00E+12	0.0	12400.0
101.	nC8+R32C6H13=>C6H14+R26C8H17	4.00E+12	0.0	12400.0
102.	nC8+R32C6H13=>C6H14+R27C8H17	4.00E+12	0.0	12400.0
103.	nC8+R23C7H15=>C7H16+R24C8H17	6.00E+11	0.0	13700.0

104.	nC8+R23C7H15=>C7H16+R25C8H17	4.00E+12	0.0	11400.0
105.	nC8+R23C7H15=>C7H16+R26C8H17	4.00E+12	0.0	11400.0
106.	nC8+R23C7H15=>C7H16+R27C8H17	4.00E+12	0.0	11400.0
107.	nC8+R33C7H15=>C7H16+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
108.	nC8+R33C7H15=>C7H16+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
109.	nC8+R33C7H15=>C7H16+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
110.	nC8+R33C7H15=>C7H16+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
111.	nC8+R34C7H15=>C7H16+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
112.	nC8+R34C7H15=>C7H16+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
113.	nC8+R34C7H15=>C7H16+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
114.	nC8+R34C7H15=>C7H16+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
115.	nC8+R35C7H15=>C7H16+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
116.	nC8+R35C7H15=>C7H16+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
117.	nC8+R35C7H15=>C7H16+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
118.	nC8+R35C7H15=>C7H16+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
Terminaisons par recombinaison				
119.	R4CH3+R4CH3=>C2H6	2.50E+13	0.0	0.0
120.	R11C2H5+R4CH3=>C3H8	2.00E+13	0.0	0.0
121.	R11C2H5+R4CH3=>C2H4+CH4	1.10E+12	0.0	0.0
122.	R11C2H5+R11C2H5=>C4H10	4.00E+12	0.0	0.0
123.	R19C3H7+R4CH3=>C4H10	2.00E+13	0.0	0.0
124.	R19C3H7+R11C2H5=>C5H12	7.90E+12	0.0	0.0
125.	R19C3H7+R19C3H7=>C6H14	4.00E+12	0.0	0.0
126.	R19C3H7-s+R4CH3=>C4H10-r	1.60E+13	0.0	0.0
127.	R19C3H7-s+R11C2H5=>C5H12-r	7.90E+12	0.0	0.0
128.	R19C3H7-s+R19C3H7-s=>C6H14-r	3.20E+12	0.0	0.0
129.	R19C3H7+R19C3H7-s=>C6H14-r	7.90E+12	0.0	0.0
130.	R20C4H9+R4CH3=>C5H12	2.00E+13	0.0	0.0
131.	R20C4H9+R11C2H5=>C6H14	1.00E+13	0.0	0.0
132.	R20C4H9+R19C3H7=>C7H16	7.90E+12	0.0	0.0
133.	R20C4H9+R19C3H7-s=>C7H16-r	6.30E+12	0.0	0.0
134.	R20C4H9+R20C4H9=>nC8	4.00E+12	0.0	0.0
135.	R28C4H9+R4CH3=>C5H12-r	1.60E+13	0.0	0.0
136.	R28C4H9+R11C2H5=>C6H14-r	3.40E+12	0.0	0.0
137.	R28C4H9+R19C3H7=>C7H16-r	3.40E+12	0.0	0.0
138.	R28C4H9+R19C3H7-s=>C7H16-r	3.40E+12	0.0	0.0
139.	R28C4H9+R20C4H9=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0

140.	R28C4H9+R28C4H9=>C8H18-r	1.70E+12	0.0	0.0
141.	R21C5H11+R4CH3=>C6H14	3.40E+12	0.0	0.0
142.	R21C5H11+R11C2H5=>C7H16	3.40E+12	0.0	0.0
143.	R21C5H11+R19C3H7=>nC8	3.40E+12	0.0	0.0
144.	R21C5H11+R19C3H7-s=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0
145.	R21C5H11+R20C4H9=>C9H20	3.40E+12	0.0	0.0
146.	R21C5H11+R28C4H9=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
147.	R21C5H11+R21C5H11=>C10H22	1.70E+12	0.0	0.0
148.	R29C5H11+R4CH3=>C6H14-r	3.40E+12	0.0	0.0
149.	R29C5H11+R11C2H5=>C7H16-r	3.40E+12	0.0	0.0
150.	R29C5H11+R19C3H7=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0
151.	R29C5H11+R19C3H7-s=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0
152.	R29C5H11+R20C4H9=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
153.	R29C5H11+R28C4H9=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
154.	R29C5H11+R21C5H11=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
155.	R29C5H11+R29C5H11=>C10H22-r	1.70E+12	0.0	0.0
156.	R30C5H11+R4CH3=>C6H14-r	3.40E+12	0.0	0.0
157.	R30C5H11+R11C2H5=>C7H16-r	3.40E+12	0.0	0.0
158.	R30C5H11+R19C3H7=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0
159.	R30C5H11+R19C3H7-s=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0
160.	R30C5H11+R20C4H9=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
161.	R30C5H11+R28C4H9=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
162.	R30C5H11+R21C5H11=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
163.	R30C5H11+R29C5H11=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
164.	R30C5H11+R30C5H11=>C10H22-r	1.70E+12	0.0	0.0
165.	R22C6H13+R4CH3=>C7H16	3.40E+12	0.0	0.0
166.	R22C6H13+R11C2H5=>nC8	3.40E+12	0.0	0.0
167.	R22C6H13+R19C3H7=>C9H20	3.40E+12	0.0	0.0
168.	R22C6H13+R19C3H7-s=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
169.	R22C6H13+R20C4H9=>C10H22	3.40E+12	0.0	0.0
170.	R22C6H13+R28C4H9=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
171.	R22C6H13+R21C5H11=>C11H24	3.40E+12	0.0	0.0
172.	R22C6H13+R29C5H11=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
173.	R22C6H13+R30C5H11=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
174.	R22C6H13+R22C6H13=>C12H26	1.70E+12	0.0	0.0
175.	R31C6H13+R4CH3=>C7H16-r	3.40E+12	0.0	0.0
176.	R31C6H13+R11C2H5=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0
177.	R31C6H13+R19C3H7=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
178.	R31C6H13+R19C3H7-s=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
179.	R31C6H13+R20C4H9=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
180.	R31C6H13+R28C4H9=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0

181.	R31C6H13+R21C5H11=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
182.	R31C6H13+R29C5H11=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
183.	R31C6H13+R30C5H11=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
184.	R31C6H13+R22C6H13=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
185.	R31C6H13+R31C6H13=>C12H26-r	1.70E+12	0.0	0.0
186.	R32C6H13+R4CH3=>C7H16-r	3.40E+12	0.0	0.0
187.	R32C6H13+R11C2H5=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0
188.	R32C6H13+R19C3H7=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
189.	R32C6H13+R19C3H7-s=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
190.	R32C6H13+R20C4H9=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
191.	R32C6H13+R28C4H9=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
192.	R32C6H13+R21C5H11=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
193.	R32C6H13+R29C5H11=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
194.	R32C6H13+R30C5H11=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
195.	R32C6H13+R22C6H13=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
196.	R32C6H13+R31C6H13=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
197.	R32C6H13+R32C6H13=>C12H26-r	1.70E+12	0.0	0.0
198.	R23C7H15+R4CH3=>nC8	3.40E+12	0.0	0.0
199.	R23C7H15+R11C2H5=>C9H20	3.40E+12	0.0	0.0
200.	R23C7H15+R19C3H7=>C10H22	3.40E+12	0.0	0.0
201.	R23C7H15+R19C3H7-s=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
202.	R23C7H15+R20C4H9=>C11H24	3.40E+12	0.0	0.0
203.	R23C7H15+R28C4H9=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
204.	R23C7H15+R21C5H11=>C12H26	3.40E+12	0.0	0.0
205.	R23C7H15+R29C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
206.	R23C7H15+R30C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
207.	R23C7H15+R22C6H13=>C13H28	3.40E+12	0.0	0.0
208.	R23C7H15+R31C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
209.	R23C7H15+R32C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
210.	R23C7H15+R23C7H15=>C14H30	1.70E+12	0.0	0.0
211.	R33C7H15+R4CH3=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0
212.	R33C7H15+R11C2H5=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
213.	R33C7H15+R19C3H7=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
214.	R33C7H15+R19C3H7-s=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
215.	R33C7H15+R20C4H9=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
216.	R33C7H15+R28C4H9=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
217.	R33C7H15+R21C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
218.	R33C7H15+R29C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
219.	R33C7H15+R30C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
220.	R33C7H15+R22C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
221.	R33C7H15+R31C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
222.	R33C7H15+R32C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
223.	R33C7H15+R23C7H15=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0

224.	R33C7H15+R33C7H15=>C14H30-r	1.70E+12	0.0	0.0
225.	R34C7H15+R4CH3=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0
226.	R34C7H15+R11C2H5=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
227.	R34C7H15+R19C3H7=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
228.	R34C7H15+R19C3H7-s=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
229.	R34C7H15+R20C4H9=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
230.	R34C7H15+R28C4H9=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
231.	R34C7H15+R21C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
232.	R34C7H15+R29C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
233.	R34C7H15+R30C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
234.	R34C7H15+R22C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
235.	R34C7H15+R31C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
236.	R34C7H15+R32C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
237.	R34C7H15+R23C7H15=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
238.	R34C7H15+R33C7H15=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
239.	R34C7H15+R34C7H15=>C14H30-r	1.70E+12	0.0	0.0
240.	R35C7H15+R4CH3=>C8H18-r	3.40E+12	0.0	0.0
241.	R35C7H15+R11C2H5=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
242.	R35C7H15+R19C3H7=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
243.	R35C7H15+R19C3H7-s=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
244.	R35C7H15+R20C4H9=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
245.	R35C7H15+R28C4H9=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
246.	R35C7H15+R21C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
247.	R35C7H15+R29C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
248.	R35C7H15+R30C5H11=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
249.	R35C7H15+R22C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
250.	R35C7H15+R31C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
251.	R35C7H15+R32C6H13=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
252.	R35C7H15+R23C7H15=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
253.	R35C7H15+R33C7H15=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
254.	R35C7H15+R34C7H15=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
255.	R35C7H15+R35C7H15=>C14H30-r	1.70E+12	0.0	0.0
256.	R24C8H17+R4CH3=>C9H20	3.40E+12	0.0	0.0
257.	R24C8H17+R11C2H5=>C10H22	3.40E+12	0.0	0.0
258.	R24C8H17+R19C3H7=>C11H24	3.40E+12	0.0	0.0
259.	R24C8H17+R19C3H7-s=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
260.	R24C8H17+R20C4H9=>C12H26	3.40E+12	0.0	0.0
261.	R24C8H17+R28C4H9=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
262.	R24C8H17+R21C5H11=>C13H28	3.40E+12	0.0	0.0
263.	R24C8H17+R29C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
264.	R24C8H17+R30C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
265.	R24C8H17+R22C6H13=>C14H30	3.40E+12	0.0	0.0
266.	R24C8H17+R31C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0

267.	R24C8H17+R32C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
268.	R24C8H17+R23C7H15=>C15H32	3.40E+12	0.0	0.0
269.	R24C8H17+R33C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
270.	R24C8H17+R34C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
271.	R24C8H17+R35C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
272.	R24C8H17+R24C8H17=>C16H34	1.70E+12	0.0	0.0
273.	R24C8H17+R25C8H17=>C16H34-r	3.40E+12	0.0	0.0
274.	R24C8H17+R26C8H17=>C16H34-r	3.40E+12	0.0	0.0
275.	R24C8H17+R27C8H17=>C16H34-r	3.40E+12	0.0	0.0
276.	R25C8H17+R4CH3=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
277.	R25C8H17+R11C2H5=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
278.	R25C8H17+R19C3H7=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
279.	R25C8H17+R19C3H7-s=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
280.	R25C8H17+R20C4H9=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
281.	R25C8H17+R28C4H9=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
282.	R25C8H17+R21C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
283.	R25C8H17+R29C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
284.	R25C8H17+R30C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
285.	R25C8H17+R22C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
286.	R25C8H17+R31C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
287.	R25C8H17+R32C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
288.	R25C8H17+R23C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
289.	R25C8H17+R33C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
290.	R25C8H17+R34C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
291.	R25C8H17+R35C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
292.	R25C8H17+R25C8H17=>C16H34-r	1.70E+12	0.0	0.0
293.	R25C8H17+R26C8H17=>C16H34-r	3.40E+12	0.0	0.0
294.	R25C8H17+R27C8H17=>C16H34-r	3.40E+12	0.0	0.0
295.	R26C8H17+R4CH3=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
296.	R26C8H17+R11C2H5=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
297.	R26C8H17+R19C3H7=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
298.	R26C8H17+R19C3H7-s=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
299.	R26C8H17+R20C4H9=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
300.	R26C8H17+R28C4H9=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
301.	R26C8H17+R21C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
302.	R26C8H17+R29C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
303.	R26C8H17+R30C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
304.	R26C8H17+R22C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
305.	R26C8H17+R31C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
306.	R26C8H17+R32C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
307.	R26C8H17+R23C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
308.	R26C8H17+R33C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
309.	R26C8H17+R34C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
310.	R26C8H17+R35C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0

311.	R26C8H17+R26C8H17=>C16H34-r	1.70E+12	0.0	0.0
312.	R26C8H17+R27C8H17=>C16H34-r	3.40E+12	0.0	0.0
313.	R27C8H17+R4CH3=>C9H20-r	3.40E+12	0.0	0.0
314.	R27C8H17+R11C2H5=>C10H22-r	3.40E+12	0.0	0.0
315.	R27C8H17+R19C3H7=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
316.	R27C8H17+R19C3H7-s=>C11H24-r	3.40E+12	0.0	0.0
317.	R27C8H17+R20C4H9=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
318.	R27C8H17+R28C4H9=>C12H26-r	3.40E+12	0.0	0.0
319.	R27C8H17+R21C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
320.	R27C8H17+R29C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
321.	R27C8H17+R30C5H11=>C13H28-r	3.40E+12	0.0	0.0
322.	R27C8H17+R22C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
323.	R27C8H17+R31C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
324.	R27C8H17+R32C6H13=>C14H30-r	3.40E+12	0.0	0.0
325.	R27C8H17+R23C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
326.	R27C8H17+R33C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
327.	R27C8H17+R34C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
328.	R27C8H17+R35C7H15=>C15H32-r	3.40E+12	0.0	0.0
329.	R27C8H17+R27C8H17=>C16H34-r	1.70E+12	0.0	0.0

MECANISME SECONDAIRE

Additions sur les alcènes

330.	R4CH3+C2H4=>R19C3H7	2.10E+11	0.0	7350.0
331.	R4CH3+C3H6=>R28C4H9	1.00E+11	0.0	8500.0
332.	R4CH3+C4H8=>R29C5H11	1.00E+11	0.0	8500.0
333.	R4CH3+C5H10=>R31C6H13	1.00E+11	0.0	8500.0
334.	R4CH3+C6H12=>R33C7H15	1.00E+11	0.0	8500.0
335.	R4CH3+C7H14=>R26C8H17	1.00E+11	0.0	8500.0
336.	R4CH3+C8H16=>R40C9H19	1.00E+11	0.0	8500.0
337.	R4CH3+C3H6=>R28C4H9-r	1.00E+11	0.0	8500.0
338.	R4CH3+C4H8=>R21C5H11-r	1.00E+11	0.0	8500.0
339.	R4CH3+C5H10=>R31C6H13-r	1.00E+11	0.0	8500.0
340.	R4CH3+C6H12=>R33C7H15-r	1.00E+11	0.0	8500.0
341.	R4CH3+C7H14=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
342.	R4CH3+C8H16=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
343.	R11C2H5+C2H4=>R28C4H9	1.00E+11	0.0	8500.0
344.	R11C2H5+C3H6=>R21C5H11	1.00E+11	0.0	8500.0
345.	R11C2H5+C4H8=>R31C6H13	1.00E+11	0.0	8500.0
346.	R11C2H5+C5H10=>R33C7H15	1.00E+11	0.0	8500.0
347.	R11C2H5+C6H12=>R27C8H17	1.00E+11	0.0	8500.0
348.	R11C2H5+C7H14=>R40C9H19	1.00E+11	0.0	8500.0
349.	R11C2H5+C8H16=>R41C10H21	1.00E+11	0.0	8500.0
350.	R11C2H5+C3H6=>R21C5H11-r	1.00E+11	0.0	8500.0
351.	R11C2H5+C4H8=>R31C6H13-r	1.00E+11	0.0	8500.0

352.	R11C2H5+C5H10=>R33C7H15-r	1.00E+11	0.0	8500.0
353.	R11C2H5+C6H12=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
354.	R11C2H5+C7H14=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
355.	R11C2H5+C8H16=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
356.	R19C3H7+C2H4=>R21C5H11	1.00E+11	0.0	8500.0
357.	R19C3H7+C3H6=>R31C6H13	1.00E+11	0.0	8500.0
358.	R19C3H7+C4H8=>R33C7H15	1.00E+11	0.0	8500.0
359.	R19C3H7+C5H10=>R27C8H17	1.00E+11	0.0	8500.0
360.	R19C3H7+C6H12=>R40C9H19	1.00E+11	0.0	8500.0
361.	R19C3H7+C7H14=>R41C10H21	1.00E+11	0.0	8500.0
362.	R19C3H7+C8H16=>R42C11H23	1.00E+11	0.0	8500.0
363.	R19C3H7+C3H6=>R31C6H13-r	1.00E+11	0.0	8500.0
364.	R19C3H7+C4H8=>R33C7H15-r	1.00E+11	0.0	8500.0
365.	R19C3H7+C5H10=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
366.	R19C3H7+C6H12=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
367.	R19C3H7+C7H14=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
368.	R19C3H7+C8H16=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
369.	R19C3H7-s+C2H4=>R21C5H11-r	1.00E+11	0.0	8500.0
370.	R19C3H7-s+C3H6=>R31C6H13-r	1.00E+11	0.0	8500.0
371.	R19C3H7-s+C4H8=>R33C7H15-r	1.00E+11	0.0	8500.0
372.	R19C3H7-s+C5H10=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
373.	R19C3H7-s+C6H12=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
374.	R19C3H7-s+C7H14=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
375.	R19C3H7-s+C8H16=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
376.	R20C4H9+C2H4=>R31C6H13	1.00E+11	0.0	8500.0
377.	R20C4H9+C3H6=>R33C7H15	1.00E+11	0.0	8500.0
378.	R20C4H9+C4H8=>R27C8H17	1.00E+11	0.0	8500.0
379.	R20C4H9+C5H10=>R40C9H19	1.00E+11	0.0	8500.0
380.	R20C4H9+C6H12=>R41C10H21	1.00E+11	0.0	8500.0
381.	R20C4H9+C7H14=>R42C11H23	1.00E+11	0.0	8500.0
382.	R20C4H9+C8H16=>R43C12H25	1.00E+11	0.0	8500.0
383.	R20C4H9+C3H6=>R33C7H15-r	1.00E+11	0.0	8500.0
384.	R20C4H9+C4H8=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
385.	R20C4H9+C5H10=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
386.	R20C4H9+C6H12=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
387.	R20C4H9+C7H14=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
388.	R20C4H9+C8H16=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
389.	R28C4H9+C2H4=>R31C6H13-r	1.00E+11	0.0	8500.0
390.	R28C4H9+C3H6=>R33C7H15-r	1.00E+11	0.0	8500.0
391.	R28C4H9+C4H8=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
392.	R28C4H9+C5H10=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
393.	R28C4H9+C6H12=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0

394.	R28C4H9+C7H14=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
395.	R28C4H9+C8H16=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
396.	R21C5H11+C2H4=>R33C7H15	1.00E+11	0.0	8500.0
397.	R21C5H11+C3H6=>R27C8H17	1.00E+11	0.0	8500.0
398.	R21C5H11+C4H8=>R40C9H19	1.00E+11	0.0	8500.0
399.	R21C5H11+C5H10=>R41C10H21	1.00E+11	0.0	8500.0
400.	R21C5H11+C6H12=>R42C11H23	1.00E+11	0.0	8500.0
401.	R21C5H11+C7H14=>R43C12H25	1.00E+11	0.0	8500.0
402.	R21C5H11+C8H16=>R44C13H27	1.00E+11	0.0	8500.0
403.	R21C5H11+C3H6=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
404.	R21C5H11+C4H8=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
405.	R21C5H11+C5H10=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
406.	R21C5H11+C6H12=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
407.	R21C5H11+C7H14=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
408.	R21C5H11+C8H16=>R44C13H27-r	1.00E+11	0.0	8500.0
409.	R29C5H11+C2H4=>R33C7H15-r	1.00E+11	0.0	8500.0
410.	R29C5H11+C3H6=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
411.	R29C5H11+C4H8=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
412.	R29C5H11+C5H10=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
413.	R29C5H11+C6H12=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
414.	R29C5H11+C7H14=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
415.	R29C5H11+C8H16=>R44C13H27-r	1.00E+11	0.0	8500.0
416.	R30C5H11+C2H4=>R33C7H15-r	1.00E+11	0.0	8500.0
417.	R30C5H11+C3H6=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
418.	R30C5H11+C4H8=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
419.	R30C5H11+C5H10=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
420.	R30C5H11+C6H12=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
421.	R30C5H11+C7H14=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
422.	R30C5H11+C8H16=>R44C13H27-r	1.00E+11	0.0	8500.0
423.	R22C6H13+C2H4=>R27C8H17	1.00E+11	0.0	8500.0
424.	R22C6H13+C3H6=>R40C9H19	1.00E+11	0.0	8500.0
425.	R22C6H13+C4H8=>R41C10H21	1.00E+11	0.0	8500.0
426.	R22C6H13+C5H10=>R42C11H23	1.00E+11	0.0	8500.0
427.	R22C6H13+C6H12=>R43C12H25	1.00E+11	0.0	8500.0
428.	R22C6H13+C7H14=>R44C13H27	1.00E+11	0.0	8500.0
429.	R22C6H13+C8H16=>R45C14H29	1.00E+11	0.0	8500.0
430.	R22C6H13+C3H6=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
431.	R22C6H13+C4H8=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
432.	R22C6H13+C5H10=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
433.	R22C6H13+C6H12=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
434.	R22C6H13+C7H14=>R44C13H27-r	1.00E+11	0.0	8500.0
435.	R22C6H13+C8H16=>R45C14H29-r	1.00E+11	0.0	8500.0

436.	R31C6H13+C2H4=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
437.	R31C6H13+C3H6=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
438.	R31C6H13+C4H8=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
439.	R31C6H13+C5H10=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
440.	R31C6H13+C6H12=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
441.	R31C6H13+C7H14=>R44C13H27-r	1.00E+11	0.0	8500.0
442.	R31C6H13+C8H16=>R45C14H29-r	1.00E+11	0.0	8500.0
443.	R32C6H13+C2H4=>R27C8H17-r	1.00E+11	0.0	8500.0
444.	R32C6H13+C3H6=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
445.	R32C6H13+C4H8=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
446.	R32C6H13+C5H10=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
447.	R32C6H13+C6H12=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
448.	R32C6H13+C7H14=>R44C13H27-r	1.00E+11	0.0	8500.0
449.	R32C6H13+C8H16=>R45C14H29-r	1.00E+11	0.0	8500.0
450.	R23C7H15+C2H4=>R40C9H19	1.00E+11	0.0	8500.0
451.	R23C7H15+C3H6=>R41C10H21	1.00E+11	0.0	8500.0
452.	R23C7H15+C4H8=>R42C11H23	1.00E+11	0.0	8500.0
453.	R23C7H15+C5H10=>R43C12H25	1.00E+11	0.0	8500.0
454.	R23C7H15+C6H12=>R44C13H27	1.00E+11	0.0	8500.0
455.	R23C7H15+C7H14=>R45C14H29	1.00E+11	0.0	8500.0
456.	R23C7H15+C8H16=>R46C15H31	1.00E+11	0.0	8500.0
457.	R23C7H15+C3H6=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
458.	R23C7H15+C4H8=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
459.	R23C7H15+C5H10=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
460.	R23C7H15+C6H12=>R44C13H27-r	1.00E+11	0.0	8500.0
461.	R23C7H15+C7H14=>R45C14H29-r	1.00E+11	0.0	8500.0
462.	R23C7H15+C8H16=>R46C15H31-r	1.00E+11	0.0	8500.0
463.	R33C7H15+C2H4=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
464.	R33C7H15+C3H6=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
465.	R33C7H15+C4H8=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
466.	R33C7H15+C5H10=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
467.	R33C7H15+C6H12=>R44C13H27-r	1.00E+11	0.0	8500.0
468.	R33C7H15+C7H14=>R45C14H29-r	1.00E+11	0.0	8500.0
469.	R33C7H15+C8H16=>R46C15H31-r	1.00E+11	0.0	8500.0
470.	R34C7H15+C2H4=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
471.	R34C7H15+C3H6=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
472.	R34C7H15+C4H8=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
473.	R34C7H15+C5H10=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
474.	R34C7H15+C6H12=>R44C13H27-r	1.00E+11	0.0	8500.0
475.	R34C7H15+C7H14=>R45C14H29-r	1.00E+11	0.0	8500.0
476.	R34C7H15+C8H16=>R46C15H31-r	1.00E+11	0.0	8500.0

477.	R35C7H15+C2H4=>R40C9H19-r	1.00E+11	0.0	8500.0
478.	R35C7H15+C3H6=>R41C10H21-r	1.00E+11	0.0	8500.0
479.	R35C7H15+C4H8=>R42C11H23-r	1.00E+11	0.0	8500.0
480.	R35C7H15+C5H10=>R43C12H25-r	1.00E+11	0.0	8500.0
481.	R35C7H15+C6H12=>R44C13H27-r	1.00E+11	0.0	8500.0
482.	R35C7H15+C7H14=>R45C14H29-r	1.00E+11	0.0	8500.0
483.	R35C7H15+C8H16=>R46C15H31-r	1.00E+11	0.0	8500.0
484.	R24C8H17+C2H4=>R41C10H21	4.00E+12	0.0	8000.0
485.	R24C8H17+C3H6=>R42C11H23	4.00E+12	0.0	8000.0
486.	R24C8H17+C4H8=>R43C12H25	4.00E+12	0.0	8000.0
487.	R24C8H17+C5H10=>R44C13H27	4.00E+12	0.0	8000.0
488.	R24C8H17+C6H12=>R45C14H29	4.00E+12	0.0	8000.0
489.	R24C8H17+C7H14=>R46C15H31	4.00E+12	0.0	8000.0
490.	R24C8H17+C8H16=>R47C16H33	4.00E+12	0.0	8000.0
491.	R24C8H17+C3H6=>R42C11H23-r	4.00E+12	0.0	8000.0
492.	R24C8H17+C4H8=>R43C12H25-r	4.00E+12	0.0	8000.0
493.	R24C8H17+C5H10=>R44C13H27-r	4.00E+12	0.0	8000.0
494.	R24C8H17+C6H12=>R45C14H29-r	4.00E+12	0.0	8000.0
495.	R24C8H17+C7H14=>R46C15H31-r	4.00E+12	0.0	8000.0
496.	R24C8H17+C8H16=>R47C16H33-r	4.00E+12	0.0	8000.0
497.	R25C8H17+C2H4=>R41C10H21-r	1.33E+12	0.0	8000.0
498.	R25C8H17+C3H6=>R42C11H23-r	1.33E+12	0.0	8000.0
499.	R25C8H17+C4H8=>R43C12H25-r	1.33E+12	0.0	8000.0
500.	R25C8H17+C5H10=>R44C13H27-r	1.33E+12	0.0	8000.0
501.	R25C8H17+C6H12=>R45C14H29-r	1.33E+12	0.0	8000.0
502.	R25C8H17+C7H14=>R46C15H31-r	1.33E+12	0.0	8000.0
503.	R25C8H17+C8H16=>R47C16H33-r	1.33E+12	0.0	8000.0
504.	R26C8H17+C2H4=>R41C10H21-r	1.33E+12	0.0	8000.0
505.	R26C8H17+C3H6=>R42C11H23-r	1.33E+12	0.0	8000.0
506.	R26C8H17+C4H8=>R43C12H25-r	1.33E+12	0.0	8000.0
507.	R26C8H17+C5H10=>R44C13H27-r	1.33E+12	0.0	8000.0
508.	R26C8H17+C6H12=>R45C14H29-r	1.33E+12	0.0	8000.0
509.	R26C8H17+C7H14=>R46C15H31-r	1.33E+12	0.0	8000.0
510.	R26C8H17+C8H16=>R47C16H33-r	1.33E+12	0.0	8000.0
511.	R27C8H17+C2H4=>R41C10H21-r	1.33E+12	0.0	8000.0
512.	R27C8H17+C3H6=>R42C11H23-r	1.33E+12	0.0	8000.0
513.	R27C8H17+C4H8=>R43C12H25-r	1.33E+12	0.0	8000.0
514.	R27C8H17+C5H10=>R44C13H27-r	1.33E+12	0.0	8000.0
515.	R27C8H17+C6H12=>R45C14H29-r	1.33E+12	0.0	8000.0
516.	R27C8H17+C7H14=>R46C15H31-r	1.33E+12	0.0	8000.0
517.	R27C8H17+C8H16=>R47C16H33-r	1.33E+12	0.0	8000.0

Métathèses

518.	CH4+R24C8H17=>R4CH3+nC8	1.00E+11	0.0	14500.0
519.	CH4+R25C8H17=>R4CH3+nC8	1.00E+11	0.0	13500.0
520.	CH4+R26C8H17=>R4CH3+nC8	1.00E+11	0.0	13500.0
521.	CH4+R27C8H17=>R4CH3+nC8	1.00E+11	0.0	13500.0
522.	C2H6+R24C8H17=>R11C2H5+nC8	1.00E+11	0.0	13500.0
523.	C2H6+R25C8H17=>R11C2H5+nC8	1.00E+11	0.0	13500.0
524.	C2H6+R26C8H17=>R11C2H5+nC8	1.00E+11	0.0	13500.0
525.	C2H6+R27C8H17=>R11C2H5+nC8	1.00E+11	0.0	13500.0
526.	C3H8+R24C8H17=>R19C3H7+nC8	1.00E+11	0.0	13500.0
527.	C3H8+R25C8H17=>R19C3H7+nC8	1.00E+11	0.0	12900.0
528.	C3H8+R26C8H17=>R19C3H7+nC8	1.00E+11	0.0	12900.0
529.	C3H8+R27C8H17=>R19C3H7+nC8	1.00E+11	0.0	12900.0
530.	C4H10+R24C8H17=>R20C4H9+nC8	1.00E+11	0.0	13500.0
531.	C4H10+R25C8H17=>R20C4H9+nC8	1.00E+11	0.0	12900.0
532.	C4H10+R26C8H17=>R20C4H9+nC8	1.00E+11	0.0	12900.0
533.	C4H10+R27C8H17=>R20C4H9+nC8	1.00E+11	0.0	12900.0
534.	C5H12+R24C8H17=>R21C5H11+nC8	1.00E+11	0.0	13500.0
535.	C5H12+R25C8H17=>R21C5H11+nC8	1.00E+11	0.0	12900.0
536.	C5H12+R26C8H17=>R21C5H11+nC8	1.00E+11	0.0	12900.0
537.	C5H12+R27C8H17=>R21C5H11+nC8	1.00E+11	0.0	12900.0

Décompositions par beta-scission

538	R28C4H9-r=>R4CH3+C3H6	2.00E+13	0.0	31000.0
539	R21C5H11-r=>R4CH3+C4H8	2.00E+13	0.0	31000.0
540	R21C5H11-r=>R11C2H5+C3H6	2.00E+13	0.0	28700.0
541	R21C5H11-r=>R19C3H7+C2H4	2.00E+13	0.0	28700.0
542	R31C6H13-r=>R4CH3+C4H8	2.00E+13	0.0	31000.0
543	R31C6H13-r=>R11C2H5+C4H8	2.00E+13	0.0	28700.0
544	R31C6H13-r=>R19C3H7+C3H6	2.00E+13	0.0	28700.0
545	R31C6H13-r=>R20C4H9+C2H4	2.00E+13	0.0	28700.0
546	R33C7H15-r=>R4CH3+C6H12	2.00E+13	0.0	31000.0
547	R33C7H15-r=>R11C2H5+C5H10	2.00E+13	0.0	28700.0
548	R33C7H15-r=>R19C3H7+C4H8	2.00E+13	0.0	28700.0
549	R33C7H15-r=>R20C4H9+C3H6	2.00E+13	0.0	28700.0
550	R33C7H15-r=>R21C5H11+C2H4	2.00E+13	0.0	28700.0
551	R27C8H17-r=>R4CH3+C7H14	2.00E+13	0.0	31000.0

552	R27C8H17-r=>R11C2H5+C6H12	2.00E+13	0.0	28700.0
553	R27C8H17-r=>R19C3H7+C5H10	2.00E+13	0.0	28700.0
554	R27C8H17-r=>R20C4H9+C4H8	2.00E+13	0.0	28700.0
555	R27C8H17-r=>R21C5H11+C3H6	2.00E+13	0.0	28700.0
556	R27C8H17-r=>R22C6H13+C2H4	2.00E+13	0.0	28700.0
557	R40C9H19-r=>R4CH3+C8H16	2.00E+13	0.0	31000.0
558	R40C9H19-r=>R11C2H5+C7H14	2.00E+13	0.0	28700.0
559	R40C9H19-r=>R19C3H7+C6H12	2.00E+13	0.0	28700.0
560	R40C9H19-r=>R20C4H9+C5H10	2.00E+13	0.0	28700.0
561	R40C9H19-r=>R21C5H11+C4H8	2.00E+13	0.0	28700.0
562	R40C9H19-r=>R22C6H13+C3H6	2.00E+13	0.0	28700.0
563	R40C9H19-r=>R23C7H15+C2H4	2.00E+13	0.0	28700.0
564	R41C10H21-r=>R11C2H5+C8H16	2.00E+13	0.0	28700.0
565	R41C10H21-r=>R19C3H7+C7H14	2.00E+13	0.0	28700.0
566	R41C10H21-r=>R20C4H9+C6H12	2.00E+13	0.0	28700.0
567	R41C10H21-r=>R21C5H11+C5H10	2.00E+13	0.0	28700.0
568	R41C10H21-r=>R22C6H13+C4H8	2.00E+13	0.0	28700.0
569	R41C10H21-r=>R23C7H15+C3H6	2.00E+13	0.0	28700.0
570	R41C10H21-r=>R24C8H17+C2H4	2.00E+13	0.0	28700.0
571	R42C11H23-r=>R19C3H7+C8H16	2.00E+13	0.0	28700.0
572	R42C11H23-r=>R20C4H9+C7H14	2.00E+13	0.0	28700.0
573	R42C11H23-r=>R21C5H11+C6H12	2.00E+13	0.0	28700.0
574	R42C11H23-r=>R22C6H13+C5H10	2.00E+13	0.0	28700.0
575	R42C11H23-r=>R23C7H15+C4H8	2.00E+13	0.0	28700.0
576	R42C11H23-r=>R24C8H17+C3H6	2.00E+13	0.0	28700.0
577	nC8+R28C4H9-r=>C4H10-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
578	nC8+R28C4H9-r=>C4H10-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
579	nC8+R28C4H9-r=>C4H10-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
580	nC8+R28C4H9-r=>C4H10-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
581	nC8+R21C5H11-r=>C5H12-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
582	nC8+R21C5H11-r=>C5H12-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
583	nC8+R21C5H11-r=>C5H12-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
584	nC8+R21C5H11-r=>C5H12-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
585	nC8+R30C5H11-r=>C5H12-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
586	nC8+R30C5H11-r=>C5H12-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
587	nC8+R30C5H11-r=>C5H12-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
588	nC8+R30C5H11-r=>C5H12-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
589	nC8+R29C5H11-r=>C5H12-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
590	nC8+R29C5H11-r=>C5H12-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0

591	nC8+R29C5H11-r=>C5H12-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
592	nC8+R29C5H11-r=>C5H12-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
593	nC8+R22C6H13-r=>C6H14-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
594	nC8+R22C6H13-r=>C6H14-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
595	nC8+R22C6H13-r=>C6H14-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
596	nC8+R22C6H13-r=>C6H14-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
597	nC8+R31C6H13-r=>C6H14-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
598	nC8+R31C6H13-r=>C6H14-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
599	nC8+R31C6H13-r=>C6H14-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
600	nC8+R31C6H13-r=>C6H14-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
601	nC8+R23C7H15-r=>C7H16-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
602	nC8+R23C7H15-r=>C7H16-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
603	nC8+R23C7H15-r=>C7H16-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
604	nC8+R23C7H15-r=>C7H16-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
605	nC8+R33C7H15-r=>C7H16-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
606	nC8+R33C7H15-r=>C7H16-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
607	nC8+R33C7H15-r=>C7H16-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
608	nC8+R33C7H15-r=>C7H16-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
609	nC8+R34C7H15-r=>C7H16-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
610	nC8+R34C7H15-r=>C7H16-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
611	nC8+R34C7H15-r=>C7H16-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
612	nC8+R34C7H15-r=>C7H16-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
613	nC8+R35C7H15-r=>C7H16-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
614	nC8+R35C7H15-r=>C7H16-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
615	nC8+R35C7H15-r=>C7H16-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
616	nC8+R35C7H15-r=>C7H16-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
617	nC8+R24C8H17-r=>C8H18-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
618	nC8+R24C8H17-r=>C8H18-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
619	nC8+R24C8H17-r=>C8H18-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
620	nC8+R24C8H17-r=>C8H18-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
621	nC8+R25C8H17-r=>C8H18-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
622	nC8+R25C8H17-r=>C8H18-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
623	nC8+R25C8H17-r=>C8H18-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
624	nC8+R25C8H17-r=>C8H18-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
625	nC8+R26C8H17-r=>C8H18-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
626	nC8+R26C8H17-r=>C8H18-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
627	nC8+R26C8H17-r=>C8H18-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0

628	nC8+R26C8H17-r=>C8H18-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
629	nC8+R27C8H17-r=>C8H18-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
630	nC8+R27C8H17-r=>C8H18-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
631	nC8+R27C8H17-r=>C8H18-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
632	nC8+R27C8H17-r=>C8H18-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
633	nC8+R40C9H19-r=>C9H20-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
634	nC8+R40C9H19-r=>C9H20-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
635	nC8+R40C9H19-r=>C9H20-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
636	nC8+R40C9H19-r=>C9H20-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
637	nC8+R41C10H21-r=>C10H22-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
638	nC8+R41C10H21-r=>C10H22-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
639	nC8+R41C10H21-r=>C10H22-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
640	nC8+R41C10H21-r=>C10H22-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
641	nC8+R42C11H23-r=>C11H24-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
642	nC8+R42C11H23-r=>C11H24-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
643	nC8+R42C11H23-r=>C11H24-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
644	nC8+R42C11H23-r=>C11H24-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
645	nC8+R43C12H25-r=>C12H26-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
646	nC8+R43C12H25-r=>C12H26-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
647	nC8+R43C12H25-r=>C12H26-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
648	nC8+R43C12H25-r=>C12H26-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
649	nC8+R44C13H27-r=>C13H28-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
650	nC8+R44C13H27-r=>C13H28-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
651	nC8+R44C13H27-r=>C13H28-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
652	nC8+R44C13H27-r=>C13H28-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
653	nC8+R45C14H29-r=>C14H30-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
654	nC8+R45C14H29-r=>C14H30-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
655	nC8+R45C14H29-r=>C14H30-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
656	nC8+R45C14H29-r=>C14H30-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
657	nC8+R46C15H31-r=>C15H32-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
658	nC8+R46C15H31-r=>C15H32-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
659	nC8+R46C15H31-r=>C15H32-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
660	nC8+R46C15H31-r=>C15H32-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
661	nC8+R47C16H33-r=>C16H34-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
662	nC8+R47C16H33-r=>C16H34-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
663	nC8+R47C16H33-r=>C16H34-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
664	nC8+R47C16H33-r=>C16H34-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0

665	nC8+R40C9H19=>C9H20+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
666	nC8+R40C9H19=>C9H20+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
667	nC8+R40C9H19=>C9H20+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
668	nC8+R40C9H19=>C9H20+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
669	nC8+R41C10H21=>C10H22+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
670	nC8+R41C10H21=>C10H22+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
671	nC8+R41C10H21=>C10H22+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
672	nC8+R41C10H21=>C10H22+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
673	nC8+R42C11H23=>C11H24+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
674	nC8+R42C11H23=>C11H24+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
675	nC8+R42C11H23=>C11H24+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
676	nC8+R42C11H23=>C11H24+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
677	nC8+R43C12H25=>C12H26+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
678	nC8+R43C12H25=>C12H26+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
679	nC8+R43C12H25=>C12H26+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
680	nC8+R43C12H25=>C12H26+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
681	nC8+R44C13H27=>C13H28+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
682	nC8+R44C13H27=>C13H28+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
683	nC8+R44C13H27=>C13H28+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
684	nC8+R44C13H27=>C13H28+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
685	nC8+R45C14H29=>C14H30+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
686	nC8+R45C14H29=>C14H30+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
687	nC8+R45C14H29=>C14H30+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
688	nC8+R45C14H29=>C14H30+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
689	nC8+R46C15H31=>C15H32+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
690	nC8+R46C15H31=>C15H32+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
691	nC8+R46C15H31=>C15H32+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
692	nC8+R46C15H31=>C15H32+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
693	nC8+R47C16H33=>C16H34+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
694	nC8+R47C16H33=>C16H34+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
695	nC8+R47C16H33=>C16H34+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
696	nC8+R47C16H33=>C16H34+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0

Annexe 4.3

Mécanisme de pyrolyse de H_2S pur

Unité : [A] = $mol.cm^3.s$; [E_a] = $cal.mol^{-1}$

F : facteur d'ajustement par rapport à la valeur de k estimé, F = $k_{ajustée}$ / $k_{estimée}$

n	Réactions	A	b	E_a	Références	F
Amorçages						
1	H2S=>R1H + T1HS	2,37E+13	0	66200	Binoist et al, (2003)	
2	H2S=>H2+S	2,24E+22	-2,61	89000	Cerru et al, (2006)	
Décomposition						
3	T1HS => S + R1H	8,10E+10	0	73600	Binoist et al, (2003)	
Métathèses						
4	H2S + R1H => H2 + T1HS	3,49E+07	1,94	900	Cerru et al, (2006)	
5	H2 + S => R1H + T1HS	1,35E+14	0	19300	Cerru et al, (2006)	
6	T1HS + S => R1H + S2	2,70E+13	0	0	Cerru et al, (2006)	
Additions						
7	H2S + S => H2S2	4,86E+10	0	0	Binoist et al, (2003)	*74
8	R1H + S => T1HS	8,70E+14	-0,6	0	Binoist et al, (2003)	*4
9	T1HS + S => T3HS2	8,10E+09	0	0	Binoist et al, (2003)	*74
Terminaisons						
Recombinaison						
10	T1HS + T1HS => H2S2	9,40E+14	0	0	NIST	
11	S + S => S2	1,35E+13	0	0	Binoist et al, (2003)	*74
12	R1H + T1HS => H2S	3,40E+12	0	0	Binoist et al, (2003)	
13	R1H + R1H => H2	1,70E+12	0	0	Binoist et al, (2003)	
Dismutation						
14	T1HS + T1HS => H2S + S	7,50E+07	1,14	100	Binoist et al, (2003)	
15	R1H + T1HS => H2 + S	1,29E+13	0	7200	Binoist et al, (2003)	
Mécanisme secondaire						
Amorçages bimoléculaires						
16	H2 + S2 => R1H + T3HS2	4,72E+13	0	57600	Binoist et al, (2003)	
17	H2S + S => T1HS + T1HS	8,32E+13	0	7374	Binoist et al, (2003)	
Métathèses						
18	T1HS + S2 => S + T3HS2	1,40E+12	0	33700	Binoist et al, (2003)	
19	T3HS2 + H2S => T1HS + H2S2	6,80E+14	0	29700	Binoist et al, (2003)	
20	H2S2 + R1H => H2S + T1HS	2,00E+15	0	0	Cerru et al, (2006)	

21	R1H + S2 => T1HS + S	6,98E+16	0	31300	Binoist et al, (2003)	
22	R1H + S2 => T3HS2	1,61E+23	-2,84	1663	Cerru et al, (2006)	
Amorçages secondaires						
23	H2S2 => H2S + S	4,05E+18	-1	52800	Binoist et al, (2003)	*74
24	H2S2 => R1H + T3HS2	1,23E+18	-1	70200	Binoist et al, (2003)	*74
25	H2S2 => T1HS + T1HS	3,65E+20	-1	58600	Binoist et al, (2003)	*74
26	S2 => S +S	6,72E+11	0	76894	Cerru et al, (2006)	
Décompositions						
27	T3HS2 => R1H + S2	1,35E+15	0	31100	Binoist et al, (2003)	*74
28	T3HS2 => S + T1HS	8,10E+10	0	70900	Binoist et al, (2003)	*74
Dismutations						
29	R1H + T3HS2 => H2S + S	4,41E+13	0	6318	Cerru et al, (2006)	
30	T3HS2 + T3HS2 => H2S2 + S2	9,56	3,37	-1670	Cerru et al, (2006)	
31	T3HS2 + R1H => H2 + S2	1,23E+08	1,65	-959	Cerru et al, (2006)	
32	T1HS + T3HS2 => H2S + S2	6,27E+03	3,05	-1103	Cerru et al, (2006)	
33	R1H + T3HS2 => T1HS + T1HS	9,72E+09	1,62	-1028	Cerru et al, (2006)	
34	T3HS2 + S => S2 + T1HS	4,17E+06	2,2	-600	Cerru et al, (2006)	
35	H2S2 + R1H => H2 + T3HS2	4,99E+07	1,93	-1406	Cerru et al, (2006)	
36	H2S2 + T1HS => H2S + T3HS2	6,40E+03	2,98	-1478	Cerru et al, (2006)	
37	H2S2 + S => T3HS2 + T1HS	2,85E+06	2,31	1202	Cerru et al, (2006)	

Remarque : pour tenir compte de la haute pression, nous avons ajouté l'amorçage bimoléculaire (1), la décomposition du nouveau radical H_3S (2 et 3) et la terminaison (4) :

1	H2S + H2S => T2H3S + T1HS	1.40E+13	0	98800	Fournet (2011)
2	T2H3S=>H2S+R1H	6.00E+12	0	73600	
3	T2H3S=>T1HS+H2	2.39E+14	0	60200	
4	T2H3S+T1HS=>H2S+H2S	1.26E+12	0	0	

Annexe 4.4

Réactions croisées entre le n-octane et H_2S

	Réactions	A	b	E_a	*Références*	F
Amorçages bimoléculaires						
Entre H2S et n-octane						
1	H2S+nC8=>T2H3S+R24C8H17	2.10E+13	0.0	105600.0	*Fournet, 2011*	
2	H2S+nC8=>T2H3S+R25C8H17	1.40E+13	0.0	105600.0	*Fournet, 2011*	
3	H2S+nC8=>T2H3S+R26C8H17	1.40E+13	0.0	105600.0	*Fournet, 2011*	
4	H2S+nC8=>T2H3S+R27C8H17	1.40E+13	0.0	105600.0	*Fournet, 2011*	
Entre H2S et alcènes						
5	H2S+C2H4=>R11C2H5+T1HS	1.50E+13	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
6	H2S+C3H6=>R19C3H7-s+T1HS	1.50E+13	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
7	H2S+C4H8=>R28C4H9+T1HS	1.50E+13	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
8	H2S+C5H10=>R29C5H11+T1HS	1.50E+13	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
9	H2S+C6H12=>R31C6H13+T1HS	1.50E+13	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
10	H2S+C7H14=>R33C7H15+T1HS	1.50E+13	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
11	H2S+C8H16=>R25C8H17+T1HS	1.50E+13	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
Entre alcènes et n-octane						
12	nC8+C2H4=>R11C2H5+R24C8H17	2.10E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
13	nC8+C2H4=>R11C2H5+R25C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
14	nC8+C2H4=>R11C2H5+R26C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
15	nC8+C2H4=>R11C2H5+R27C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
16	nC8+C3H6=>R19C3H7-s+R24C8H17	2.10E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
17	nC8+C3H6=>R19C3H7-s+R25C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	

18	nC8+C3H6=>R19C3H7-s+R26C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
19	nC8+C3H6=>R19C3H7-s+R27C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
20	nC8+C4H8=>R28C4H9+R24C8H17	2.10E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
21	nC8+C4H8=>R28C4H9+R25C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
22	nC8+C4H8=>R28C4H9+R26C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
23	nC8+C4H8=>R28C4H9+R27C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
24	nC8+C5H10=>R29C5H11+R24C8H17	2.10E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
25	nC8+C5H10=>R29C5H11+R25C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
26	nC8+C5H10=>R29C5H11+R26C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
27	nC8+C5H10=>R29C5H11+R27C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
28	nC8+C6H12=>R31C6H13+R24C8H17	2.10E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
29	nC8+C6H12=>R31C6H13+R25C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
30	nC8+C6H12=>R31C6H13+R26C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
31	nC8+C6H12=>R31C6H13+R27C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
32	nC8+C7H14=>R33C7H15+R24C8H17	2.10E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
33	nC8+C7H14=>R33C7H15+R25C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
34	nC8+C7H14=>R33C7H15+R26C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
35	nC8+C7H14=>R33C7H15+R27C8H17	1.40E+13	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
Entre thiapènes et H2S						
36	P30thiapene+H2S=>T63thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	*100
37	P31thiapene+H2S=>T65thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
38	P32thiapene+H2S=>T67thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
39	P39thiapene+H2S=>T64thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
40	P40thiapene+H2S=>T66thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	

41	P41thiapene+H2S=>T88thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
42	P42thiapene+H2S=>T89thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
43	P43thiapene+H2S=>T90thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
44	P44thiapene+H2S=>T88thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
45	P45thiapene+H2S=>T89thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
46	P46thiapene+H2S=>T90thiapenyle+T1HS	1.50E+15	0.0	51300.0	*Bounaceur (2001)*	
Entre thiapènes et n-octane						
47	nC8+P30thiapene=>T63thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	*10
48	nC8+P30thiapene=>T63thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
49	nC8+P30thiapene=>T63thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
50	nC8+P30thiapene=>T63thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
51	nC8+P31thiapene=>T65thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
52	nC8+P31thiapene=>T65thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
53	nC8+P31thiapene=>T65thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
54	nC8+P31thiapene=>T65thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
55	nC8+P32thiapene=>T67thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
56	nC8+P32thiapene=>T67thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
57	nC8+P32thiapene=>T67thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
58	nC8+P32thiapene=>T67thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
59	nC8+P39thiapene=>T64thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
60	nC8+P39thiapene=>T64thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
61	nC8+P39thiapene=>T64thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
62	nC8+P39thiapene=>T64thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	
63	nC8+P40thiapene=>T66thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*	

64	nC8+P40thiapene=>T66thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
65	nC8+P40thiapene=>T66thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
66	nC8+P40thiapene=>T66thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
67	nC8+P41thiapene=>T88thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
68	nC8+P41thiapene=>T88thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
69	nC8+P41thiapene=>T88thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
70	nC8+P41thiapene=>T88thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
71	nC8+P42thiapene=>T89thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
72	nC8+P42thiapene=>T89thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
73	nC8+P42thiapene=>T89thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
74	nC8+P42thiapene=>T89thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
75	nC8+P43thiapene=>T90thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
76	nC8+P43thiapene=>T90thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
77	nC8+P43thiapene=>T90thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
78	nC8+P43thiapene=>T90thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
79	nC8+P44thiapene=>T88thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
80	nC8+P44thiapene=>T88thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
81	nC8+P44thiapene=>T88thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
82	nC8+P44thiapene=>T88thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
83	nC8+P45thiapene=>T89thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
84	nC8+P45thiapene=>T89thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
85	nC8+P45thiapene=>T89thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
86	nC8+P45thiapene=>T89thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*

87	nC8+P46thiapene=>T90thiapenyle+R24C8H17	2.10E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
88	nC8+P46thiapene=>T90thiapenyle+R25C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
89	nC8+P46thiapene=>T90thiapenyle+R26C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
90	nC8+P46thiapene=>T90thiapenyle+R27C8H17	1.40E+14	0.0	63000.0	*Fournet, 2011*
Métathèses					
91	R1H+nC8=>H2+R24C8H17	1.30E+14	0.0	10400.0	
92	R1H+nC8=>H2+R25C8H17	1.30E+14	0.0	9400.0	
93	R1H+nC8=>H2+R26C8H17	1.30E+14	0.0	9400.0	
94	R1H+nC8=>H2+R27C8H17	1.30E+14	0.0	9400.0	
95	T1HS+nC8=>H2S+R24C8H17	1.00E+13	0.0	8000.0	
96	T1HS+nC8=>H2S+R25C8H17	1.00E+13	0.0	7000.0	
97	T1HS+nC8=>H2S+R26C8H17	1.00E+13	0.0	7000.0	
98	T1HS+nC8=>H2S+R27C8H17	1.00E+13	0.0	7000.0	
99	R24C8H17+H2S=>nC8+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	*NIST fit for CH3*
100	R25C8H17+H2S=>nC8+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	*NIST fit for CH3*
101	R26C8H17+H2S=>nC8+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	*NIST fit for CH3*
102	R27C8H17+H2S=>nC8+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	*NIST fit for CH3*
103	R4CH3+H2S=>CH4+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	
104	R11C2H5+H2S=>C2H6+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	
105	R19C3H7+H2S=>C3H8+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	
106	R20C4H9+H2S=>C4H10+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	
107	R21C5H11+H2S=>C5H12+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	
108	R22C6H13+H2S=>C6H14+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	
109	R23C7H15+H2S=>C7H16+T1HS	2.40E+12	0.0	2600.0	

110	R19C3H7-s+H2S=>C3H8+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
111	R28C4H9+H2S=>C4H10+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
112	R29C5H11+H2S=>C5H12+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
113	R30C5H11+H2S=>C5H12+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
114	R31C6H13+H2S=>C6H14+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
115	R32C6H13+H2S=>C6H14+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
116	R33C7H15+H2S=>C7H16+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
117	R34C7H15+H2S=>C7H16+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
118	R35C7H15+H2S=>C7H16+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
Addition sur biradical S					
119	R24C8H17+S=>T39C8H17S	1.00E+09	0.0	10000.0	
120	R25C8H17+S=>T40C8H17S	1.00E+09	0.0	10000.0	
121	R26C8H17+S=>T41C8H17S	1.00E+09	0.0	10000.0	
122	R27C8H17+S=>T42C8H17S	1.00E+09	0.0	10000.0	
Ipso-additions					
123	R24C8H17+H2S=>P13C8H17SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
124	R25C8H17+H2S=>P14C8H17SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
125	R26C8H17+H2S=>P15C8H17SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
126	R27C8H17+H2S=>P16C8H17SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
127	R4CH3+H2S=>P1CH3SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
128	R11C2H5+H2S=>P2C2H5SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
129	R19C3H7+H2S=>P3C3H7SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
130	R20C4H9+H2S=>P5C4H9SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
131	R21C5H11+H2S=>P7C5H11SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
132	R22C6H13+H2S=>P9C6H13SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
133	R23C7H15+H2S=>P11C7H15SH+R1H	7.50E+15	-3.4	1200.0	*Estimé*
134	R19C3H7-s+H2S=>P4C3H7SH-r+R1H	1.50E+17	-3.4	1200.0	*Estimé*
135	R28C4H9+H2S=>P6C4H9SH-r+R1H	1.50E+17	-3.4	1200.0	*Estimé*

136	R29C5H11+H2S=>P8C5H11SH-r+R1H	1.50E+17	-3.4	1200.0	*Estimé*	
137	R30C5H11+H2S=>P8C5H11SH-r+R1H	1.50E+17	-3.4	1200.0	*Estimé*	
138	R31C6H13+H2S=>P10C6H13SH-r+R1H	1.50E+17	-3.4	1200.0	*Estimé*	
139	R32C6H13+H2S=>P10C6H13SH-r+R1H	1.50E+17	-3.4	1200.0	*Estimé*	
140	R33C7H15+H2S=>P12C7H15SH-r+R1H	1.50E+17	-3.4	1200.0	*Estimé*	
141	R34C7H15+H2S=>P12C7H15SH-r+R1H	1.50E+17	-3.4	1200.0	*Estimé*	
142	R35C7H15+H2S=>P12C7H15SH-r+R1H	1.50E+17	-3.4	1200.0	*Estimé*	
143	P24C1thioph+R1H=>P17thiophene+R4CH3	1.20E+12	0.0	8100.0	*Baulch et al.*	/100
144	P25C2thioph+R1H=>P24C1thioph+R4CH3	1.20E+12	0.0	8100.0	*Baulch et al.*	/100
145	P59C2thioph+R1H=>P17thiophene+R11C2H5	1.20E+12	0.0	8100.0	*Baulch et al.*	/100
Réversibles de l'ipso-addition						
146	P17thiophene+R4CH3=>P24C1thioph+R1H	1.20E+12	0.0	15900.0	*Fusetti et al. (2010)*	
147	P24C1thioph+R4CH3=>P25C2thioph+R1H	1.20E+12	0.0	15900.0	*Fusetti et al. (2010)*	
148	P17thiophene+R11C2H5=>P59C2thioph+R1H	1.20E+12	0.0	15900.0	*Fusetti et al. (2010)*	
149	P13C8H17SH+R1H=>R24C8H17+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
150	P14C8H17SH+R1H=>R25C8H17+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
151	P15C8H17SH+R1H=>R26C8H17+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
152	P16C8H17SH+R1H=>R27C8H17+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
153	P1CH3SH+R1H=>R4CH3+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
154	P2C2H5SH+R1H=>R11C2H5+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
155	P3C3H7SH+R1H=>R19C3H7+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
156	P5C4H9SH+R1H=>R20C4H9+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
157	P7C5H11SH+R1H=>R21C5H11+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
158	P9C6H13SH+R1H=>R22C6H13+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
159	P11C7H15SH+R1H=>R23C7H15+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
160	P4C3H7SH-r+R1H=>R19C3H7-s+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	
161	P6C4H9SH-r+R1H=>R28C4H9+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*	

162	P8C5H11SH-r+R1H=>R29C5H11+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*
163	P10C6H13SH-r+R1H=>R31C6H13+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*
164	P12C7H15SH-r+R1H=>R33C7H15+H2S	9.71E+11	0.6	3664.0	*Fournet, 2011*
Métathèses					
165	T39C8H17S+nC8=>P13C8H17SH+R24C8H17	1.30E+16	0.0	10400.0	
166	T39C8H17S+nC8=>P13C8H17SH+R25C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
167	T39C8H17S+nC8=>P13C8H17SH+R26C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
168	T39C8H17S+nC8=>P13C8H17SH+R27C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
169	T40C8H17S+nC8=>P14C8H17SH+R24C8H17	1.30E+16	0.0	10400.0	
170	T40C8H17S+nC8=>P14C8H17SH+R25C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
171	T40C8H17S+nC8=>P14C8H17SH+R26C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
172	T40C8H17S+nC8=>P14C8H17SH+R27C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
173	T41C8H17S+nC8=>P15C8H17SH+R24C8H17	1.30E+16	0.0	10400.0	
174	T41C8H17S+nC8=>P15C8H17SH+R25C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
175	T41C8H17S+nC8=>P15C8H17SH+R26C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
176	T41C8H17S+nC8=>P15C8H17SH+R27C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
177	T42C8H17S+nC8=>P16C8H17SH+R24C8H17	1.30E+16	0.0	10400.0	
178	T42C8H17S+nC8=>P16C8H17SH+R25C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
179	T42C8H17S+nC8=>P16C8H17SH+R26C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
180	T42C8H17S+nC8=>P16C8H17SH+R27C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
181	T39C8H17S+H2S=>P13C8H17SH+T1HS	1.30E+11	0.0	5000.0	
182	T40C8H17S+H2S=>P14C8H17SH+T1HS	1.30E+11	0.0	5000.0	
183	T41C8H17S+H2S=>P15C8H17SH+T1HS	1.30E+11	0.0	5000.0	
184	T42C8H17S+H2S=>P16C8H17SH+T1HS	1.30E+11	0.0	5000.0	
Réversibles					
185	P13C8H17SH+R24C8H17=>T39C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*

186	P13C8H17SH+R25C8H17=>T39C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
187	P13C8H17SH+R26C8H17=>T39C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
188	P13C8H17SH+R27C8H17=>T39C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
189	P14C8H17SH+R24C8H17=>T40C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
190	P14C8H17SH+R25C8H17=>T40C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
191	P14C8H17SH+R26C8H17=>T40C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
192	P14C8H17SH+R27C8H17=>T40C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
193	P15C8H17SH+R24C8H17=>T41C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
194	P15C8H17SH+R25C8H17=>T41C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
195	P15C8H17SH+R26C8H17=>T41C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
196	P15C8H17SH+R27C8H17=>T41C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
197	P16C8H17SH+R24C8H17=>T42C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
198	P16C8H17SH+R25C8H17=>T42C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
199	P16C8H17SH+R26C8H17=>T42C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
200	P16C8H17SH+R27C8H17=>T42C8H17S+nC8	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
201	P13C8H17SH+T1HS=>T39C8H17S+H2S	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
202	P14C8H17SH+T1HS=>T40C8H17S+H2S	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
203	P15C8H17SH+T1HS=>T41C8H17S+H2S	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*
204	P16C8H17SH+T1HS=>T42C8H17S+H2S	1.44E+01	3.2	8900.0	*NIST fit for CH3OH*

Métathèses

205	T43C8H16SH+nC8=>P13C8H17SH+R24C8H17	1.30E+16	0.0	10400.0
206	T43C8H16SH+nC8=>P13C8H17SH+R25C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0
207	T43C8H16SH+nC8=>P13C8H17SH+R26C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0
208	T43C8H16SH+nC8=>P13C8H17SH+R27C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0
209	T44C8H16SH+nC8=>P14C8H17SH+R24C8H17	1.30E+16	0.0	10400.0
210	T44C8H16SH+nC8=>P14C8H17SH+R25C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0
211	T44C8H16SH+nC8=>P14C8H17SH+R26C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0

212	T44C8H16SH+nC8=>P14C8H17SH+R27C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
213	T45C8H16SH+nC8=>P15C8H17SH+R24C8H17	1.30E+16	0.0	10400.0	
214	T45C8H16SH+nC8=>P15C8H17SH+R25C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
215	T45C8H16SH+nC8=>P15C8H17SH+R26C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
216	T45C8H16SH+nC8=>P15C8H17SH+R27C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
217	T46C8H16SH+nC8=>P15C8H17SH+R24C8H17	1.30E+16	0.0	10400.0	
218	T46C8H16SH+nC8=>P15C8H17SH+R25C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
219	T46C8H16SH+nC8=>P15C8H17SH+R26C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
220	T46C8H16SH+nC8=>P15C8H17SH+R27C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
221	T47C8H16SH+nC8=>P16C8H17SH+R24C8H17	1.30E+16	0.0	10400.0	
222	T47C8H16SH+nC8=>P16C8H17SH+R25C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
223	T47C8H16SH+nC8=>P16C8H17SH+R26C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
224	T47C8H16SH+nC8=>P16C8H17SH+R27C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
225	T48C8H16SH+nC8=>P16C8H17SH+R24C8H17	1.30E+16	0.0	10400.0	
226	T48C8H16SH+nC8=>P16C8H17SH+R25C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
227	T48C8H16SH+nC8=>P16C8H17SH+R26C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
228	T48C8H16SH+nC8=>P16C8H17SH+R27C8H17	1.30E+16	0.0	9400.0	
229	T43C8H16SH+H2S=>P13C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST fit for CH3*
230	T44C8H16SH+H2S=>P14C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST fit for CH3*
231	T45C8H16SH+H2S=>P15C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST fit for CH3*
232	T46C8H16SH+H2S=>P15C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST fit for CH3*
233	T47C8H16SH+H2S=>P16C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST fit for CH3*
234	T48C8H16SH+H2S=>P16C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST fit for CH3*
235	P13C8H17SH+R24C8H17=>T43C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
236	P13C8H17SH+R25C8H17=>T43C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
237	P13C8H17SH+R26C8H17=>T43C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*

238	P13C8H17SH+R27C8H17=>T43C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
239	P13C8H17SH+R24C8H17=>T49C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
240	P13C8H17SH+R25C8H17=>T49C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
241	P13C8H17SH+R26C8H17=>T49C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
242	P13C8H17SH+R27C8H17=>T49C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
243	P13C8H17SH+R24C8H17=>T71C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
244	P13C8H17SH+R25C8H17=>T71C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
245	P13C8H17SH+R26C8H17=>T71C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
246	P13C8H17SH+R27C8H17=>T71C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
247	P14C8H17SH+R24C8H17=>T44C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
248	P14C8H17SH+R25C8H17=>T44C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
249	P14C8H17SH+R26C8H17=>T44C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
250	P14C8H17SH+R27C8H17=>T44C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
251	P14C8H17SH+R24C8H17=>T50C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
252	P14C8H17SH+R25C8H17=>T50C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
253	P14C8H17SH+R26C8H17=>T50C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
254	P14C8H17SH+R27C8H17=>T50C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
255	P14C8H17SH+R24C8H17=>T72C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
256	P14C8H17SH+R25C8H17=>T72C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
257	P14C8H17SH+R26C8H17=>T72C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
258	P14C8H17SH+R27C8H17=>T72C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
259	P15C8H17SH+R24C8H17=>T45C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
260	P15C8H17SH+R25C8H17=>T45C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
261	P15C8H17SH+R26C8H17=>T45C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
262	P15C8H17SH+R27C8H17=>T45C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
263	P15C8H17SH+R24C8H17=>T46C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*

264	P15C8H17SH+R25C8H17=>T46C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
265	P15C8H17SH+R26C8H17=>T46C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
266	P15C8H17SH+R27C8H17=>T46C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
267	P15C8H17SH+R24C8H17=>T51C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
268	P15C8H17SH+R25C8H17=>T51C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
269	P15C8H17SH+R26C8H17=>T51C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
270	P15C8H17SH+R27C8H17=>T51C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
271	P15C8H17SH+R24C8H17=>T73C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
272	P15C8H17SH+R25C8H17=>T73C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
273	P15C8H17SH+R26C8H17=>T73C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
274	P15C8H17SH+R27C8H17=>T73C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
275	P16C8H17SH+R24C8H17=>T47C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
276	P16C8H17SH+R25C8H17=>T47C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
277	P16C8H17SH+R26C8H17=>T47C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
278	P16C8H17SH+R27C8H17=>T47C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
279	P16C8H17SH+R24C8H17=>T48C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
280	P16C8H17SH+R25C8H17=>T48C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
281	P16C8H17SH+R26C8H17=>T48C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
282	P16C8H17SH+R27C8H17=>T48C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
283	P16C8H17SH+R24C8H17=>T52C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
284	P16C8H17SH+R25C8H17=>T52C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
285	P16C8H17SH+R26C8H17=>T52C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
286	P16C8H17SH+R27C8H17=>T52C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
287	P16C8H17SH+R24C8H17=>T53C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
288	P16C8H17SH+R25C8H17=>T53C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
289	P16C8H17SH+R26C8H17=>T53C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
290	P16C8H17SH+R27C8H17=>T53C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*

291	P16C8H17SH+R24C8H17=>T74C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
292	P16C8H17SH+R25C8H17=>T74C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
293	P16C8H17SH+R26C8H17=>T74C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
294	P16C8H17SH+R27C8H17=>T74C8H16SH+nC8	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
295	P13C8H17SH+T1HS=>T43C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
296	P13C8H17SH+T1HS=>T49C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
297	P13C8H17SH+T1HS=>T71C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
298	P14C8H17SH+T1HS=>T44C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
299	P14C8H17SH+T1HS=>T50C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
300	P14C8H17SH+T1HS=>T72C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
301	P15C8H17SH+T1HS=>T45C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
302	P15C8H17SH+T1HS=>T46C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
303	P15C8H17SH+T1HS=>T51C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
304	P15C8H17SH+T1HS=>T73C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
305	P16C8H17SH+T1HS=>T47C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
306	P16C8H17SH+T1HS=>T48C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
307	P16C8H17SH+T1HS=>T52C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
308	P16C8H17SH+T1HS=>T53C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
309	P16C8H17SH+T1HS=>T74C8H16SH+H2S	3.20E+02	3.2	9200.0	*NIST fit for CH3OH*
Isomérisations					
310	T39C8H17S=>T43C8H16SH	3.44E+13	0.0	17300.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
311	T40C8H17S=>T44C8H16SH	3.44E+13	0.0	17300.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
312	T41C8H17S=>T45C8H16SH	3.44E+13	0.0	17300.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
313	T41C8H17S=>T46C8H16SH	3.44E+13	0.0	17300.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
314	T42C8H17S=>T47C8H16SH	3.44E+13	0.0	17300.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
315	T42C8H17S=>T48C8H16SH	3.44E+13	0.0	17300.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*

316	T43C8H16SH=>T39C8H17S	3.49E+11	0.0	18500.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
317	T44C8H16SH=>T40C8H17S	3.49E+11	0.0	18500.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
318	T45C8H16SH=>T41C8H17S	3.49E+11	0.0	18500.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
319	T46C8H16SH=>T41C8H17S	3.49E+11	0.0	18500.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
320	T47C8H16SH=>T42C8H17S	3.49E+11	0.0	18500.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
321	T48C8H16SH=>T42C8H17S	3.49E+11	0.0	18500.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
322	T39C8H17S=>T49C8H16SH	5.92E+11	0.0	12000.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	*10
323	T40C8H17S=>T50C8H16SH	5.92E+11	0.0	12000.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	*10
324	T41C8H17S=>T51C8H16SH	5.92E+11	0.0	12000.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	*10
325	T42C8H17S=>T52C8H16SH	5.92E+11	0.0	12000.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	*10
326	T42C8H17S=>T53C8H16SH	5.92E+11	0.0	12000.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	*10
327	T49C8H16SH=>T39C8H17S	5.92E+10	0.0	15200.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	ajoute 2kcal
328	T50C8H16SH=>T40C8H17S	5.92E+10	0.0	15200.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	ajoute 2kcal
329	T51C8H16SH=>T41C8H17S	5.92E+10	0.0	15200.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	ajoute 2kcal
330	T52C8H16SH=>T42C8H17S	5.92E+10	0.0	15200.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	ajoute 2kcal
331	T53C8H16SH=>T42C8H17S	5.92E+10	0.0	15200.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	ajoute 2kcal
332	T39C8H17S=>T71C8H16SH	1.02E+10	0.0	17400.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
333	T40C8H17S=>T72C8H16SH	1.02E+10	0.0	17400.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
334	T41C8H17S=>T73C8H16SH	1.02E+10	0.0	17400.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
335	T42C8H17S=>T74C8H16SH	1.02E+10	0.0	17400.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
336	T71C8H16SH=>T39C8H17S	1.02E+10	0.0	18600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
337	T72C8H16SH=>T40C8H17S	1.02E+10	0.0	18600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
338	T73C8H16SH=>T41C8H17S	1.02E+10	0.0	18600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	

339	T74C8H16SH=>T42C8H17S	1.02E+10	0.0	18600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
Cyclisations						
340	T49C8H16SH=>P36thiapen+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Estimé*	
341	T50C8H16SH=>P37thiapen+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Estimé*	
342	T51C8H16SH=>P38thiapen+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Estimé*	
343	T52C8H16SH=>P36thiapen+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Estimé*	
344	T53C8H16SH=>P37thiapen+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Estimé*	
345	T71C8H16SH=>P47thiahex+R1H	9.70E+10	-2.4	5900.0	*Estimé*	
346	T72C8H16SH=>P48thiahex+R1H	9.70E+10	-2.4	5900.0	*Estimé*	
347	T73C8H16SH=>P48thiahex+R1H	9.70E+10	-2.4	5900.0	*Estimé*	
348	T74C8H16SH=>P47thiahex+R1H	9.70E+10	-2.4	5900.0	*Estimé*	
Réversibles cyclisations						
349	P36thiapen+R1H=>T49C8H16SH	6.62E+07	1.4	2397.0	*Fournet, 2011*	/10
350	P37thiapen+R1H=>T50C8H16SH	6.62E+07	1.4	2397.0	*Fournet, 2011*	/10
351	P38thiapen+R1H=>T51C8H16SH	6.62E+07	1.4	2397.0	*Fournet, 2011*	/10
352	P36thiapen+R1H=>T52C8H16SH	6.62E+07	1.4	2397.0	*Fournet, 2011*	/10
353	P37thiapen+R1H=>T53C8H16SH	6.62E+07	1.4	2397.0	*Fournet, 2011*	/10
354	P47thiahex+R1H=>T71C8H16SH	6.62E+07	1.4	3476.0	*Fournet, 2011*	/10
355	P48thiahex+R1H=>T72C8H16SH	6.62E+07	1.4	3476.0	*Fournet, 2011*	/10
356	P48thiahex+R1H=>T73C8H16SH	6.62E+07	1.4	3476.0	*Fournet, 2011*	/10
357	P47thiahex+R1H=>T74C8H16SH	6.62E+07	1.4	3476.0	*Fournet, 2011*	/10
Métathèses						
358	P36thiapen+R24C8H17=>T63thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*	

359	P36thiapen+R25C8H17=>T63thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
360	P36thiapen+R26C8H17=>T63thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
361	P36thiapen+R27C8H17=>T63thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
362	P36thiapen+R1H=>T63thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
363	P36thiapen+T1HS=>T63thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
364	P36thiapen+R4CH3=>T63thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
365	P36thiapen+R11C2H5=>T63thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
366	P36thiapen+R19C3H7=>T63thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
367	P36thiapen+R20C4H9=>T63thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
368	P36thiapen+R21C5H11=>T63thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
369	P36thiapen+R22C6H13=>T63thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
370	P36thiapen+R23C7H15=>T63thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
371	P36thiapen+R24C8H17=>T64thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
372	P36thiapen+R25C8H17=>T64thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
373	P36thiapen+R26C8H17=>T64thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
374	P36thiapen+R27C8H17=>T64thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
375	P36thiapen+R1H=>T64thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
376	P36thiapen+T1HS=>T64thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
377	P36thiapen+R4CH3=>T64thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
378	P36thiapen+R11C2H5=>T64thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
379	P36thiapen+R19C3H7=>T64thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
380	P36thiapen+R20C4H9=>T64thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
381	P36thiapen+R21C5H11=>T64thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
382	P36thiapen+R22C6H13=>T64thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
383	P36thiapen+R23C7H15=>T64thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
384	P36thiapen+R24C8H17=>Thiapyl6+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

385	P36thiapen+R25C8H17=>Thiapyl6+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
386	P36thiapen+R26C8H17=>Thiapyl6+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
387	P36thiapen+R27C8H17=>Thiapyl6+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
388	P36thiapen+R1H=>Thiapyl6+H2	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
389	P36thiapen+T1HS=>Thiapyl6+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
390	P36thiapen+R4CH3=>Thiapyl6+CH4	2.00E+11	0.0	10400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
391	P36thiapen+R11C2H5=>Thiapyl6+C2H6	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
392	P36thiapen+R19C3H7=>Thiapyl6+C3H8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
393	P36thiapen+R20C4H9=>Thiapyl6+C4H10	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
394	P36thiapen+R21C5H11=>Thiapyl6+C5H12	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
395	P36thiapen+R22C6H13=>Thiapyl6+C6H14	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
396	P36thiapen+R23C7H15=>Thiapyl6+C7H16	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
397	P36thiapen+R24C8H17=>Thiapyl7+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
398	P36thiapen+R25C8H17=>Thiapyl7+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
399	P36thiapen+R26C8H17=>Thiapyl7+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
400	P36thiapen+R27C8H17=>Thiapyl7+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
401	P36thiapen+R1H=>Thiapyl7+H2	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
402	P36thiapen+T1HS=>Thiapyl7+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
403	P36thiapen+R4CH3=>Thiapyl7+CH4	2.00E+11	0.0	10400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
404	P36thiapen+R11C2H5=>Thiapyl7+C2H6	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
405	P36thiapen+R19C3H7=>Thiapyl7+C3H8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
406	P36thiapen+R20C4H9=>Thiapyl7+C4H10	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
407	P36thiapen+R21C5H11=>Thiapyl7+C5H12	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
408	P36thiapen+R22C6H13=>Thiapyl7+C6H14	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
409	P36thiapen+R23C7H15=>Thiapyl7+C7H16	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
410	P36thiapen+R24C8H17=>Thiapyl8+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

411	P36thiapen+R25C8H17=>Thiapyl8+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
412	P36thiapen+R26C8H17=>Thiapyl8+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
413	P36thiapen+R27C8H17=>Thiapyl8+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
414	P36thiapen+R1H=>Thiapyl8+H2	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
415	P36thiapen+T1HS=>Thiapyl8+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
416	P36thiapen+R4CH3=>Thiapyl8+CH4	2.00E+11	0.0	10400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
417	P36thiapen+R11C2H5=>Thiapyl8+C2H6	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
418	P36thiapen+R19C3H7=>Thiapyl8+C3H8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
419	P36thiapen+R20C4H9=>Thiapyl8+C4H10	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
420	P36thiapen+R21C5H11=>Thiapyl8+C5H12	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
421	P36thiapen+R22C6H13=>Thiapyl8+C6H14	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
422	P36thiapen+R23C7H15=>Thiapyl8+C7H16	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
423	P36thiapen+R24C8H17=>Thiapyl9+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
424	P36thiapen+R25C8H17=>Thiapyl9+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
425	P36thiapen+R26C8H17=>Thiapyl9+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
426	P36thiapen+R27C8H17=>Thiapyl9+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
427	P36thiapen+R1H=>Thiapyl9+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
428	P36thiapen+T1HS=>Thiapyl9+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
429	P36thiapen+R4CH3=>Thiapyl9+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
430	P36thiapen+R11C2H5=>Thiapyl9+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
431	P36thiapen+R19C3H7=>Thiapyl9+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
432	P36thiapen+R20C4H9=>Thiapyl9+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
433	P36thiapen+R21C5H11=>Thiapyl9+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
434	P36thiapen+R22C6H13=>Thiapyl9+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
435	P36thiapen+R23C7H15=>Thiapyl9+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
436	P37thiapen+R24C8H17=>T65thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*

437	P37thiapen+R25C8H17=>T65thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
438	P37thiapen+R26C8H17=>T65thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
439	P37thiapen+R27C8H17=>T65thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
440	P37thiapen+R1H=>T65thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
441	P37thiapen+T1HS=>T65thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
442	P37thiapen+R4CH3=>T65thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
443	P37thiapen+R11C2H5=>T65thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
444	P37thiapen+R19C3H7=>T65thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
445	P37thiapen+R20C4H9=>T65thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
446	P37thiapen+R21C5H11=>T65thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
447	P37thiapen+R22C6H13=>T65thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
448	P37thiapen+R23C7H15=>T65thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
449	P37thiapen+R24C8H17=>T66thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
450	P37thiapen+R25C8H17=>T66thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
451	P37thiapen+R26C8H17=>T66thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
452	P37thiapen+R27C8H17=>T66thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
453	P37thiapen+R1H=>T66thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
454	P37thiapen+T1HS=>T66thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
455	P37thiapen+R4CH3=>T66thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
456	P37thiapen+R11C2H5=>T66thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
457	P37thiapen+R19C3H7=>T66thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
458	P37thiapen+R20C4H9=>T66thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
459	P37thiapen+R21C5H11=>T66thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
460	P37thiapen+R22C6H13=>T66thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
461	P37thiapen+R23C7H15=>T66thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
462	P37thiapen+R24C8H17=>Thiapyl10+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

463	P37thiapen+R25C8H17=>Thiapyl10+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
464	P37thiapen+R26C8H17=>Thiapyl10+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
465	P37thiapen+R27C8H17=>Thiapyl10+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
466	P37thiapen+R1H=>Thiapyl10+H2	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
467	P37thiapen+T1HS=>Thiapyl10+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
468	P37thiapen+R4CH3=>Thiapyl10+CH4	2.00E+11	0.0	10400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
469	P37thiapen+R11C2H5=>Thiapyl10+C2H6	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
470	P37thiapen+R19C3H7=>Thiapyl10+C3H8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
471	P37thiapen+R20C4H9=>Thiapyl10+C4H10	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
472	P37thiapen+R21C5H11=>Thiapyl10+C5H12	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
473	P37thiapen+R22C6H13=>Thiapyl10+C6H14	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
474	P37thiapen+R23C7H15=>Thiapyl10+C7H16	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
475	P37thiapen+R24C8H17=>Thiapyl11+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
476	P37thiapen+R25C8H17=>Thiapyl11+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
477	P37thiapen+R26C8H17=>Thiapyl11+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
478	P37thiapen+R27C8H17=>Thiapyl11+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
479	P37thiapen+R1H=>Thiapyl11+H2	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
480	P37thiapen+T1HS=>Thiapyl11+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
481	P37thiapen+R4CH3=>Thiapyl11+CH4	2.00E+11	0.0	10400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
482	P37thiapen+R11C2H5=>Thiapyl11+C2H6	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
483	P37thiapen+R19C3H7=>Thiapyl11+C3H8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
484	P37thiapen+R20C4H9=>Thiapyl11+C4H10	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
485	P37thiapen+R21C5H11=>Thiapyl11+C5H12	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
486	P37thiapen+R22C6H13=>Thiapyl11+C6H14	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
487	P37thiapen+R23C7H15=>Thiapyl11+C7H16	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
488	P37thiapen+R24C8H17=>Thiapyl12+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

489	P37thiapen+R25C8H17=>Thiapyl12+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
490	P37thiapen+R26C8H17=>Thiapyl12+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
491	P37thiapen+R27C8H17=>Thiapyl12+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
492	P37thiapen+R1H=>Thiapyl12+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
493	P37thiapen+T1HS=>Thiapyl12+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
494	P37thiapen+R4CH3=>Thiapyl12+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
495	P37thiapen+R11C2H5=>Thiapyl12+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
496	P37thiapen+R19C3H7=>Thiapyl12+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
497	P37thiapen+R20C4H9=>Thiapyl12+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
498	P37thiapen+R21C5H11=>Thiapyl12+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
499	P37thiapen+R22C6H13=>Thiapyl12+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
500	P37thiapen+R23C7H15=>Thiapyl12+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
501	P38thiapen+R24C8H17=>T67thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
502	P38thiapen+R25C8H17=>T67thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
503	P38thiapen+R26C8H17=>T67thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
504	P38thiapen+R27C8H17=>T67thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
505	P38thiapen+R1H=>T67thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
506	P38thiapen+T1HS=>T67thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
507	P38thiapen+R4CH3=>T67thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
508	P38thiapen+R11C2H5=>T67thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
509	P38thiapen+R19C3H7=>T67thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
510	P38thiapen+R20C4H9=>T67thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
511	P38thiapen+R21C5H11=>T67thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
512	P38thiapen+R22C6H13=>T67thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
513	P38thiapen+R23C7H15=>T67thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
514	P38thiapen+R24C8H17=>Thiapyl14+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

515	P38thiapen+R25C8H17=>Thiapyl14+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
516	P38thiapen+R26C8H17=>Thiapyl14+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
517	P38thiapen+R27C8H17=>Thiapyl14+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
518	P38thiapen+R1H=>Thiapyl14+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
519	P38thiapen+T1HS=>Thiapyl14+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
520	P38thiapen+R4CH3=>Thiapyl14+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
521	P38thiapen+R11C2H5=>Thiapyl14+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
522	P38thiapen+R19C3H7=>Thiapyl14+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
523	P38thiapen+R20C4H9=>Thiapyl14+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
524	P38thiapen+R21C5H11=>Thiapyl14+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
525	P38thiapen+R22C6H13=>Thiapyl14+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
526	P38thiapen+R23C7H15=>Thiapyl14+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
527	P51thiolane+R24C8H17=>T90thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
528	P51thiolane+R25C8H17=>T90thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
529	P51thiolane+R26C8H17=>T90thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
530	P51thiolane+R27C8H17=>T90thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
531	P51thiolane+R1H=>T90thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
532	P51thiolane+T1HS=>T90thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
533	P51thiolane+R4CH3=>T90thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
534	P51thiolane+R11C2H5=>T90thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
535	P51thiolane+R19C3H7=>T90thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
536	P51thiolane+R20C4H9=>T90thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
537	P51thiolane+R21C5H11=>T90thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
538	P51thiolane+R22C6H13=>T90thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
539	P51thiolane+R23C7H15=>T90thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
540	P51thiolane+R24C8H17=>T94thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*

541	P51thiolane+R25C8H17=>T94thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
542	P51thiolane+R26C8H17=>T94thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
543	P51thiolane+R27C8H17=>T94thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
544	P51thiolane+R1H=>T94thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
545	P51thiolane+T1HS=>T94thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
546	P51thiolane+R4CH3=>T94thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
547	P51thiolane+R11C2H5=>T94thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
548	P51thiolane+R19C3H7=>T94thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
549	P51thiolane+R20C4H9=>T94thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
550	P51thiolane+R21C5H11=>T94thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
551	P51thiolane+R22C6H13=>T94thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
552	P51thiolane+R23C7H15=>T94thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
553	P51thiolane+R24C8H17=>Thiapyl18+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
554	P51thiolane+R25C8H17=>Thiapyl18+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
555	P51thiolane+R26C8H17=>Thiapyl18+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
556	P51thiolane+R27C8H17=>Thiapyl18+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
557	P51thiolane+R1H=>Thiapyl18+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
558	P51thiolane+T1HS=>Thiapyl18+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
559	P51thiolane+R4CH3=>Thiapyl18+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
560	P51thiolane+R11C2H5=>Thiapyl18+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
561	P51thiolane+R19C3H7=>Thiapyl18+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
562	P51thiolane+R20C4H9=>Thiapyl18+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
563	P51thiolane+R21C5H11=>Thiapyl18+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
564	P51thiolane+R22C6H13=>Thiapyl18+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
565	P51thiolane+R23C7H15=>Thiapyl18+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
566	P63thiolane+R24C8H17=>T98thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*

567	P63thiolane+R25C8H17=>T98thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
568	P63thiolane+R26C8H17=>T98thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
569	P63thiolane+R27C8H17=>T98thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
570	P63thiolane+R1H=>T98thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
571	P63thiolane+T1HS=>T98thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
572	P63thiolane+R4CH3=>T98thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
573	P63thiolane+R11C2H5=>T98thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
574	P63thiolane+R19C3H7=>T98thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
575	P63thiolane+R20C4H9=>T98thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
576	P63thiolane+R21C5H11=>T98thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
577	P63thiolane+R22C6H13=>T98thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
578	P63thiolane+R23C7H15=>T98thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
579	P63thiolane+R24C8H17=>T99thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
580	P63thiolane+R25C8H17=>T99thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
581	P63thiolane+R26C8H17=>T99thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
582	P63thiolane+R27C8H17=>T99thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
583	P63thiolane+R1H=>T99thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
584	P63thiolane+T1HS=>T99thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
585	P63thiolane+R4CH3=>T99thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
586	P63thiolane+R11C2H5=>T99thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
587	P63thiolane+R19C3H7=>T99thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
588	P63thiolane+R20C4H9=>T99thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
589	P63thiolane+R21C5H11=>T99thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
590	P63thiolane+R22C6H13=>T99thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
591	P63thiolane+R23C7H15=>T99thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
592	P63thiolane+R24C8H17=>Thiapyl15+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

593	P63thiolane+R25C8H17=>Thiapyl15+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
594	P63thiolane+R26C8H17=>Thiapyl15+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
595	P63thiolane+R27C8H17=>Thiapyl15+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
596	P63thiolane+R1H=>Thiapyl15+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
597	P63thiolane+T1HS=>Thiapyl15+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
598	P63thiolane+R4CH3=>Thiapyl15+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
599	P63thiolane+R11C2H5=>Thiapyl15+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
600	P63thiolane+R19C3H7=>Thiapyl15+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
601	P63thiolane+R20C4H9=>Thiapyl15+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
602	P63thiolane+R21C5H11=>Thiapyl15+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
603	P63thiolane+R22C6H13=>Thiapyl15+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
604	P63thiolane+R23C7H15=>Thiapyl15+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
605	P63thiolane+R24C8H17=>Thiapyl16+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
606	P63thiolane+R25C8H17=>Thiapyl16+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
607	P63thiolane+R26C8H17=>Thiapyl16+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
608	P63thiolane+R27C8H17=>Thiapyl16+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
609	P63thiolane+R1H=>Thiapyl16+H2	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
610	P63thiolane+T1HS=>Thiapyl16+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
611	P63thiolane+R4CH3=>Thiapyl16+CH4	2.00E+11	0.0	10400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
612	P63thiolane+R11C2H5=>Thiapyl16+C2H6	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
613	P63thiolane+R19C3H7=>Thiapyl16+C3H8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
614	P63thiolane+R20C4H9=>Thiapyl16+C4H10	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
615	P63thiolane+R21C5H11=>Thiapyl16+C5H12	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
616	P63thiolane+R22C6H13=>Thiapyl16+C6H14	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
617	P63thiolane+R23C7H15=>Thiapyl16+C7H16	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
618	P63thiolane+R24C8H17=>Thiapyl17+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

619	P63thiolane+R25C8H17=>Thiapyl17+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
620	P63thiolane+R26C8H17=>Thiapyl17+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
621	P63thiolane+R27C8H17=>Thiapyl17+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
622	P63thiolane+R1H=>Thiapyl17+H2	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
623	P63thiolane+T1HS=>Thiapyl17+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
624	P63thiolane+R4CH3=>Thiapyl17+CH4	2.00E+11	0.0	10400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
625	P63thiolane+R11C2H5=>Thiapyl17+C2H6	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
626	P63thiolane+R19C3H7=>Thiapyl17+C3H8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
627	P63thiolane+R20C4H9=>Thiapyl17+C4H10	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
628	P63thiolane+R21C5H11=>Thiapyl17+C5H12	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
629	P63thiolane+R22C6H13=>Thiapyl17+C6H14	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
630	P63thiolane+R23C7H15=>Thiapyl17+C7H16	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
631	P50thiolane+R24C8H17=>T89thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
632	P50thiolane+R25C8H17=>T89thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
633	P50thiolane+R26C8H17=>T89thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
634	P50thiolane+R27C8H17=>T89thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
635	P50thiolane+R1H=>T89thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
636	P50thiolane+T1HS=>T89thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
637	P50thiolane+R4CH3=>T89thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
638	P50thiolane+R11C2H5=>T89thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
639	P50thiolane+R19C3H7=>T89thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
640	P50thiolane+R20C4H9=>T89thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
641	P50thiolane+R21C5H11=>T89thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
642	P50thiolane+R22C6H13=>T89thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
643	P50thiolane+R23C7H15=>T89thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
644	P62thiolane+R24C8H17=>T96thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*

645	P62thiolane+R25C8H17=>T96thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
646	P62thiolane+R26C8H17=>T96thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
647	P62thiolane+R27C8H17=>T96thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
648	P62thiolane+R1H=>T96thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
649	P62thiolane+T1HS=>T96thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
650	P62thiolane+R4CH3=>T96thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
651	P62thiolane+R11C2H5=>T96thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
652	P62thiolane+R19C3H7=>T96thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
653	P62thiolane+R20C4H9=>T96thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
654	P62thiolane+R21C5H11=>T96thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
655	P62thiolane+R22C6H13=>T96thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
656	P62thiolane+R23C7H15=>T96thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
657	P62thiolane+R24C8H17=>T97thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
658	P62thiolane+R25C8H17=>T97thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
659	P62thiolane+R26C8H17=>T97thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
660	P62thiolane+R27C8H17=>T97thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
661	P62thiolane+R1H=>T97thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
662	P62thiolane+T1HS=>T97thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
663	P62thiolane+R4CH3=>T97thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
664	P62thiolane+R11C2H5=>T97thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
665	P62thiolane+R19C3H7=>T97thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
666	P62thiolane+R20C4H9=>T97thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
667	P62thiolane+R21C5H11=>T97thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
668	P62thiolane+R22C6H13=>T97thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
669	P62thiolane+R23C7H15=>T97thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
670	P62thiolane+R24C8H17=>Thiapyl19+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

671	P62thiolane+R25C8H17=>Thiapyl19+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
672	P62thiolane+R26C8H17=>Thiapyl19+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
673	P62thiolane+R27C8H17=>Thiapyl19+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
674	P62thiolane+R1H=>Thiapyl19+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
675	P62thiolane+T1HS=>Thiapyl19+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
676	P62thiolane+R4CH3=>Thiapyl19+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
677	P62thiolane+R11C2H5=>Thiapyl19+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
678	P62thiolane+R19C3H7=>Thiapyl19+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
679	P62thiolane+R20C4H9=>Thiapyl19+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
680	P62thiolane+R21C5H11=>Thiapyl19+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
681	P62thiolane+R22C6H13=>Thiapyl19+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
682	P62thiolane+R23C7H15=>Thiapyl19+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
683	P49thiolane+R24C8H17=>T88thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
684	P49thiolane+R25C8H17=>T88thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
685	P49thiolane+R26C8H17=>T88thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
686	P49thiolane+R27C8H17=>T88thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
687	P49thiolane+R1H=>T88thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
688	P49thiolane+T1HS=>T88thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
689	P49thiolane+R4CH3=>T88thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
690	P49thiolane+R11C2H5=>T88thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
691	P49thiolane+R19C3H7=>T88thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
692	P49thiolane+R20C4H9=>T88thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
693	P49thiolane+R21C5H11=>T88thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
694	P49thiolane+R22C6H13=>T88thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
695	P49thiolane+R23C7H15=>T88thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
696	P49thiolane+R24C8H17=>T93thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*

697	P49thiolane+R25C8H17=>T93thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
698	P49thiolane+R26C8H17=>T93thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
699	P49thiolane+R27C8H17=>T93thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
700	P49thiolane+R1H=>T93thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
701	P49thiolane+T1HS=>T93thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
702	P49thiolane+R4CH3=>T93thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
703	P49thiolane+R11C2H5=>T93thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
704	P49thiolane+R19C3H7=>T93thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
705	P49thiolane+R20C4H9=>T93thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
706	P49thiolane+R21C5H11=>T93thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
707	P49thiolane+R22C6H13=>T93thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
708	P49thiolane+R23C7H15=>T93thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
709	P61thiolane+R24C8H17=>T95thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
710	P61thiolane+R25C8H17=>T95thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
711	P61thiolane+R26C8H17=>T95thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
712	P61thiolane+R27C8H17=>T95thiapenyle+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
713	P61thiolane+R1H=>T95thiapenyle+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
714	P61thiolane+T1HS=>T95thiapenyle+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
715	P61thiolane+R4CH3=>T95thiapenyle+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
716	P61thiolane+R11C2H5=>T95thiapenyle+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
717	P61thiolane+R19C3H7=>T95thiapenyle+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
718	P61thiolane+R20C4H9=>T95thiapenyle+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
719	P61thiolane+R21C5H11=>T95thiapenyle+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
720	P61thiolane+R22C6H13=>T95thiapenyle+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
721	P61thiolane+R23C7H15=>T95thiapenyle+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
722	P27C4thioph+R24C8H17=>Thiapyl25+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*

723	P27C4thioph+R25C8H17=>Thiapyl25+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
724	P27C4thioph+R26C8H17=>Thiapyl25+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
725	P27C4thioph+R27C8H17=>Thiapyl25+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
726	P27C4thioph+R1H=>Thiapyl25+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
727	P27C4thioph+T1HS=>Thiapyl25+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
728	P27C4thioph+R4CH3=>Thiapyl25+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
729	P27C4thioph+R11C2H5=>Thiapyl25+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
730	P27C4thioph+R19C3H7=>Thiapyl25+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
731	P27C4thioph+R20C4H9=>Thiapyl25+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
732	P27C4thioph+R21C5H11=>Thiapyl25+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
733	P27C4thioph+R22C6H13=>Thiapyl25+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
734	P27C4thioph+R23C7H15=>Thiapyl25+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
735	P27C4thioph+R24C8H17=>Thiapyl24+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
736	P27C4thioph+R25C8H17=>Thiapyl24+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
737	P27C4thioph+R26C8H17=>Thiapyl24+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
738	P27C4thioph+R27C8H17=>Thiapyl24+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
739	P27C4thioph+R1H=>Thiapyl24+H2	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
740	P27C4thioph+T1HS=>Thiapyl24+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
741	P27C4thioph+R4CH3=>Thiapyl24+CH4	2.00E+11	0.0	10400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
742	P27C4thioph+R11C2H5=>Thiapyl24+C2H6	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
743	P27C4thioph+R19C3H7=>Thiapyl24+C3H8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
744	P27C4thioph+R20C4H9=>Thiapyl24+C4H10	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
745	P27C4thioph+R21C5H11=>Thiapyl24+C5H12	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
746	P27C4thioph+R22C6H13=>Thiapyl24+C6H14	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
747	P27C4thioph+R23C7H15=>Thiapyl24+C7H16	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
748	P27C4thioph+R24C8H17=>Thiapyl23+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

749	P27C4thioph+R25C8H17=>Thiapyl23+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
750	P27C4thioph+R26C8H17=>Thiapyl23+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
751	P27C4thioph+R27C8H17=>Thiapyl23+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
752	P27C4thioph+R1H=>Thiapyl23+H2	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
753	P27C4thioph+T1HS=>Thiapyl23+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
754	P27C4thioph+R4CH3=>Thiapyl23+CH4	2.00E+11	0.0	10400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
755	P27C4thioph+R11C2H5=>Thiapyl23+C2H6	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
756	P27C4thioph+R19C3H7=>Thiapyl23+C3H8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
757	P27C4thioph+R20C4H9=>Thiapyl23+C4H10	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
758	P27C4thioph+R21C5H11=>Thiapyl23+C5H12	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
759	P27C4thioph+R22C6H13=>Thiapyl23+C6H14	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
760	P27C4thioph+R23C7H15=>Thiapyl23+C7H16	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
761	P27C4thioph+R24C8H17=>Thiapyl22+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
762	P27C4thioph+R25C8H17=>Thiapyl22+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
763	P27C4thioph+R26C8H17=>Thiapyl22+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
764	P27C4thioph+R27C8H17=>Thiapyl22+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
765	P27C4thioph+R1H=>Thiapyl22+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
766	P27C4thioph+T1HS=>Thiapyl22+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
767	P27C4thioph+R4CH3=>Thiapyl22+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
768	P27C4thioph+R11C2H5=>Thiapyl22+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
769	P27C4thioph+R19C3H7=>Thiapyl22+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
770	P27C4thioph+R20C4H9=>Thiapyl22+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
771	P27C4thioph+R21C5H11=>Thiapyl22+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
772	P27C4thioph+R22C6H13=>Thiapyl22+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
773	P27C4thioph+R23C7H15=>Thiapyl22+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
774	P28C4thioph+R24C8H17=>Thiapyl27+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*

775	P28C4thioph+R25C8H17=>Thiapyl27+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
776	P28C4thioph+R26C8H17=>Thiapyl27+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
777	P28C4thioph+R27C8H17=>Thiapyl27+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
778	P28C4thioph+R1H=>Thiapyl27+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
779	P28C4thioph+T1HS=>Thiapyl27+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
780	P28C4thioph+R4CH3=>Thiapyl27+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
781	P28C4thioph+R11C2H5=>Thiapyl27+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
782	P28C4thioph+R19C3H7=>Thiapyl27+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
783	P28C4thioph+R20C4H9=>Thiapyl27+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
784	P28C4thioph+R21C5H11=>Thiapyl27+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
785	P28C4thioph+R22C6H13=>Thiapyl27+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
786	P28C4thioph+R23C7H15=>Thiapyl27+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
787	P28C4thioph+R24C8H17=>Thiapyl26+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
788	P28C4thioph+R25C8H17=>Thiapyl26+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
789	P28C4thioph+R26C8H17=>Thiapyl26+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
790	P28C4thioph+R27C8H17=>Thiapyl26+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
791	P28C4thioph+R1H=>Thiapyl26+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
792	P28C4thioph+T1HS=>Thiapyl26+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
793	P28C4thioph+R4CH3=>Thiapyl26+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
794	P28C4thioph+R11C2H5=>Thiapyl26+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
795	P28C4thioph+R19C3H7=>Thiapyl26+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
796	P28C4thioph+R20C4H9=>Thiapyl26+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
797	P28C4thioph+R21C5H11=>Thiapyl26+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
798	P28C4thioph+R22C6H13=>Thiapyl26+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
799	P28C4thioph+R23C7H15=>Thiapyl26+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
800	P60C3thioph+R24C8H17=>Thiapyl30+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*

801	P60C3thioph+R25C8H17=>Thiapyl30+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
802	P60C3thioph+R26C8H17=>Thiapyl30+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
803	P60C3thioph+R27C8H17=>Thiapyl30+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
804	P60C3thioph+R1H=>Thiapyl30+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
805	P60C3thioph+T1HS=>Thiapyl30+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
806	P60C3thioph+R4CH3=>Thiapyl30+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
807	P60C3thioph+R11C2H5=>Thiapyl30+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
808	P60C3thioph+R19C3H7=>Thiapyl30+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
809	P60C3thioph+R20C4H9=>Thiapyl30+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
810	P60C3thioph+R21C5H11=>Thiapyl30+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
811	P60C3thioph+R22C6H13=>Thiapyl30+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
812	P60C3thioph+R23C7H15=>Thiapyl30+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
813	P60C3thioph+R24C8H17=>Thiapyl29+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
814	P60C3thioph+R25C8H17=>Thiapyl29+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
815	P60C3thioph+R26C8H17=>Thiapyl29+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
816	P60C3thioph+R27C8H17=>Thiapyl29+nC8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
817	P60C3thioph+R1H=>Thiapyl29+H2	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
818	P60C3thioph+T1HS=>Thiapyl29+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
819	P60C3thioph+R4CH3=>Thiapyl29+CH4	2.00E+11	0.0	10400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
820	P60C3thioph+R11C2H5=>Thiapyl29+C2H6	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
821	P60C3thioph+R19C3H7=>Thiapyl29+C3H8	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
822	P60C3thioph+R20C4H9=>Thiapyl29+C4H10	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
823	P60C3thioph+R21C5H11=>Thiapyl29+C5H12	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
824	P60C3thioph+R22C6H13=>Thiapyl29+C6H14	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
825	P60C3thioph+R23C7H15=>Thiapyl29+C7H16	2.00E+11	0.0	11200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
826	P60C3thioph+R24C8H17=>Thiapyl28+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

827	P60C3thioph+R25C8H17=>Thiapyl28+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
828	P60C3thioph+R26C8H17=>Thiapyl28+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
829	P60C3thioph+R27C8H17=>Thiapyl28+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
830	P60C3thioph+R1H=>Thiapyl28+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
831	P60C3thioph+T1HS=>Thiapyl28+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
832	P60C3thioph+R4CH3=>Thiapyl28+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
833	P60C3thioph+R11C2H5=>Thiapyl28+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
834	P60C3thioph+R19C3H7=>Thiapyl28+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
835	P60C3thioph+R20C4H9=>Thiapyl28+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
836	P60C3thioph+R21C5H11=>Thiapyl28+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
837	P60C3thioph+R22C6H13=>Thiapyl28+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
838	P60C3thioph+R23C7H15=>Thiapyl28+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
839	P26C3thioph+R24C8H17=>Thiapyl32+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
840	P26C3thioph+R25C8H17=>Thiapyl32+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
841	P26C3thioph+R26C8H17=>Thiapyl32+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
842	P26C3thioph+R27C8H17=>Thiapyl32+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
843	P26C3thioph+R1H=>Thiapyl32+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
844	P26C3thioph+T1HS=>Thiapyl32+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
845	P26C3thioph+R4CH3=>Thiapyl32+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
846	P26C3thioph+R11C2H5=>Thiapyl32+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
847	P26C3thioph+R19C3H7=>Thiapyl32+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
848	P26C3thioph+R20C4H9=>Thiapyl32+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
849	P26C3thioph+R21C5H11=>Thiapyl32+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
850	P26C3thioph+R22C6H13=>Thiapyl32+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
851	P26C3thioph+R23C7H15=>Thiapyl32+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
852	P26C3thioph+R24C8H17=>Thiapyl31+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

853	P26C3thioph+R25C8H17=>Thiapyl31+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
854	P26C3thioph+R26C8H17=>Thiapyl31+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
855	P26C3thioph+R27C8H17=>Thiapyl31+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
856	P26C3thioph+R1H=>Thiapyl31+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
857	P26C3thioph+T1HS=>Thiapyl31+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
858	P26C3thioph+R4CH3=>Thiapyl31+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
859	P26C3thioph+R11C2H5=>Thiapyl31+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
860	P26C3thioph+R19C3H7=>Thiapyl31+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
861	P26C3thioph+R20C4H9=>Thiapyl31+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
862	P26C3thioph+R21C5H11=>Thiapyl31+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
863	P26C3thioph+R22C6H13=>Thiapyl31+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
864	P26C3thioph+R23C7H15=>Thiapyl31+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
865	P59C2thioph+R24C8H17=>Thiapyl34+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
866	P59C2thioph+R25C8H17=>Thiapyl34+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
867	P59C2thioph+R26C8H17=>Thiapyl34+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
868	P59C2thioph+R27C8H17=>Thiapyl34+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
869	P59C2thioph+R1H=>Thiapyl34+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
870	P59C2thioph+T1HS=>Thiapyl34+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
871	P59C2thioph+R4CH3=>Thiapyl34+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
872	P59C2thioph+R11C2H5=>Thiapyl34+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
873	P59C2thioph+R19C3H7=>Thiapyl34+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
874	P59C2thioph+R20C4H9=>Thiapyl34+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
875	P59C2thioph+R21C5H11=>Thiapyl34+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
876	P59C2thioph+R22C6H13=>Thiapyl34+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
877	P59C2thioph+R23C7H15=>Thiapyl34+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
878	P59C2thioph+R24C8H17=>Thiapyl33+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*

879	P59C2thioph+R25C8H17=>Thiapyl33+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
880	P59C2thioph+R26C8H17=>Thiapyl33+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
881	P59C2thioph+R27C8H17=>Thiapyl33+nC8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
882	P59C2thioph+R1H=>Thiapyl33+H2	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
883	P59C2thioph+T1HS=>Thiapyl33+H2S	2.40E+11	0.0	7100.0	*NIST fit for "CH3O + C2H6"*
884	P59C2thioph+R4CH3=>Thiapyl33+CH4	3.00E+11	0.0	11400.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
885	P59C2thioph+R11C2H5=>Thiapyl33+C2H6	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
886	P59C2thioph+R19C3H7=>Thiapyl33+C3H8	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
887	P59C2thioph+R20C4H9=>Thiapyl33+C4H10	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
888	P59C2thioph+R21C5H11=>Thiapyl33+C5H12	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
889	P59C2thioph+R22C6H13=>Thiapyl33+C6H14	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
890	P59C2thioph+R23C7H15=>Thiapyl33+C7H16	3.00E+11	0.0	12200.0	*Bounaceur (2001), fit for alkane*
891	P25C2thioph+R24C8H17=>Thiapyl35+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
892	P25C2thioph+R25C8H17=>Thiapyl35+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
893	P25C2thioph+R26C8H17=>Thiapyl35+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
894	P25C2thioph+R27C8H17=>Thiapyl35+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
895	P25C2thioph+R1H=>Thiapyl35+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
896	P25C2thioph+T1HS=>Thiapyl35+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
897	P25C2thioph+R4CH3=>Thiapyl35+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
898	P25C2thioph+R11C2H5=>Thiapyl35+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
899	P25C2thioph+R19C3H7=>Thiapyl35+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
900	P25C2thioph+R20C4H9=>Thiapyl35+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
901	P25C2thioph+R21C5H11=>Thiapyl35+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
902	P25C2thioph+R22C6H13=>Thiapyl35+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
903	P25C2thioph+R23C7H15=>Thiapyl35+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*
904	P24C1thioph+R24C8H17=>Thiapyl36+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*

905	P24C1thioph+R25C8H17=>Thiapyl36+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*	
906	P24C1thioph+R26C8H17=>Thiapyl36+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*	
907	P24C1thioph+R27C8H17=>Thiapyl36+nC8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*	
908	P24C1thioph+R1H=>Thiapyl36+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*	
909	P24C1thioph+T1HS=>Thiapyl36+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0		
910	P24C1thioph+R4CH3=>Thiapyl36+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0		
911	P24C1thioph+R11C2H5=>Thiapyl36+C2H6	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*	
912	P24C1thioph+R19C3H7=>Thiapyl36+C3H8	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*	
913	P24C1thioph+R20C4H9=>Thiapyl36+C4H10	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*	
914	P24C1thioph+R21C5H11=>Thiapyl36+C5H12	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*	
915	P24C1thioph+R22C6H13=>Thiapyl36+C6H14	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*	
916	P24C1thioph+R23C7H15=>Thiapyl36+C7H16	1.20E+11	0.0	10600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001, fit for aromatic*	
Décompositions						
917	T63thiapenyle=>P30thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
918	T64thiapenyle=>P39thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
919	T65thiapenyle=>P31thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
920	T66thiapenyle=>P40thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
921	T67thiapenyle=>P32thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
922	T88thiapenyle=>P44thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
923	T89thiapenyle=>P45thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
924	T90thiapenyle=>P46thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
925	T93thiapenyle=>P52thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
926	T94thiapenyle=>P53thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
927	T95thiapenyle=>P54thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
928	T96thiapenyle=>P55thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
929	T97thiapenyle=>P56thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
930	T98thiapenyle=>P57thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal

931	T99thiapenyle=>P58thiapene+R1H	1.60E+14	0.0	38000.0	*Bounaceur (2001)*	moins 6kcal
932	T63thiapenyle=>P41thiapene+R19C3H7	6.10E+12	0.0	28700.0		
933	T65thiapenyle=>P42thiapene+R11C2H5	6.10E+12	0.0	28700.0		
934	T67thiapenyle=>P43thiapene+R4CH3	6.10E+12	0.0	31000.0		
935	T94thiapenyle=>P42thiapene+R4CH3	6.10E+12	0.0	31000.0		
936	T96thiapenyle=>P41thiapene+R4CH3	6.10E+12	0.0	31000.0		
937	T98thiapenyle=>P41thiapene+R11C2H5	6.10E+12	0.0	28700.0		
Métathèses						
938	P30thiapene+R24C8H17=>T68thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
939	P30thiapene+R25C8H17=>T68thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
940	P30thiapene+R26C8H17=>T68thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
941	P30thiapene+R27C8H17=>T68thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
942	P30thiapene+R1H=>T68thiapeneyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*	
943	P30thiapene+T1HS=>T68thiapeneyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0		
944	P30thiapene+R4CH3=>T68thiapeneyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0		
945	P30thiapene+R11C2H5=>T68thiapeneyl+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
946	P30thiapene+R19C3H7=>T68thiapeneyl+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
947	P30thiapene+R20C4H9=>T68thiapeneyl+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
948	P30thiapene+R21C5H11=>T68thiapeneyl+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
949	P30thiapene+R22C6H13=>T68thiapeneyl+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
950	P30thiapene+R23C7H15=>T68thiapeneyl+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
951	P39thiapene+R24C8H17=>T77thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
952	P39thiapene+R25C8H17=>T77thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
953	P39thiapene+R26C8H17=>T77thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
954	P39thiapene+R27C8H17=>T77thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2

955	P39thiapene+R1H=>T77thiapeneyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*	
956	P39thiapene+T1HS=>T77thiapeneyl+H2S	1.00E+11	0.0	3900.0		
957	P39thiapene+R4CH3=>T77thiapeneyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0		
958	P39thiapene+R11C2H5=>T77thiapeneyl+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
959	P39thiapene+R19C3H7=>T77thiapeneyl+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
960	P39thiapene+R20C4H9=>T77thiapeneyl+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
961	P39thiapene+R21C5H11=>T77thiapeneyl+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
962	P39thiapene+R22C6H13=>T77thiapeneyl+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
963	P39thiapene+R23C7H15=>T77thiapeneyl+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	*Bounaceur (2001)*	/2
964	P41thiapene+R24C8H17=>T82thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*	ajoute 1kcal
965	P41thiapene+R25C8H17=>T82thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*	ajoute 1kcal
966	P41thiapene+R26C8H17=>T82thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*	ajoute 1kcal
967	P41thiapene+R27C8H17=>T82thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*	ajoute 1kcal
968	P41thiapene+R1H=>T82thiapyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*	
969	P41thiapene+T1HS=>T82thiapyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0		
970	P41thiapene+R4CH3=>T82thiapyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0		
971	P41thiapene+R11C2H5=>T82thiapyl+C2H6	1.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*	ajoute 1kcal
972	P41thiapene+R19C3H7=>T82thiapyl+C3H8	1.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*	ajoute 1kcal
973	P41thiapene+R20C4H9=>T82thiapyl+C4H10	1.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*	ajoute 1kcal
974	P41thiapene+R21C5H11=>T82thiapyl+C5H12	1.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*	ajoute 1kcal
975	P41thiapene+R22C6H13=>T82thiapyl+C6H14	1.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*	ajoute 1kcal
976	P41thiapene+R23C7H15=>T82thiapyl+C7H16	1.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*	ajoute 1kcal
977	P44thiapene+R24C8H17=>T85thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*	
978	P44thiapene+R25C8H17=>T85thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0		
979	P44thiapene+R26C8H17=>T85thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0		
980	P44thiapene+R27C8H17=>T85thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0		

981	P44thiapene+R1H=>T85thiapyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
982	P44thiapene+T1HS=>T85thiapyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
983	P44thiapene+R4CH3=>T85thiapyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
984	P44thiapene+R11C2H5=>T85thiapyl+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
985	P44thiapene+R19C3H7=>T85thiapyl+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
986	P44thiapene+R20C4H9=>T85thiapyl+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
987	P44thiapene+R21C5H11=>T85thiapyl+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
988	P44thiapene+R22C6H13=>T85thiapyl+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
989	P44thiapene+R23C7H15=>T85thiapyl+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
990	P31thiapene+R24C8H17=>T69thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
991	P31thiapene+R25C8H17=>T69thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
992	P31thiapene+R26C8H17=>T69thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
993	P31thiapene+R27C8H17=>T69thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
994	P31thiapene+R1H=>T69thiapeneyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
995	P31thiapene+T1HS=>T69thiapeneyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
996	P31thiapene+R4CH3=>T69thiapeneyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
997	P31thiapene+R11C2H5=>T69thiapeneyl+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
998	P31thiapene+R19C3H7=>T69thiapeneyl+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
999	P31thiapene+R20C4H9=>T69thiapeneyl+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1000	P31thiapene+R21C5H11=>T69thiapeneyl+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1001	P31thiapene+R22C6H13=>T69thiapeneyl+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1002	P31thiapene+R23C7H15=>T69thiapeneyl+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1003	P40thiapene+R24C8H17=>T78thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1004	P40thiapene+R25C8H17=>T78thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1005	P40thiapene+R26C8H17=>T78thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1006	P40thiapene+R27C8H17=>T78thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	

1007	P40thiapene+R1H=>T78thiapeneyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1008	P40thiapene+T1HS=>T78thiapeneyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1009	P40thiapene+R4CH3=>T78thiapeneyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1010	P40thiapene+R11C2H5=>T78thiapeneyl+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1011	P40thiapene+R19C3H7=>T78thiapeneyl+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1012	P40thiapene+R20C4H9=>T78thiapeneyl+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1013	P40thiapene+R21C5H11=>T78thiapeneyl+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1014	P40thiapene+R22C6H13=>T78thiapeneyl+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1015	P40thiapene+R23C7H15=>T78thiapeneyl+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1016	P42thiapene+R24C8H17=>T83thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	*idem*
1017	P42thiapene+R25C8H17=>T83thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	
1018	P42thiapene+R26C8H17=>T83thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	
1019	P42thiapene+R27C8H17=>T83thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	
1020	P42thiapene+R1H=>T83thiapyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1021	P42thiapene+T1HS=>T83thiapyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1022	P42thiapene+R4CH3=>T83thiapyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1023	P42thiapene+R11C2H5=>T83thiapyl+C2H6	1.00E+11	0.0	10000.0	
1024	P42thiapene+R19C3H7=>T83thiapyl+C3H8	1.00E+11	0.0	10000.0	
1025	P42thiapene+R20C4H9=>T83thiapyl+C4H10	1.00E+11	0.0	10000.0	
1026	P42thiapene+R21C5H11=>T83thiapyl+C5H12	1.00E+11	0.0	10000.0	
1027	P42thiapene+R22C6H13=>T83thiapyl+C6H14	1.00E+11	0.0	10000.0	
1028	P42thiapene+R23C7H15=>T83thiapyl+C7H16	1.00E+11	0.0	10000.0	
1029	P45thiapene+R24C8H17=>T86thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1030	P45thiapene+R25C8H17=>T86thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1031	P45thiapene+R26C8H17=>T86thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1032	P45thiapene+R27C8H17=>T86thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	

1033	P45thiapene+R1H=>T86thiapyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1034	P45thiapene+T1HS=>T86thiapyl+H2S	1.00E+11	0.0	3900.0	
1035	P45thiapene+R4CH3=>T86thiapyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1036	P45thiapene+R11C2H5=>T86thiapyl+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1037	P45thiapene+R19C3H7=>T86thiapyl+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1038	P45thiapene+R20C4H9=>T86thiapyl+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1039	P45thiapene+R21C5H11=>T86thiapyl+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1040	P45thiapene+R22C6H13=>T86thiapyl+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1041	P45thiapene+R23C7H15=>T86thiapyl+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1042	P32thiapene+R24C8H17=>T70thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1043	P32thiapene+R25C8H17=>T70thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1044	P32thiapene+R26C8H17=>T70thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1045	P32thiapene+R27C8H17=>T70thiapeneyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1046	P32thiapene+R1H=>T70thiapeneyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1047	P32thiapene+T1HS=>T70thiapeneyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1048	P32thiapene+R4CH3=>T70thiapeneyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1049	P32thiapene+R11C2H5=>T70thiapeneyl+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1050	P32thiapene+R19C3H7=>T70thiapeneyl+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1051	P32thiapene+R20C4H9=>T70thiapeneyl+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1052	P32thiapene+R21C5H11=>T70thiapeneyl+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1053	P32thiapene+R22C6H13=>T70thiapeneyl+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1054	P32thiapene+R23C7H15=>T70thiapeneyl+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1055	P43thiapene+R24C8H17=>T84thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	*idem*
1056	P43thiapene+R25C8H17=>T84thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	
1057	P43thiapene+R26C8H17=>T84thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	
1058	P43thiapene+R27C8H17=>T84thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	10000.0	

1059	P43thiapene+R1H=>T84thiapyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1060	P43thiapene+T1HS=>T84thiapyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1061	P43thiapene+R4CH3=>T84thiapyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1062	P43thiapene+R11C2H5=>T84thiapyl+C2H6	1.00E+11	0.0	10000.0	
1063	P43thiapene+R19C3H7=>T84thiapyl+C3H8	1.00E+11	0.0	10000.0	
1064	P43thiapene+R20C4H9=>T84thiapyl+C4H10	1.00E+11	0.0	10000.0	
1065	P43thiapene+R21C5H11=>T84thiapyl+C5H12	1.00E+11	0.0	10000.0	
1066	P43thiapene+R22C6H13=>T84thiapyl+C6H14	1.00E+11	0.0	10000.0	
1067	P43thiapene+R23C7H15=>T84thiapyl+C7H16	1.00E+11	0.0	10000.0	
1068	P46thiapene+R24C8H17=>T87thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1069	P46thiapene+R25C8H17=>T87thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1070	P46thiapene+R26C8H17=>T87thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1071	P46thiapene+R27C8H17=>T87thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1072	P46thiapene+R1H=>T87thiapyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1073	P46thiapene+T1HS=>T87thiapyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1074	P46thiapene+R4CH3=>T87thiapyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1075	P46thiapene+R11C2H5=>T87thiapyl+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1076	P46thiapene+R19C3H7=>T87thiapyl+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1077	P46thiapene+R20C4H9=>T87thiapyl+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1078	P46thiapene+R21C5H11=>T87thiapyl+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1079	P46thiapene+R22C6H13=>T87thiapyl+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1080	P46thiapene+R23C7H15=>T87thiapyl+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1081	P52thiapene+R24C8H17=>T91thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1082	P52thiapene+R25C8H17=>T91thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1083	P52thiapene+R26C8H17=>T91thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1084	P52thiapene+R27C8H17=>T91thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	

1085	P52thiapene+R1H=>T91thiapyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1086	P52thiapene+T1HS=>T91thiapyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1087	P52thiapene+R4CH3=>T91thiapyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1088	P52thiapene+R11C2H5=>T91thiapyl+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1089	P52thiapene+R19C3H7=>T91thiapyl+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1090	P52thiapene+R20C4H9=>T91thiapyl+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1091	P52thiapene+R21C5H11=>T91thiapyl+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1092	P52thiapene+R22C6H13=>T91thiapyl+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1093	P52thiapene+R23C7H15=>T91thiapyl+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1094	P53thiapene+R24C8H17=>T92thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1095	P53thiapene+R25C8H17=>T92thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1096	P53thiapene+R26C8H17=>T92thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1097	P53thiapene+R27C8H17=>T92thiapyl+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1098	P53thiapene+R1H=>T92thiapyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1099	P53thiapene+T1HS=>T92thiapyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1100	P53thiapene+R4CH3=>T92thiapyl+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1101	P53thiapene+R11C2H5=>T92thiapyl+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1102	P53thiapene+R19C3H7=>T92thiapyl+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1103	P53thiapene+R20C4H9=>T92thiapyl+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1104	P53thiapene+R21C5H11=>T92thiapyl+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1105	P53thiapene+R22C6H13=>T92thiapyl+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1106	P53thiapene+R23C7H15=>T92thiapyl+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1107	P54thiapene+R24C8H17=>Thiapyl1+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1108	P54thiapene+R25C8H17=>Thiapyl1+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1109	P54thiapene+R26C8H17=>Thiapyl1+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1110	P54thiapene+R27C8H17=>Thiapyl1+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	

1111	P54thiapene+R1H=>Thiapyl1+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1112	P54thiapene+T1HS=>Thiapyl1+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1113	P54thiapene+R4CH3=>Thiapyl1+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1114	P54thiapene+R11C2H5=>Thiapyl1+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1115	P54thiapene+R19C3H7=>Thiapyl1+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1116	P54thiapene+R20C4H9=>Thiapyl1+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1117	P54thiapene+R21C5H11=>Thiapyl1+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1118	P54thiapene+R22C6H13=>Thiapyl1+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1119	P54thiapene+R23C7H15=>Thiapyl1+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1120	P55thiapene+R24C8H17=>Thiapyl2+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1121	P55thiapene+R25C8H17=>Thiapyl2+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1122	P55thiapene+R26C8H17=>Thiapyl2+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1123	P55thiapene+R27C8H17=>Thiapyl2+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1124	P55thiapene+R1H=>Thiapyl2+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1125	P55thiapene+T1HS=>Thiapyl2+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1126	P55thiapene+R4CH3=>Thiapyl2+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1127	P55thiapene+R11C2H5=>Thiapyl2+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1128	P55thiapene+R19C3H7=>Thiapyl2+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1129	P55thiapene+R20C4H9=>Thiapyl2+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1130	P55thiapene+R21C5H11=>Thiapyl2+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1131	P55thiapene+R22C6H13=>Thiapyl2+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1132	P55thiapene+R23C7H15=>Thiapyl2+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1133	P56thiapene+R24C8H17=>Thiapyl3+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1134	P56thiapene+R25C8H17=>Thiapyl3+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1135	P56thiapene+R26C8H17=>Thiapyl3+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1136	P56thiapene+R27C8H17=>Thiapyl3+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	

1137	P56thiapene+R1H=>Thiapyl3+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1138	P56thiapene+T1HS=>Thiapyl3+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1139	P56thiapene+R4CH3=>Thiapyl3+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1140	P56thiapene+R11C2H5=>Thiapyl3+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1141	P56thiapene+R19C3H7=>Thiapyl3+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1142	P56thiapene+R20C4H9=>Thiapyl3+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1143	P56thiapene+R21C5H11=>Thiapyl3+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1144	P56thiapene+R22C6H13=>Thiapyl3+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1145	P56thiapene+R23C7H15=>Thiapyl3+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1146	P57thiapene+R24C8H17=>Thiapyl4+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1147	P57thiapene+R25C8H17=>Thiapyl4+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1148	P57thiapene+R26C8H17=>Thiapyl4+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1149	P57thiapene+R27C8H17=>Thiapyl4+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1150	P57thiapene+R1H=>Thiapyl4+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1151	P57thiapene+T1HS=>Thiapyl4+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1152	P57thiapene+R4CH3=>Thiapyl4+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1153	P57thiapene+R11C2H5=>Thiapyl4+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1154	P57thiapene+R19C3H7=>Thiapyl4+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1155	P57thiapene+R20C4H9=>Thiapyl4+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1156	P57thiapene+R21C5H11=>Thiapyl4+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1157	P57thiapene+R22C6H13=>Thiapyl4+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1158	P57thiapene+R23C7H15=>Thiapyl4+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
1159	P58thiapene+R24C8H17=>Thiapyl5+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	*idem*
1160	P58thiapene+R25C8H17=>Thiapyl5+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1161	P58thiapene+R26C8H17=>Thiapyl5+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1162	P58thiapene+R27C8H17=>Thiapyl5+nC8	1.00E+11	0.0	9000.0	

1163	P58thiapene+R1H=>Thiapyl5+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1164	P58thiapene+T1HS=>Thiapyl5+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1165	P58thiapene+R4CH3=>Thiapyl5+CH4	1.40E+11	0.0	8700.0	
1166	P58thiapene+R11C2H5=>Thiapyl5+C2H6	1.00E+11	0.0	9000.0	
1167	P58thiapene+R19C3H7=>Thiapyl5+C3H8	1.00E+11	0.0	9000.0	
1168	P58thiapene+R20C4H9=>Thiapyl5+C4H10	1.00E+11	0.0	9000.0	
1169	P58thiapene+R21C5H11=>Thiapyl5+C5H12	1.00E+11	0.0	9000.0	
1170	P58thiapene+R22C6H13=>Thiapyl5+C6H14	1.00E+11	0.0	9000.0	
1171	P58thiapene+R23C7H15=>Thiapyl5+C7H16	1.00E+11	0.0	9000.0	
Décomposition					
1172	T68thiapeneyl=>P27C4thioph+R1H	1.10E+14	0.0	34400.0	*Bounaceur (2001)*
1173	T69thiapeneyl=>P28C4thioph+R1H	1.10E+14	0.0	34400.0	*Bounaceur (2001)*
1174	T70thiapeneyl=>P29C4thioph+R1H	1.10E+14	0.0	34400.0	*Bounaceur (2001)*
1175	T77thiapeneyl=>P27C4thioph+R1H	1.10E+14	0.0	34400.0	*Bounaceur (2001)*
1176	T78thiapeneyl=>P28C4thioph+R1H	1.10E+14	0.0	34400.0	*Bounaceur (2001)*
1177	T86thiapyl=>P25C2thioph+R1H	1.10E+14	0.0	34400.0	*Bounaceur (2001)*
1178	T87thiapyl=>P26C3thioph+R1H	1.10E+14	0.0	34400.0	*Bounaceur (2001)*
1179	T77thiapeneyl=>P33thiadipene+R19C3H7	3.90E+13	0.0	35000.0	*Bounaceur (2001)*
1180	T78thiapeneyl=>P34thiadipene+R11C2H5	3.90E+13	0.0	35000.0	*Bounaceur (2001)*
1181	T70thiapeneyl=>P35thiadipene+R4CH3	3.90E+13	0.0	37000.0	*Bounaceur (2001)*
1182	T87thiapyl=>P34thiadipene+R4CH3	3.90E+13	0.0	37000.0	*Bounaceur (2001)*
Métathèse					
1183	P33thiadipene+R24C8H17=>T79thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*
1184	P33thiadipene+R25C8H17=>T79thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*
1185	P33thiadipene+R26C8H17=>T79thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*

1186	P33thiadipene+R27C8H17=>T79thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*
1187	P33thiadipene+R1H=>T79thiadipenyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	*NIST fit for "propene + H"*
1188	P33thiadipene+T1HS=>T79thiadipenyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	*Bounaceur (2001)*
1189	P33thiadipene+R4CH3=>T79thiadipenyl+CH4	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*
1190	P33thiadipene+R11C2H5=>T79thiadipenyl+C2H6	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*
1191	P33thiadipene+R19C3H7=>T79thiadipenyl+C3H8	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*
1192	P33thiadipene+R20C4H9=>T79thiadipenyl+C4H10	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*
1193	P33thiadipene+R21C5H11=>T79thiadipenyl+C5H12	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*
1194	P33thiadipene+R22C6H13=>T79thiadipenyl+C6H14	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*
1195	P33thiadipene+R23C7H15=>T79thiadipenyl+C7H16	2.00E+11	0.0	10000.0	*Bounaceur (2001)*
1196	P34thiadipene+R24C8H17=>T80thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	*idem*
1197	P34thiadipene+R25C8H17=>T80thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	
1198	P34thiadipene+R26C8H17=>T80thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	
1199	P34thiadipene+R27C8H17=>T80thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	
1200	P34thiadipene+R1H=>T80thiadipenyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1201	P34thiadipene+T1HS=>T80thiadipenyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1202	P34thiadipene+R4CH3=>T80thiadipenyl+CH4	2.00E+11	0.0	10000.0	
1203	P34thiadipene+R11C2H5=>T80thiadipenyl+C2H6	2.00E+11	0.0	10000.0	
1204	P34thiadipene+R19C3H7=>T80thiadipenyl+C3H8	2.00E+11	0.0	10000.0	
1205	P34thiadipene+R20C4H9=>T80thiadipenyl+C4H10	2.00E+11	0.0	10000.0	
1206	P34thiadipene+R21C5H11=>T80thiadipenyl+C5H12	2.00E+11	0.0	10000.0	
1207	P34thiadipene+R22C6H13=>T80thiadipenyl+C6H14	2.00E+11	0.0	10000.0	
1208	P34thiadipene+R23C7H15=>T80thiadipenyl+C7H16	2.00E+11	0.0	10000.0	
1209	P35thiadipene+R24C8H17=>T81thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	*idem*
1210	P35thiadipene+R25C8H17=>T81thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	
1211	P35thiadipene+R26C8H17=>T81thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	

1212	P35thiadipene+R27C8H17=>T81thiadipenyl+nC8	2.00E+11	0.0	10000.0	
1213	P35thiadipene+R1H=>T81thiadipenyl+H2	1.70E+05	2.5	2484.0	
1214	P35thiadipene+T1HS=>T81thiadipenyl+H2S	2.00E+11	0.0	3900.0	
1215	P35thiadipene+R4CH3=>T81thiadipenyl+CH4	2.00E+11	0.0	10000.0	
1216	P35thiadipene+R11C2H5=>T81thiadipenyl+C2H6	2.00E+11	0.0	10000.0	
1217	P35thiadipene+R19C3H7=>T81thiadipenyl+C3H8	2.00E+11	0.0	10000.0	
1218	P35thiadipene+R20C4H9=>T81thiadipenyl+C4H10	2.00E+11	0.0	10000.0	
1219	P35thiadipene+R21C5H11=>T81thiadipenyl+C5H12	2.00E+11	0.0	10000.0	
1220	P35thiadipene+R22C6H13=>T81thiadipenyl+C6H14	2.00E+11	0.0	10000.0	
1221	P35thiadipene+R23C7H15=>T81thiadipenyl+C7H16	2.00E+11	0.0	10000.0	
1222	T63thiapenyle+nC8=>P36thiapen+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1223	T63thiapenyle+nC8=>P36thiapen+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1224	T63thiapenyle+nC8=>P36thiapen+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1225	T63thiapenyle+nC8=>P36thiapen+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1226	T63thiapenyle+H2S=>P36thiapen+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	*Bounaceur (2001)*
1227	T64thiapenyle+nC8=>P36thiapen+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1228	T64thiapenyle+nC8=>P36thiapen+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1229	T64thiapenyle+nC8=>P36thiapen+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1230	T64thiapenyle+nC8=>P36thiapen+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1231	T64thiapenyle+H2S=>P36thiapen+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	*Bounaceur (2001)*
1232	T65thiapenyle+nC8=>P37thiapen+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1233	T65thiapenyle+nC8=>P37thiapen+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1234	T65thiapenyle+nC8=>P37thiapen+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1235	T65thiapenyle+nC8=>P37thiapen+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1236	T65thiapenyle+H2S=>P37thiapen+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	*Bounaceur (2001)*

1237	T66thiapenyle+nC8=>P37thiapen+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1238	T66thiapenyle+nC8=>P37thiapen+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1239	T66thiapenyle+nC8=>P37thiapen+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1240	T66thiapenyle+nC8=>P37thiapen+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1241	T66thiapenyle+H2S=>P37thiapen+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1242	T67thiapenyle+nC8=>P38thiapen+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1243	T67thiapenyle+nC8=>P38thiapen+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1244	T67thiapenyle+nC8=>P38thiapen+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1245	T67thiapenyle+nC8=>P38thiapen+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1246	T67thiapenyle+H2S=>P38thiapen+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1247	T79thiadipenyl+nC8=>P24C1thioph+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1248	T79thiadipenyl+nC8=>P24C1thioph+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1249	T79thiadipenyl+nC8=>P24C1thioph+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1250	T79thiadipenyl+nC8=>P24C1thioph+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1251	T79thiadipenyl+H2S=>P24C1thioph+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1252	T80thiadipenyl+nC8=>P25C2thioph+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1253	T80thiadipenyl+nC8=>P25C2thioph+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1254	T80thiadipenyl+nC8=>P25C2thioph+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1255	T80thiadipenyl+nC8=>P25C2thioph+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1256	T80thiadipenyl+H2S=>P25C2thioph+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1257	T81thiadipenyl+nC8=>P26C3thioph+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1258	T81thiadipenyl+nC8=>P26C3thioph+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1259	T81thiadipenyl+nC8=>P26C3thioph+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	

1260	T81thiadipenyl+nC8=>P26C3thioph+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1261	T81thiadipenyl+H2S=>P26C3thioph+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1262	T82thiapyl+nC8=>P44thiapene+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1263	T82thiapyl+nC8=>P44thiapene+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1264	T82thiapyl+nC8=>P44thiapene+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1265	T82thiapyl+nC8=>P44thiapene+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1266	T82thiapyl+H2S=>P44thiapene+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1267	T83thiapyl+nC8=>P45thiapene+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1268	T83thiapyl+nC8=>P45thiapene+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1269	T83thiapyl+nC8=>P45thiapene+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1270	T83thiapyl+nC8=>P45thiapene+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1271	T83thiapyl+H2S=>P45thiapene+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1272	T84thiapyl+nC8=>P46thiapene+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1273	T84thiapyl+nC8=>P46thiapene+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1274	T84thiapyl+nC8=>P46thiapene+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1275	T84thiapyl+nC8=>P46thiapene+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1276	T84thiapyl+H2S=>P46thiapene+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1277	T88thiapenyle+nC8=>P49thiolane+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1278	T88thiapenyle+nC8=>P49thiolane+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1279	T88thiapenyle+nC8=>P49thiolane+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1280	T88thiapenyle+nC8=>P49thiolane+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1281	T88thiapenyle+H2S=>P49thiolane+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1282	T89thiapenyle+nC8=>P50thiolane+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*

1283	T89thiapenyle+nC8=>P50thiolane+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1284	T89thiapenyle+nC8=>P50thiolane+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1285	T89thiapenyle+nC8=>P50thiolane+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1286	T89thiapenyle+H2S=>P50thiolane+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1287	T90thiapenyle+nC8=>P51thiolane+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1288	T90thiapenyle+nC8=>P51thiolane+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1289	T90thiapenyle+nC8=>P51thiolane+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1290	T90thiapenyle+nC8=>P51thiolane+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1291	T90thiapenyle+H2S=>P51thiolane+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1292	T91thiapyl+nC8=>P52thiapene+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1293	T91thiapyl+nC8=>P52thiapene+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1294	T91thiapyl+nC8=>P52thiapene+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1295	T91thiapyl+nC8=>P52thiapene+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1296	T91thiapyl+H2S=>P52thiapene+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1297	T92thiapyl+nC8=>P53thiapene+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1298	T92thiapyl+nC8=>P53thiapene+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1299	T92thiapyl+nC8=>P53thiapene+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1300	T92thiapyl+nC8=>P53thiapene+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1301	T92thiapyl+H2S=>P53thiapene+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1302	T93thiapenyle+nC8=>P49thiolane+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1303	T93thiapenyle+nC8=>P49thiolane+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1304	T93thiapenyle+nC8=>P49thiolane+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1305	T93thiapenyle+nC8=>P49thiolane+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1306	T93thiapenyle+H2S=>P49thiolane+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	

1307	T94thiapenyle+nC8=>P51thiolane+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1308	T94thiapenyle+nC8=>P51thiolane+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1309	T94thiapenyle+nC8=>P51thiolane+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1310	T94thiapenyle+nC8=>P51thiolane+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1311	T94thiapenyle+H2S=>P51thiolane+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1312	T95thiapenyle+nC8=>P61thiolane+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1313	T95thiapenyle+nC8=>P61thiolane+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1314	T95thiapenyle+nC8=>P61thiolane+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1315	T95thiapenyle+nC8=>P61thiolane+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1316	T95thiapenyle+H2S=>P61thiolane+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1317	T96thiapenyle+nC8=>P62thiolane+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1318	T96thiapenyle+nC8=>P62thiolane+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1319	T96thiapenyle+nC8=>P62thiolane+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1320	T96thiapenyle+nC8=>P62thiolane+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1321	T96thiapenyle+H2S=>P62thiolane+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1322	T97thiapenyle+nC8=>P62thiolane+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1323	T97thiapenyle+nC8=>P62thiolane+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1324	T97thiapenyle+nC8=>P62thiolane+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1325	T97thiapenyle+nC8=>P62thiolane+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1326	T97thiapenyle+H2S=>P62thiolane+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1327	T98thiapenyle+nC8=>P63thiolane+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1328	T98thiapenyle+nC8=>P63thiolane+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1329	T98thiapenyle+nC8=>P63thiolane+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	

1330	T98thiapenyle+nC8=>P63thiolane+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1331	T98thiapenyle+H2S=>P63thiolane+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1332	T99thiapenyle+nC8=>P63thiolane+R24C8H17	6.40E+11	0.0	22400.0	*idem*
1333	T99thiapenyle+nC8=>P63thiolane+R25C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1334	T99thiapenyle+nC8=>P63thiolane+R26C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1335	T99thiapenyle+nC8=>P63thiolane+R27C8H17	6.40E+11	0.0	20100.0	
1336	T99thiapenyle+H2S=>P63thiolane+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1337	Thiapyl1+nC8=>P54thiapene+R24C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	*Bounaceur (2001)*
1338	Thiapyl1+nC8=>P54thiapene+R25C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	*Bounaceur (2001)*
1339	Thiapyl1+nC8=>P54thiapene+R26C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	*Bounaceur (2001)*
1340	Thiapyl1+nC8=>P54thiapene+R27C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	*Bounaceur (2001)*
1341	Thiapyl1+H2S=>P54thiapene+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	*Bounaceur (2001)*
1342	Thiapyl2+nC8=>P55thiapene+R24C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	*idem*
1343	Thiapyl2+nC8=>P55thiapene+R25C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1344	Thiapyl2+nC8=>P55thiapene+R26C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1345	Thiapyl2+nC8=>P55thiapene+R27C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1346	Thiapyl2+H2S=>P55thiapene+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1347	Thiapyl3+nC8=>P56thiapene+R24C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	*idem*
1348	Thiapyl3+nC8=>P56thiapene+R25C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1349	Thiapyl3+nC8=>P56thiapene+R26C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1350	Thiapyl3+nC8=>P56thiapene+R27C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1351	Thiapyl3+H2S=>P56thiapene+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1352	Thiapyl4+nC8=>P57thiapene+R24C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	*idem*

1353	Thiapyl4+nC8=>P57thiapene+R25C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1354	Thiapyl4+nC8=>P57thiapene+R26C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1355	Thiapyl4+nC8=>P57thiapene+R27C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1356	Thiapyl4+H2S=>P57thiapene+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1357	Thiapyl5+nC8=>P58thiapene+R24C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	*idem*
1358	Thiapyl5+nC8=>P58thiapene+R25C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1359	Thiapyl5+nC8=>P58thiapene+R26C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1360	Thiapyl5+nC8=>P58thiapene+R27C8H17	3.20E+12	0.0	27000.0	
1361	Thiapyl5+H2S=>P58thiapene+T1HS	3.20E+12	0.0	27000.0	
1362	Thiapyl6+nC8=>P36thiapen+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1363	Thiapyl6+nC8=>P36thiapen+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1364	Thiapyl6+nC8=>P36thiapen+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1365	Thiapyl6+nC8=>P36thiapen+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1366	Thiapyl6+H2S=>P36thiapen+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1367	Thiapyl7+nC8=>P36thiapen+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1368	Thiapyl7+nC8=>P36thiapen+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1369	Thiapyl7+nC8=>P36thiapen+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1370	Thiapyl7+nC8=>P36thiapen+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1371	Thiapyl7+H2S=>P36thiapen+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1372	Thiapyl8+nC8=>P36thiapen+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1373	Thiapyl8+nC8=>P36thiapen+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1374	Thiapyl8+nC8=>P36thiapen+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1375	Thiapyl8+nC8=>P36thiapen+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1376	Thiapyl8+H2S=>P36thiapen+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*

1377	Thiapyl9+nC8=>P36thiapen+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1378	Thiapyl9+nC8=>P36thiapen+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1379	Thiapyl9+nC8=>P36thiapen+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1380	Thiapyl9+nC8=>P36thiapen+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1381	Thiapyl9+H2S=>P36thiapen+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1382	Thiapyl10+nC8=>P37thiapen+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1383	Thiapyl10+nC8=>P37thiapen+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1384	Thiapyl10+nC8=>P37thiapen+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1385	Thiapyl10+nC8=>P37thiapen+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1386	Thiapyl10+H2S=>P37thiapen+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1387	Thiapyl11+nC8=>P37thiapen+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1388	Thiapyl11+nC8=>P37thiapen+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1389	Thiapyl11+nC8=>P37thiapen+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1390	Thiapyl11+nC8=>P37thiapen+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1391	Thiapyl11+H2S=>P37thiapen+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1392	Thiapyl12+nC8=>P37thiapen+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1393	Thiapyl12+nC8=>P37thiapen+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1394	Thiapyl12+nC8=>P37thiapen+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1395	Thiapyl12+nC8=>P37thiapen+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1396	Thiapyl12+H2S=>P37thiapen+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1397	Thiapyl14+nC8=>P38thiapen+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1398	Thiapyl14+nC8=>P38thiapen+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1399	Thiapyl14+nC8=>P38thiapen+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*

1400	Thiapyl14+nC8=>P38thiapen+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1401	Thiapyl14+H2S=>P38thiapen+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1402	Thiapyl15+nC8=>P63thiolane+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1403	Thiapyl15+nC8=>P63thiolane+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1404	Thiapyl15+nC8=>P63thiolane+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1405	Thiapyl15+nC8=>P63thiolane+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1406	Thiapyl15+H2S=>P63thiolane+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1407	Thiapyl16+nC8=>P63thiolane+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1408	Thiapyl16+nC8=>P63thiolane+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1409	Thiapyl16+nC8=>P63thiolane+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1410	Thiapyl16+nC8=>P63thiolane+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1411	Thiapyl16+H2S=>P63thiolane+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1412	Thiapyl17+nC8=>P63thiolane+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1413	Thiapyl17+nC8=>P63thiolane+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1414	Thiapyl17+nC8=>P63thiolane+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1415	Thiapyl17+nC8=>P63thiolane+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1416	Thiapyl17+H2S=>P63thiolane+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1417	Thiapyl18+nC8=>P51thiolane+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1418	Thiapyl18+nC8=>P51thiolane+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1419	Thiapyl18+nC8=>P51thiolane+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1420	Thiapyl18+nC8=>P51thiolane+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1421	Thiapyl18+H2S=>P51thiolane+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1422	Thiapyl19+nC8=>P62thiolane+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*

1423	Thiapyl19+nC8=>P62thiolane+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1424	Thiapyl19+nC8=>P62thiolane+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1425	Thiapyl19+nC8=>P62thiolane+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1426	Thiapyl19+H2S=>P62thiolane+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1427	Thiapyl20+nC8=>P50thiolane+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1428	Thiapyl20+nC8=>P50thiolane+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1429	Thiapyl20+nC8=>P50thiolane+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1430	Thiapyl20+nC8=>P50thiolane+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1431	Thiapyl20+H2S=>P50thiolane+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1432	Thiapyl21+nC8=>P49thiolane+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1433	Thiapyl21+nC8=>P49thiolane+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1434	Thiapyl21+nC8=>P49thiolane+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1435	Thiapyl21+nC8=>P49thiolane+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1436	Thiapyl21+H2S=>P49thiolane+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1437	Thiapyl22+nC8=>P27C4thioph+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1438	Thiapyl22+nC8=>P27C4thioph+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1439	Thiapyl22+nC8=>P27C4thioph+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1440	Thiapyl22+nC8=>P27C4thioph+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1441	Thiapyl22+H2S=>P27C4thioph+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1442	Thiapyl23+nC8=>P27C4thioph+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1443	Thiapyl23+nC8=>P27C4thioph+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1444	Thiapyl23+nC8=>P27C4thioph+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1445	Thiapyl23+nC8=>P27C4thioph+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1446	Thiapyl23+H2S=>P27C4thioph+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*

1447	Thiapyl24+nC8=>P27C4thioph+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1448	Thiapyl24+nC8=>P27C4thioph+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1449	Thiapyl24+nC8=>P27C4thioph+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1450	Thiapyl24+nC8=>P27C4thioph+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1451	Thiapyl24+H2S=>P27C4thioph+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1452	Thiapyl25+nC8=>P27C4thioph+R24C8H17	5.30E+12	0.0	19200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1453	Thiapyl25+nC8=>P27C4thioph+R25C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1454	Thiapyl25+nC8=>P27C4thioph+R26C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1455	Thiapyl25+nC8=>P27C4thioph+R27C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1456	Thiapyl25+H2S=>P27C4thioph+T1HS	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1457	Thiapyl26+nC8=>P28C4thioph+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1458	Thiapyl26+nC8=>P28C4thioph+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1459	Thiapyl26+nC8=>P28C4thioph+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1460	Thiapyl26+nC8=>P28C4thioph+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1461	Thiapyl26+H2S=>P28C4thioph+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1462	Thiapyl27+nC8=>P28C4thioph+R24C8H17	5.30E+12	0.0	19200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1463	Thiapyl27+nC8=>P28C4thioph+R25C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1464	Thiapyl27+nC8=>P28C4thioph+R26C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1465	Thiapyl27+nC8=>P28C4thioph+R27C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1466	Thiapyl27+H2S=>P28C4thioph+T1HS	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1467	Thiapyl28+nC8=>P60C3thioph+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1468	Thiapyl28+nC8=>P60C3thioph+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1469	Thiapyl28+nC8=>P60C3thioph+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*

1470	Thiapyl28+nC8=>P60C3thioph+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1471	Thiapyl28+H2S=>P60C3thioph+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1472	Thiapyl29+nC8=>P60C3thioph+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1473	Thiapyl29+nC8=>P60C3thioph+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1474	Thiapyl29+nC8=>P60C3thioph+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1475	Thiapyl29+nC8=>P60C3thioph+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1476	Thiapyl29+H2S=>P60C3thioph+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1477	Thiapyl30+nC8=>P60C3thioph+R24C8H17	5.30E+12	0.0	19200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1478	Thiapyl30+nC8=>P60C3thioph+R25C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1479	Thiapyl30+nC8=>P60C3thioph+R26C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1480	Thiapyl30+nC8=>P60C3thioph+R27C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1481	Thiapyl30+H2S=>P60C3thioph+T1HS	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1482	Thiapyl31+nC8=>P26C3thioph+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*
1483	Thiapyl31+nC8=>P26C3thioph+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1484	Thiapyl31+nC8=>P26C3thioph+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1485	Thiapyl31+nC8=>P26C3thioph+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1486	Thiapyl31+H2S=>P26C3thioph+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1487	Thiapyl32+nC8=>P26C3thioph+R24C8H17	5.30E+12	0.0	19200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1488	Thiapyl32+nC8=>P26C3thioph+R25C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1489	Thiapyl32+nC8=>P26C3thioph+R26C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1490	Thiapyl32+nC8=>P26C3thioph+R27C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1491	Thiapyl32+H2S=>P26C3thioph+T1HS	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1492	Thiapyl33+nC8=>P59C2thioph+R24C8H17	6.00E+11	0.0	12200.0	*analogie avec un alcane*

1493	Thiapyl33+nC8=>P59C2thioph+R25C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1494	Thiapyl33+nC8=>P59C2thioph+R26C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1495	Thiapyl33+nC8=>P59C2thioph+R27C8H17	4.00E+11	0.0	11200.0	*analogie avec un alcane*
1496	Thiapyl33+H2S=>P59C2thioph+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST analogue avec CH3*
1497	Thiapyl34+nC8=>P59C2thioph+R24C8H17	5.30E+12	0.0	19200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1498	Thiapyl34+nC8=>P59C2thioph+R25C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1499	Thiapyl34+nC8=>P59C2thioph+R26C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1500	Thiapyl34+nC8=>P59C2thioph+R27C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1501	Thiapyl34+H2S=>P59C2thioph+T1HS	5.30E+12	0.0	18200.0	*Analogie Burklé-Vitzthum, 2001*
1502	Thiapyl35+nC8=>P25C2thioph+R24C8H17	5.30E+12	0.0	19200.0	*idem*
1503	Thiapyl35+nC8=>P25C2thioph+R25C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	
1504	Thiapyl35+nC8=>P25C2thioph+R26C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	
1505	Thiapyl35+nC8=>P25C2thioph+R27C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	
1506	Thiapyl35+H2S=>P25C2thioph+T1HS	5.30E+12	0.0	18200.0	
1507	Thiapyl36+nC8=>P24C1thioph+R24C8H17	5.30E+12	0.0	19200.0	*idem*
1508	Thiapyl36+nC8=>P24C1thioph+R25C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	
1509	Thiapyl36+nC8=>P24C1thioph+R26C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	
1510	Thiapyl36+nC8=>P24C1thioph+R27C8H17	5.30E+12	0.0	18200.0	
1511	Thiapyl36+H2S=>P24C1thioph+T1HS	5.30E+12	0.0	18200.0	
Addition					
1512	T1HS+C2H4=>T4C2H4SH	2.00E+11	0.0	8500.0	
1513	T1HS+C3H6=>T5C3H6SH	2.00E+11	0.0	8500.0	
1514	T1HS+C3H6=>T6C3H6SH-r	2.00E+11	0.0	8500.0	
1515	T1HS+C4H8=>T7C4H8SH	2.00E+11	0.0	8500.0	
1516	T1HS+C4H8=>T8C4H8SH-r	2.00E+11	0.0	8500.0	

1517	T1HS+C5H10=>T9C5H10SH	2.00E+11	0.0	8500.0	
1518	T1HS+C5H10=>T10C5H10SH-r	2.00E+11	0.0	8500.0	
1519	T1HS+C6H12=>T11C6H12SH	2.00E+11	0.0	8500.0	
1520	T1HS+C6H12=>T12C6H12SH-r	2.00E+11	0.0	8500.0	
1521	T1HS+C7H14=>T13C7H14SH	2.00E+11	0.0	8500.0	
1522	T1HS+C7H14=>T14C7H14SH-r	2.00E+11	0.0	8500.0	
1523	T1HS+C8H16=>T15C8H16SH	2.00E+11	0.0	8500.0	
1524	T1HS+C8H16=>T16C8H16SH-r	2.00E+11	0.0	8500.0	
Isomérisation					
1525	T9C5H10SH=>T17C5H10SH	3.44E+11	0.0	17300.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1526	T10C5H10SH-r=>T18C5H10SH	5.92E+10	0.0	12000.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1527	T11C6H12SH=>T21C6H12SH	3.44E+11	0.0	17300.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1528	T12C6H12SH-r=>T22C6H12SH	5.92E+10	0.0	12000.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1529	T12C6H12SH-r=>T23C6H12SH	1.02E+10	0.0	17400.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1530	T13C7H14SH=>T26C7H14SH	3.44E+11	0.0	17300.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1531	T14C7H14SH-r=>T27C7H14SH	5.92E+10	0.0	12000.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1532	T14C7H14SH-r=>T28C7H14SH	1.02E+10	0.0	17400.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1533	T15C8H16SH=>T32C8H16SH	3.44E+11	0.0	17300.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1534	T16C8H16SH-r=>T50C8H16SH	5.92E+10	0.0	12000.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1535	T16C8H16SH-r=>T34C8H16SH	1.02E+10	0.0	17400.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
Réversible					
1536	T17C5H10SH=>T9C5H10SH	3.49E+11	0.0	18500.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1537	T18C5H10SH=>T10C5H10SH-r	5.92E+10	0.0	13200.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1538	T21C6H12SH=>T11C6H12SH	3.49E+11	0.0	18500.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1539	T22C6H12SH=>T12C6H12SH-r	5.92E+10	0.0	13200.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1540	T23C6H12SH=>T12C6H12SH-r	1.02E+10	0.0	18600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1541	T26C7H14SH=>T13C7H14SH	3.49E+11	0.0	18500.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*
1542	T27C7H14SH=>T14C7H14SH-r	5.92E+10	0.0	13200.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*

1543	T28C7H14SH=>T14C7H14SH-r	1.02E+10	0.0	18600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
1544	T32C8H16SH=>T15C8H16SH	3.49E+11	0.0	18500.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
1545	T50C8H16SH=>T16C8H16SH-r	5.92E+10	0.0	13200.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
1546	T34C8H16SH=>T16C8H16SH-r	1.02E+10	0.0	18600.0	*Burklé-Vitzthum, 2001*	
Cyclisation						
1547	T7bC4H8SH=>P61thiolane+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Fournet, 2011*	
1548	T9bC5H10SH=>P49thiolane+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Fournet, 2011*	
1549	T11bC6H12SH=>P62thiolane+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Fournet, 2011*	
1550	T13bC7H14SH=>P63thiolane+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Fournet, 2011*	
1551	T17C5H10SH=>TCH+R1H	9.70E+10	-2.4	5900.0	*Ajustement*	
1552	T18C5H10SH=>P49thiolane+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Fournet, 2011*	
1553	T21C6H12SH=>TCH1+R1H	9.70E+10	-2.4	5900.0	*Ajustement*	
1554	T22C6H12SH=>P50thiolane+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Fournet, 2011*	
1555	T23C6H12SH=>TCH1+R1H	1.07E+09	0.0	14073.0		
1556	T26C7H14SH=>TCH2+R1H	9.70E+10	-2.4	5900.0	*Ajustement*	
1557	T27C7H14SH=>P51thiolane+R1H	1.27E+10	0.6	16241.0	*Fournet, 2011*	
1558	T28C7H14SH=>TCH3+R1H	9.70E+10	-2.4	5900.0	*Ajustement*	
Réversible						
1559	P61thiolane+R1H=>T7bC4H8SH	6.62E+07	1.4	2397.0	*Fournet, 2011*	/10
1560	P49thiolane+R1H=>T9bC5H10SH	6.62E+07	1.4	2397.0	*idem*	
1561	P62thiolane+R1H=>T11bC6H12SH	6.62E+07	1.4	2397.0		
1562	P63thiolane+R1H=>T13bC7H14SH	6.62E+07	1.4	2397.0		
1563	TCH+R1H=>T17C5H10SH	6.62E+07	1.4	2397.0		
1564	P49thiolane+R1H=>T18C5H10SH	6.62E+07	1.4	2397.0		
1565	TCH1+R1H=>T21C6H12SH	6.62E+07	1.4	2397.0		
1566	P50thiolane+R1H=>T22C6H12SH	6.62E+07	1.4	2397.0		
1567	TCH1+R1H=>T23C6H12SH	6.62E+07	1.4	2397.0		
1568	TCH2+R1H=>T26C7H14SH	6.62E+07	1.4	2397.0		

1569	P51thiolane+R1H=>T27C7H14SH	6.62E+07	1.4	2397.0	
1570	TCH3+R1H=>T28C7H14SH	6.62E+07	1.4	2397.0	
Métathèse					
1571	nC8+T4C2H4SH=>P2C2H5SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0	
1572	nC8+T4C2H4SH=>P2C2H5SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1573	nC8+T4C2H4SH=>P2C2H5SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1574	nC8+T4C2H4SH=>P2C2H5SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1575	H2S+T4C2H4SH=>P2C2H5SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	*NIST fit for CH3.*
1576	nC8+T5C3H6SH=>P3C3H7SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0	
1577	nC8+T5C3H6SH=>P3C3H7SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1578	nC8+T5C3H6SH=>P3C3H7SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1579	nC8+T5C3H6SH=>P3C3H7SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1580	H2S+T5C3H6SH=>P3C3H7SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
1581	nC8+T6C3H6SH-r=>P4C3H7SH-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0	
1582	nC8+T6C3H6SH-r=>P4C3H7SH-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1583	nC8+T6C3H6SH-r=>P4C3H7SH-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1584	nC8+T6C3H6SH-r=>P4C3H7SH-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1585	H2S+T6C3H6SH-r=>P4C3H7SH-r+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
1586	nC8+T7C4H8SH=>P5C4H9SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0	
1587	nC8+T7C4H8SH=>P5C4H9SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1588	nC8+T7C4H8SH=>P5C4H9SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1589	nC8+T7C4H8SH=>P5C4H9SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0	
1590	H2S+T7C4H8SH=>P5C4H9SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0	
1591	nC8+T7bC4H8SH=>P5C4H9SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0	

1592	nC8+T7bC4H8SH=>P5C4H9SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1593	nC8+T7bC4H8SH=>P5C4H9SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1594	nC8+T7bC4H8SH=>P5C4H9SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1595	H2S+T7bC4H8SH=>P5C4H9SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1596	nC8+T8C4H8SH-r=>P6C4H9SH-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1597	nC8+T8C4H8SH-r=>P6C4H9SH-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1598	nC8+T8C4H8SH-r=>P6C4H9SH-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1599	nC8+T8C4H8SH-r=>P6C4H9SH-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1600	H2S+T8C4H8SH-r=>P6C4H9SH-r+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1601	nC8+T9C5H10SH=>P7C5H11SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1602	nC8+T9C5H10SH=>P7C5H11SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1603	nC8+T9C5H10SH=>P7C5H11SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1604	nC8+T9C5H10SH=>P7C5H11SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1605	H2S+T9C5H10SH=>P7C5H11SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1606	nC8+T9bC5H10SH=>P7C5H11SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1607	nC8+T9bC5H10SH=>P7C5H11SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1608	nC8+T9bC5H10SH=>P7C5H11SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1609	nC8+T9bC5H10SH=>P7C5H11SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1610	H2S+T9bC5H10SH=>P7C5H11SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1611	nC8+T17C5H10SH=>P7C5H11SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1612	nC8+T17C5H10SH=>P7C5H11SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1613	nC8+T17C5H10SH=>P7C5H11SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1614	nC8+T17C5H10SH=>P7C5H11SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1615	H2S+T17C5H10SH=>P7C5H11SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0

1616	nC8+T10C5H10SH-r=>P8C5H11SH-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1617	nC8+T10C5H10SH-r=>P8C5H11SH-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1618	nC8+T10C5H10SH-r=>P8C5H11SH-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1619	nC8+T10C5H10SH-r=>P8C5H11SH-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1620	H2S+T10C5H10SH-r=>P8C5H11SH-r+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1621	nC8+T18C5H10SH=>P8C5H11SH-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1622	nC8+T18C5H10SH=>P8C5H11SH-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1623	nC8+T18C5H10SH=>P8C5H11SH-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1624	nC8+T18C5H10SH=>P8C5H11SH-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1625	H2S+T18C5H10SH=>P8C5H11SH-r+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1626	nC8+T11C6H12SH=>P9C6H13SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1627	nC8+T11C6H12SH=>P9C6H13SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1628	nC8+T11C6H12SH=>P9C6H13SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1629	nC8+T11C6H12SH=>P9C6H13SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1630	H2S+T11C6H12SH=>P9C6H13SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1631	nC8+T11bC6H12SH=>P9C6H13SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1632	nC8+T11bC6H12SH=>P9C6H13SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1633	nC8+T11bC6H12SH=>P9C6H13SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1634	nC8+T11bC6H12SH=>P9C6H13SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1635	H2S+T11bC6H12SH=>P9C6H13SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1636	nC8+T21C6H12SH=>P9C6H13SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1637	nC8+T21C6H12SH=>P9C6H13SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1638	nC8+T21C6H12SH=>P9C6H13SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0

1639	nC8+T21C6H12SH=>P9C6H13SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1640	H2S+T21C6H12SH=>P9C6H13SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1641	nC8+T12C6H12SH-r=>P10C6H13SH-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1642	nC8+T12C6H12SH-r=>P10C6H13SH-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1643	nC8+T12C6H12SH-r=>P10C6H13SH-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1644	nC8+T12C6H12SH-r=>P10C6H13SH-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1645	H2S+T12C6H12SH-r=>P10C6H13SH-r+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1646	nC8+T22C6H12SH=>P10C6H13SH-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1647	nC8+T22C6H12SH=>P10C6H13SH-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1648	nC8+T22C6H12SH=>P10C6H13SH-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1649	nC8+T22C6H12SH=>P10C6H13SH-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1650	H2S+T22C6H12SH=>P10C6H13SH-r+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1651	nC8+T23C6H12SH=>P10C6H13SH-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1652	nC8+T23C6H12SH=>P10C6H13SH-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1653	nC8+T23C6H12SH=>P10C6H13SH-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1654	nC8+T23C6H12SH=>P10C6H13SH-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1655	H2S+T23C6H12SH=>P10C6H13SH-r+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1656	nC8+T13C7H14SH=>P11C7H15SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1657	nC8+T13C7H14SH=>P11C7H15SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1658	nC8+T13C7H14SH=>P11C7H15SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1659	nC8+T13C7H14SH=>P11C7H15SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1660	H2S+T13C7H14SH=>P11C7H15SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1661	nC8+T13bC7H14SH=>P11C7H15SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0

1662	nC8+T13bC7H14SH=>P11C7H15SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1663	nC8+T13bC7H14SH=>P11C7H15SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1664	nC8+T13bC7H14SH=>P11C7H15SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1665	H2S+T13bC7H14SH=>P11C7H15SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1666	nC8+T26C7H14SH=>P11C7H15SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1667	nC8+T26C7H14SH=>P11C7H15SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1668	nC8+T26C7H14SH=>P11C7H15SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1669	nC8+T26C7H14SH=>P11C7H15SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1670	H2S+T26C7H14SH=>P11C7H15SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1671	nC8+T14C7H14SH-r=>P12C7H15SH-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1672	nC8+T14C7H14SH-r=>P12C7H15SH-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1673	nC8+T14C7H14SH-r=>P12C7H15SH-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1674	nC8+T14C7H14SH-r=>P12C7H15SH-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1675	H2S+T14C7H14SH-r=>P12C7H15SH-r+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1676	nC8+T27C7H14SH=>P12C7H15SH-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1677	nC8+T27C7H14SH=>P12C7H15SH-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1678	nC8+T27C7H14SH=>P12C7H15SH-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1679	nC8+T27C7H14SH=>P12C7H15SH-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1680	H2S+T27C7H14SH=>P12C7H15SH-r+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1681	nC8+T28C7H14SH=>P12C7H15SH-r+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1682	nC8+T28C7H14SH=>P12C7H15SH-r+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1683	nC8+T28C7H14SH=>P12C7H15SH-r+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1684	nC8+T28C7H14SH=>P12C7H15SH-r+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1685	H2S+T28C7H14SH=>P12C7H15SH-r+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0

1686	nC8+T15C8H16SH=>P13C8H17SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1687	nC8+T15C8H16SH=>P13C8H17SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1688	nC8+T15C8H16SH=>P13C8H17SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1689	nC8+T15C8H16SH=>P13C8H17SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1690	H2S+T15C8H16SH=>P13C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1691	nC8+T32C8H16SH=>P13C8H17SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1692	nC8+T32C8H16SH=>P13C8H17SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1693	nC8+T32C8H16SH=>P13C8H17SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1694	nC8+T32C8H16SH=>P13C8H17SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1695	H2S+T32C8H16SH=>P13C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1696	nC8+T16C8H16SH-r=>P14C8H17SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1697	nC8+T16C8H16SH-r=>P14C8H17SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1698	nC8+T16C8H16SH-r=>P14C8H17SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1699	nC8+T16C8H16SH-r=>P14C8H17SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1700	H2S+T16C8H16SH-r=>P14C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1701	nC8+T50C8H16SH=>P14C8H17SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1702	nC8+T50C8H16SH=>P14C8H17SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1703	nC8+T50C8H16SH=>P14C8H17SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1704	nC8+T50C8H16SH=>P14C8H17SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1705	H2S+T50C8H16SH=>P14C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0
1706	nC8+T34C8H16SH=>P14C8H17SH+R24C8H17	6.00E+11	0.0	14700.0
1707	nC8+T34C8H16SH=>P14C8H17SH+R25C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0
1708	nC8+T34C8H16SH=>P14C8H17SH+R26C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0

1709	nC8+T34C8H16SH=>P14C8H17SH+R27C8H17	4.00E+11	0.0	12400.0		
1710	H2S+T34C8H16SH=>P14C8H17SH+T1HS	6.80E+07	1.2	1430.0		
Réversible						
1711	P2C2H5SH+R24C8H17=>T4C2H4SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*NIST analogie avec CH3OH*	*100
1712	P2C2H5SH+R25C8H17=>T4C2H4SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*	
1713	P2C2H5SH+R26C8H17=>T4C2H4SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*	
1714	P2C2H5SH+R27C8H17=>T4C2H4SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*	
1715	P2C2H5SH+T1HS=>T4C2H4SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*	
1716	P3C3H7SH+R24C8H17=>T5C3H6SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*	
1717	P3C3H7SH+R25C8H17=>T5C3H6SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0		
1718	P3C3H7SH+R26C8H17=>T5C3H6SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0		
1719	P3C3H7SH+R27C8H17=>T5C3H6SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0		
1720	P3C3H7SH+T1HS=>T5C3H6SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0		
1721	P4C3H7SH-r+R24C8H17=>T6C3H6SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*	
1722	P4C3H7SH-r+R25C8H17=>T6C3H6SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0		
1723	P4C3H7SH-r+R26C8H17=>T6C3H6SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0		
1724	P4C3H7SH-r+R27C8H17=>T6C3H6SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0		
1725	P4C3H7SH-r+T1HS=>T6C3H6SH-r+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0		
1726	P5C4H9SH+R24C8H17=>T7C4H8SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*	
1727	P5C4H9SH+R25C8H17=>T7C4H8SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0		
1728	P5C4H9SH+R26C8H17=>T7C4H8SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0		
1729	P5C4H9SH+R27C8H17=>T7C4H8SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0		
1730	P5C4H9SH+T1HS=>T7C4H8SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0		
1731	P5C4H9SH+R24C8H17=>T7bC4H8SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*	

1732	P5C4H9SH+R25C8H17=>T7bC4H8SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1733	P5C4H9SH+R26C8H17=>T7bC4H8SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1734	P5C4H9SH+R27C8H17=>T7bC4H8SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1735	P5C4H9SH+T1HS=>T7bC4H8SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1736	P6C4H9SH-r+R24C8H17=>T8C4H8SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1737	P6C4H9SH-r+R25C8H17=>T8C4H8SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1738	P6C4H9SH-r+R26C8H17=>T8C4H8SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1739	P6C4H9SH-r+R27C8H17=>T8C4H8SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1740	P6C4H9SH-r+T1HS=>T8C4H8SH-r+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1741	P7C5H11SH+R24C8H17=>T9C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1742	P7C5H11SH+R25C8H17=>T9C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1743	P7C5H11SH+R26C8H17=>T9C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1744	P7C5H11SH+R27C8H17=>T9C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1745	P7C5H11SH+T1HS=>T9C5H10SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1746	P7C5H11SH+R24C8H17=>T17C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1747	P7C5H11SH+R25C8H17=>T17C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1748	P7C5H11SH+R26C8H17=>T17C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1749	P7C5H11SH+R27C8H17=>T17C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1750	P7C5H11SH+T1HS=>T17C5H10SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1751	P7C5H11SH+R24C8H17=>T9bC5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1752	P7C5H11SH+R25C8H17=>T9bC5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1753	P7C5H11SH+R26C8H17=>T9bC5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1754	P7C5H11SH+R27C8H17=>T9bC5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1755	P7C5H11SH+T1HS=>T9bC5H10SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	

1756	P8C5H11SH-r+R24C8H17=>T10C5H10SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1757	P8C5H11SH-r+R25C8H17=>T10C5H10SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1758	P8C5H11SH-r+R26C8H17=>T10C5H10SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1759	P8C5H11SH-r+R27C8H17=>T10C5H10SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1760	P8C5H11SH-r+T1HS=>T10C5H10SH-r+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1761	P8C5H11SH-r+R24C8H17=>T18C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1762	P8C5H11SH-r+R25C8H17=>T18C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1763	P8C5H11SH-r+R26C8H17=>T18C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1764	P8C5H11SH-r+R27C8H17=>T18C5H10SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1765	P8C5H11SH-r+T1HS=>T18C5H10SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1766	P9C6H13SH+R24C8H17=>T11C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1767	P9C6H13SH+R25C8H17=>T11C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1768	P9C6H13SH+R26C8H17=>T11C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1769	P9C6H13SH+R27C8H17=>T11C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1770	P9C6H13SH+T1HS=>T11C6H12SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1771	P9C6H13SH+R24C8H17=>T11bC6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1772	P9C6H13SH+R25C8H17=>T11bC6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1773	P9C6H13SH+R26C8H17=>T11bC6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1774	P9C6H13SH+R27C8H17=>T11bC6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1775	P9C6H13SH+T1HS=>T11bC6H12SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1776	P9C6H13SH+R24C8H17=>T21C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1777	P9C6H13SH+R25C8H17=>T21C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1778	P9C6H13SH+R26C8H17=>T21C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	

1779	P9C6H13SH+R27C8H17=>T21C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1780	P9C6H13SH+T1HS=>T21C6H12SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1781	P10C6H13SH-r+R24C8H17=>T12C6H12SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1782	P10C6H13SH-r+R25C8H17=>T12C6H12SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1783	P10C6H13SH-r+R26C8H17=>T12C6H12SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1784	P10C6H13SH-r+R27C8H17=>T12C6H12SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1785	P10C6H13SH-r+T1HS=>T12C6H12SH-r+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1786	P10C6H13SH-r+R24C8H17=>T22C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1787	P10C6H13SH-r+R25C8H17=>T22C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1788	P10C6H13SH-r+R26C8H17=>T22C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1789	P10C6H13SH-r+R27C8H17=>T22C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1790	P10C6H13SH-r+T1HS=>T22C6H12SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1791	P10C6H13SH-r+R24C8H17=>T23C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1792	P10C6H13SH-r+R25C8H17=>T23C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1793	P10C6H13SH-r+R26C8H17=>T23C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1794	P10C6H13SH-r+R27C8H17=>T23C6H12SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1795	P10C6H13SH-r+T1HS=>T23C6H12SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1796	P11C7H15SH+R24C8H17=>T13C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1797	P11C7H15SH+R25C8H17=>T13C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1798	P11C7H15SH+R26C8H17=>T13C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1799	P11C7H15SH+R27C8H17=>T13C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1800	P11C7H15SH+T1HS=>T13C7H14SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1801	P11C7H15SH+R24C8H17=>T13bC7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*

1802	P11C7H15SH+R25C8H17=>T13bC7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1803	P11C7H15SH+R26C8H17=>T13bC7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1804	P11C7H15SH+R27C8H17=>T13bC7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1805	P11C7H15SH+T1HS=>T13bC7H14SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1806	P11C7H15SH+R24C8H17=>T26C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1807	P11C7H15SH+R25C8H17=>T26C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1808	P11C7H15SH+R26C8H17=>T26C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1809	P11C7H15SH+R27C8H17=>T26C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1810	P11C7H15SH+T1HS=>T26C7H14SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1811	P12C7H15SH-r+R24C8H17=>T14C7H14SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1812	P12C7H15SH-r+R25C8H17=>T14C7H14SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1813	P12C7H15SH-r+R26C8H17=>T14C7H14SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1814	P12C7H15SH-r+R27C8H17=>T14C7H14SH-r+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1815	P12C7H15SH-r+T1HS=>T14C7H14SH-r+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1816	P11C7H15SH+R24C8H17=>T27C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1817	P11C7H15SH+R25C8H17=>T27C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1818	P11C7H15SH+R26C8H17=>T27C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1819	P11C7H15SH+R27C8H17=>T27C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1820	P11C7H15SH+T1HS=>T27C7H14SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	
1821	P11C7H15SH+R24C8H17=>T28C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	*idem*
1822	P11C7H15SH+R25C8H17=>T28C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1823	P11C7H15SH+R26C8H17=>T28C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1824	P11C7H15SH+R27C8H17=>T28C7H14SH+nC8	3.20E+03	3.2	9200.0	
1825	P11C7H15SH+T1HS=>T28C7H14SH+H2S	3.20E+03	3.2	9200.0	

Réaction RHT

1826	P39thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1827	P40thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1828	P41thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1829	P42thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1830	P43thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1831	P44thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1832	P45thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1833	P46thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1834	P33thiadipene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
1835	P34thiadipene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
1836	P35thiadipene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
1837	P30thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1838	P31thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1839	P32thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1840	P52thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1841	P53thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1842	P54thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1843	P55thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1844	P56thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1845	P57thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1846	P58thiapene+T68thiapeneyl=>P27C4thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1847	P39thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1848	P40thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1849	P41thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1850	P42thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1851	P43thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300

1852	P44thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1853	P45thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1854	P46thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1855	P33thiadipene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
1856	P34thiadipene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
1857	P35thiadipene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
1858	P30thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1859	P31thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1860	P32thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1861	P52thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1862	P53thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1863	P54thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1864	P55thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1865	P56thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1866	P57thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1867	P58thiapene+T69thiapeneyl=>P28C4thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1868	P39thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1869	P40thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1870	P41thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1871	P42thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1872	P43thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1873	P44thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1874	P45thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1875	P46thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1876	P33thiadipene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
1877	P34thiadipene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
1878	P35thiadipene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300

1879	P30thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1880	P31thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1881	P32thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1882	P52thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1883	P53thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1884	P54thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1885	P55thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1886	P56thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1887	P57thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1888	P58thiapene+T70thiapeneyl=>P29C4thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1889	P39thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1890	P40thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1891	P41thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1892	P42thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1893	P43thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1894	P44thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1895	P45thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1896	P46thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1897	P33thiadipene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
1898	P34thiadipene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
1899	P35thiadipene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
1900	P31thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1901	P32thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1902	P52thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1903	P53thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1904	P54thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1905	P55thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300

1906	P56thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1907	P57thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1908	P58thiapene+T63thiapenyle=>P30thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1909	P40thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1910	P41thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1911	P42thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1912	P43thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1913	P44thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1914	P45thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1915	P46thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1916	P33thiadipene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
1917	P34thiadipene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
1918	P35thiadipene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
1919	P30thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1920	P31thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1921	P32thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1922	P52thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1923	P53thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1924	P54thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1925	P55thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1926	P56thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1927	P57thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1928	P58thiapene+T64thiapenyle=>P39thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1929	P39thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1930	P40thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1931	P41thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300

1932	P42thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1933	P43thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1934	P44thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1935	P45thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1936	P46thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1937	P33thiadipene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
1938	P34thiadipene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
1939	P35thiadipene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
1940	P30thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1941	P32thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1942	P52thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1943	P53thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1944	P54thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1945	P55thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1946	P56thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1947	P57thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1948	P58thiapene+T65thiapenyle=>P31thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1949	P39thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1950	P41thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1951	P42thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1952	P43thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1953	P44thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1954	P45thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1955	P46thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1956	P33thiadipene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
1957	P34thiadipene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
1958	P35thiadipene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300

1959	P30thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1960	P31thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1961	P32thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1962	P52thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1963	P53thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1964	P54thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1965	P55thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1966	P56thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1967	P57thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1968	P58thiapene+T66thiapenyle=>P40thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1969	P39thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1970	P40thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1971	P41thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1972	P42thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1973	P43thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1974	P44thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1975	P45thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1976	P46thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1977	P33thiadipene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
1978	P34thiadipene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
1979	P35thiadipene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
1980	P30thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1981	P31thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1982	P52thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1983	P53thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1984	P54thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1985	P55thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300

1986	P56thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1987	P57thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1988	P58thiapene+T67thiapenyle=>P32thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1989	P39thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1990	P40thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1991	P41thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1992	P42thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1993	P43thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1994	P44thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1995	P45thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1996	P46thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
1997	P33thiadipene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
1998	P34thiadipene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
1999	P35thiadipene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2000	P30thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2001	P31thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2002	P32thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2003	P52thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2004	P53thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2005	P54thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2006	P55thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2007	P56thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2008	P57thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2009	P58thiapene+T77thiapeneyl=>P27C4thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2010	P39thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2011	P40thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2012	P41thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2013	P42thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2014	P43thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2015	P44thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2016	P45thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2017	P46thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2018	P33thiadipene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2019	P34thiadipene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2020	P35thiadipene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2021	P30thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2022	P31thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2023	P32thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2024	P52thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2025	P53thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2026	P54thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2027	P55thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2028	P56thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2029	P57thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2030	P58thiapene+T78thiapeneyl=>P28C4thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2031	P39thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2032	P40thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2033	P41thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2034	P42thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2035	P43thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2036	P44thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2037	P45thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2038	P46thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2039	P33thiadipene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2040	P34thiadipene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2041	P35thiadipene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2042	P30thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2043	P31thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2044	P32thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2045	P52thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2046	P53thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2047	P54thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2048	P55thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2049	P56thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2050	P57thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2051	P58thiapene+T85thiapyl=>P24C1thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2052	P39thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2053	P40thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2054	P41thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2055	P42thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2056	P43thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2057	P44thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2058	P45thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2059	P46thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2060	P33thiadipene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2061	P34thiadipene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2062	P35thiadipene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2063	P30thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2064	P31thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2065	P32thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2066	P52thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2067	P53thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2068	P54thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2069	P55thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2070	P56thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2071	P57thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2072	P58thiapene+T86thiapyl=>P25C2thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2073	P39thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2074	P40thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2075	P41thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2076	P42thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2077	P43thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2078	P44thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2079	P45thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2080	P46thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2081	P33thiadipene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2082	P34thiadipene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2083	P35thiadipene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2084	P30thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2085	P31thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2086	P32thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2087	P52thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2088	P53thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2089	P54thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2090	P55thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2091	P56thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2092	P57thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2093	P58thiapene+T87thiapyl=>P26C3thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2094	P39thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2095	P40thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2096	P41thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2097	P42thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2098	P43thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2099	P45thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2100	P46thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2101	P33thiadipene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2102	P34thiadipene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2103	P35thiadipene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2104	P30thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2105	P31thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2106	P32thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2107	P52thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2108	P53thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2109	P54thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2110	P55thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2111	P56thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2112	P57thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2113	P58thiapene+T88thiapenyle=>P44thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2114	P39thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2115	P40thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2116	P41thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2117	P42thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2118	P43thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2119	P44thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2120	P46thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2121	P33thiadipene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2122	P34thiadipene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2123	P35thiadipene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2124	P30thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2125	P31thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2126	P32thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2127	P52thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2128	P53thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2129	P54thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2130	P55thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2131	P56thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2132	P57thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2133	P58thiapene+T89thiapenyle=>P45thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2134	P39thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2135	P40thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2136	P41thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2137	P42thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2138	P43thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2139	P44thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2140	P45thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2141	P33thiadipene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2142	P34thiadipene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2143	P35thiadipene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2144	P30thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2145	P31thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2146	P32thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2147	P52thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2148	P53thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2149	P54thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2150	P55thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2151	P56thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2152	P57thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2153	P58thiapene+T90thiapenyle=>P46thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2154	P39thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2155	P40thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2156	P41thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2157	P42thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2158	P43thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2159	P44thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2160	P45thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2161	P46thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2162	P33thiadipene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2163	P34thiadipene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2164	P35thiadipene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2165	P30thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2166	P31thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2167	P32thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2168	P52thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2169	P53thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2170	P54thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2171	P55thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2172	P56thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2173	P57thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2174	P58thiapene+T91thiapyl=>P24C1thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2175	P39thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2176	P40thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2177	P41thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2178	P42thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2179	P43thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2180	P44thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2181	P45thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2182	P46thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2183	P33thiadipene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2184	P34thiadipene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2185	P35thiadipene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2186	P30thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2187	P31thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2188	P32thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2189	P52thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2190	P53thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2191	P54thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2192	P55thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2193	P56thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2194	P57thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2195	P58thiapene+T92thiapyl=>P26C3thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2196	P39thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2197	P40thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2198	P41thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2199	P42thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2200	P43thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2201	P44thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2202	P45thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2203	P46thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2204	P33thiadipene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2205	P34thiadipene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2206	P35thiadipene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2207	P30thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2208	P31thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2209	P32thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2210	P53thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2211	P54thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2212	P55thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2213	P56thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2214	P57thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2215	P58thiapene+T93thiapenyle=>P52thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2216	P39thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2217	P40thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2218	P41thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2219	P42thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2220	P43thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2221	P44thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2222	P45thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2223	P46thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2224	P33thiadipene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2225	P34thiadipene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300

2226	P35thiadipene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2227	P30thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2228	P31thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2229	P32thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2230	P52thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2231	P54thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2232	P55thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2233	P56thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2234	P57thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2235	P58thiapene+T94thiapenyle=>P53thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2236	P39thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2237	P40thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2238	P41thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2239	P42thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2240	P43thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2241	P44thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2242	P45thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2243	P46thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2244	P33thiadipene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2245	P34thiadipene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2246	P35thiadipene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2247	P30thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2248	P31thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2249	P32thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2250	P52thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2251	P53thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2252	P55thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2253	P56thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2254	P57thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2255	P58thiapene+T95thiapenyle=>P54thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2256	P39thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2257	P40thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2258	P41thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2259	P42thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2260	P43thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2261	P44thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2262	P45thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2263	P46thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2264	P33thiadipene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2265	P34thiadipene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2266	P35thiadipene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2267	P30thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2268	P31thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2269	P32thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2270	P52thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2271	P53thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2272	P54thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2273	P56thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2274	P57thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2275	P58thiapene+T96thiapenyle=>P55thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2276	P39thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2277	P40thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2278	P41thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2279	P42thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2280	P43thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2281	P44thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2282	P45thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2283	P46thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2284	P33thiadipene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2285	P34thiadipene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2286	P35thiadipene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2287	P30thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2288	P31thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2289	P32thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2290	P52thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2291	P53thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2292	P54thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2293	P55thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2294	P57thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2295	P58thiapene+T97thiapenyle=>P56thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2296	P39thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2297	P40thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2298	P41thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2299	P42thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2300	P43thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2301	P44thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2302	P45thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2303	P46thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2304	P33thiadipene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2305	P34thiadipene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300

2306	P35thiadipene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2307	P30thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2308	P31thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2309	P32thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2310	P52thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2311	P53thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2312	P54thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2313	P55thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2314	P56thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2315	P58thiapene+T98thiapenyle=>P57thiapene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2316	P39thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2317	P40thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2318	P41thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2319	P42thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2320	P43thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2321	P44thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2322	P45thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2323	P46thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2324	P33thiadipene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2325	P34thiadipene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2326	P35thiadipene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2327	P30thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2328	P31thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2329	P32thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2330	P52thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2331	P53thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2332	P54thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2333	P55thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2334	P56thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2335	P57thiapene+T99thiapenyle=>P58thiapene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2336	P39thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2337	P40thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2338	P41thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2339	P42thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2340	P43thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2341	P44thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2342	P45thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2343	P46thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2344	P33thiadipene+Thiapyl1=>P17thiophene+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2345	P34thiadipene+Thiapyl1=>P17thiophene+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2346	P35thiadipene+Thiapyl1=>P17thiophene+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2347	P30thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2348	P31thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2349	P32thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2350	P52thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2351	P53thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2352	P54thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2353	P55thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2354	P56thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2355	P57thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2356	P58thiapene+Thiapyl1=>P17thiophene+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2357	P39thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2358	P40thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2359	P41thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2360	P42thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2361	P43thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2362	P44thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2363	P45thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2364	P46thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2365	P33thiadipene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2366	P34thiadipene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2367	P35thiadipene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2368	P30thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2369	P31thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2370	P32thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2371	P52thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2372	P53thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2373	P54thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2374	P55thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2375	P56thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2376	P57thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2377	P58thiapene+Thiapyl2=>P59C2thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2378	P39thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2379	P40thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2380	P41thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2381	P42thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2382	P43thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2383	P44thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2384	P45thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2385	P46thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2386	P33thiadipene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2387	P34thiadipene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2388	P35thiadipene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2389	P30thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2390	P31thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2391	P32thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2392	P52thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2393	P53thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2394	P54thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2395	P55thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2396	P56thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2397	P57thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2398	P58thiapene+Thiapyl3=>P59C2thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2399	P39thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2400	P40thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2401	P41thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2402	P42thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2403	P43thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2404	P44thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2405	P45thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2406	P46thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2407	P33thiadipene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2408	P34thiadipene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2409	P35thiadipene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2410	P30thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2411	P31thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2412	P32thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2413	P52thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2414	P53thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2415	P54thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2416	P55thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2417	P56thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2418	P57thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2419	P58thiapene+Thiapyl4=>P60C3thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2420	P39thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T64thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2421	P40thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T66thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2422	P41thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2423	P42thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2424	P43thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2425	P44thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T88thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2426	P45thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T89thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2427	P46thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T90thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2428	P33thiadipene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T91thiapyl	1.26E+14	0	11300
2429	P34thiadipene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T86thiapyl	1.26E+14	0	11300
2430	P35thiadipene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T92thiapyl	1.26E+14	0	11300
2431	P30thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T63thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2432	P31thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T65thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2433	P32thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T67thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2434	P52thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T93thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2435	P53thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T94thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2436	P54thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T95thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2437	P55thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T96thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2438	P56thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T97thiapenyle	1.26E+14	0	11300
2439	P57thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T98thiapenyle	1.26E+14	0	11300

2440	P58thiapene+Thiapyl5=>P60C3thioph+T99thiapenyle	1.26E+14	0	11300	
Décomposition					
2441	Thiapyl6=>P64thiapene+R11C2H5	6.10E+12	0.0	28500.0	
2442	Thiapyl7=>P65thiapene+R4CH3	6.10E+12	0.0	30500.0	
2443	Thiapyl7=>T95thiapenyle+C4H8	6.30E+14	0.0	27500.0	*Savage, 1990*
2444	Thiapyl8=>Thiapyl21+C3H6	6.10E+12	0.0	28200.0	
2445	Thiapyl9=>Thiapyl19+C2H4	6.10E+12	0.0	28200.0	
2446	Thiapyl10=>P66thiapene+R4CH3	6.10E+12	0.0	30500.0	
2447	Thiapyl11=>T93thiapenyle+C3H6	6.30E+14	0.0	27500.0	*Savage, 1990*
2448	Thiapyl12=>Thiapyl20+C2H4	6.10E+12	0.0	28200.0	
2449	Thiapyl14=>T97thiapenyle+C2H4	6.30E+14	0.0	27500.0	*Savage, 1990*
2450	Thiapyl15=>Thiapyl21+C2H4	6.10E+12	0.0	28200.0	
2451	Thiapyl16=>T95thiapenyle+C3H6	6.30E+14	0.0	27500.0	*Savage, 1990*
2452	Thiapyl17=>P64thiapene+R4CH3	6.10E+12	0.0	30500.0	
2453	Thiapyl18=>T93thiapenyle+C2H4	6.30E+14	0.0	27500.0	*Savage, 1990*
2454	Thiapyl19=>T95thiapenyle+C2H4	6.30E+14	0.0	27500.0	*Savage, 1990*
2455	Thiapyl22=>Thiapyl33+C2H4	6.10E+12	0.0	28200.0	
2456	Thiapyl23=>Thiapyl36+C3H6	6.30E+14	0.0	27500.0	*Savage, 1990*
2457	Thiapyl24=>P67thiapene+R4CH3	6.10E+12	0.0	30500.0	
2458	Thiapyl25=>P69thiapene+R11C2H5	6.10E+12	0.0	28200.0	
2459	Thiapyl26=>Thiapyl35+C2H4	6.30E+14	0.0	27500.0	*Savage, 1990*
2460	Thiapyl27=>P68thiapene+R4CH3	6.10E+12	0.0	30500.0	
2461	Thiapyl28=>Thiapyl36+C2H4	6.30E+14	0.0	27500.0	*Savage, 1990*
2462	Thiapyl30=>P69thiapene+R4CH3	6.10E+12	0.0	30500.0	
Terminaison					
2463	T2H3S+R24C8H17=>H2S+nC8	1.26E+12	0.0	0.0	
2464	T2H3S+R25C8H17=>H2S+nC8	1.26E+12	0.0	0.0	

2465	T2H3S+R26C8H17=>H2S+nC8	1.26E+12	0.0	0.0	
2466	T2H3S+R27C8H17=>H2S+nC8	1.26E+12	0.0	0.0	
2467	R24C8H17+T1HS=>P13C8H17SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*
2468	R25C8H17+T1HS=>P14C8H17SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*
2469	R26C8H17+T1HS=>P15C8H17SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*
2470	R27C8H17+T1HS=>P16C8H17SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*
2471	R24C8H17+R1H=>nC8	3.40E+12	0.0	0.0	
2472	R25C8H17+R1H=>nC8	3.40E+12	0.0	0.0	
2473	R26C8H17+R1H=>nC8	3.40E+12	0.0	0.0	
2474	R27C8H17+R1H=>nC8	3.40E+12	0.0	0.0	
2475	R1H+R4CH3=>CH4	3.40E+12	0.0	0.0	
2476	R1H+R11C2H5=>C2H6	3.40E+12	0.0	0.0	
2477	R1H+R19C3H7=>C3H8	3.40E+12	0.0	0.0	
2478	R1H+R20C4H9=>C4H10	3.40E+12	0.0	0.0	
2479	R4CH3+T1HS=>P1CH3SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*
2480	R11C2H5+T1HS=>P2C2H5SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*
2481	R19C3H7+T1HS=>P3C3H7SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*
2482	R20C4H9+T1HS=>P5C4H9SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*
2483	R21C5H11+T1HS=>P7C5H11SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*
2484	R22C6H13+T1HS=>P9C6H13SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*
2485	R23C7H15+T1HS=>P11C7H15SH	1.00E+13	0.0	0.0	*Nist*

Annexe 4.5

Analyse des données thermochimiques et paramètres cinétiques

Calcul de la variation d'enthalpie standard de différentes réactions en utilisant les enthalpies standard de formation à 298 K (tableau 4.4)

a) Réaction à 298 K: $H_2S + H_2S = HS\cdot + H_3S\cdot$

$$\Delta_r H^{\circ}_{298\,K} = \sum_i \vartheta_i \Delta H^{\circ}_f = 34{,}2 + 53{,}62 + 4{,}9 + 4{,}9 = 97{,}6\ kcal/mol$$

Avec :

ϑ : Coefficient stœchiométrique de réaction

$\Delta_r H^{\circ}_{298\,K}$: Variation d'enthalpie standard de la réaction dans le sens direct à la température 298 K (kcal/mol)

ΔH°_f : Enthalpie standard de formation d'un composé (kcal/mol)

b) Réaction à 298 K: Alcane + H_2S = Alkyl· + H_3S·

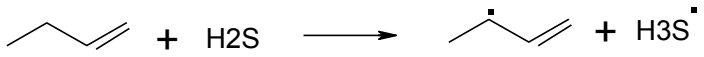
- Cas du butane (arrachage d'un H secondaire)

$$\Delta_r H^{\circ}_{298\,K} = \sum_i \vartheta_i \Delta H^{\circ}_f = 12{,}0 + 53{,}62 + 4{,}9 + 30{,}1 = 100{,}6\ kcal/mol$$

Facteur pré-exponentiel A= 7.10^{12} $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ par hydrogène arraché (Exgas, (*Warth et al.*, 1998))

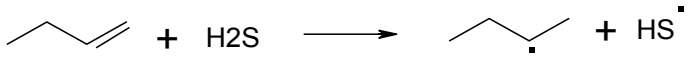
c) Réaction à 298 K: Alcène + H_2S = Alcényl· + H_3S·

- Cas du butène (arrachage d'un H secondaire de position β)



$$\Delta_r H^{\circ}_{298\,K} = \sum_i \vartheta_i \Delta H^{\circ}_f = 28{,}2 + 53{,}62 + 4{,}9 + 0{,}2 = 86{,}9\ kcal/mol$$

d) Réaction à 298 K: Alcène + H_2S = Alkyl· + HS·



$$\Delta_r H^{\circ}_{298\,K} = \sum_i \vartheta_i \Delta H^{\circ}_f = 12{,}0 + 34{,}2 + 4{,}9 + 0{,}2 = 51{,}3\ kcal/mol$$

e) Réaction à 298 K : Alcane + Alcène = 2 Alkyl·

- Cas : butane + butène = 2-butyl + 2-butyl

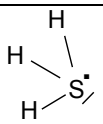
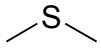
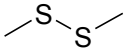
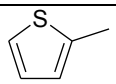
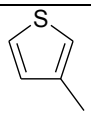
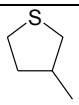
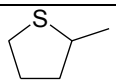
$$\Delta_r H^{\circ}_{298\,K} = \sum_i \vartheta_i \Delta H^{\circ}_f = 12{,}0 + 12{,}0 + 30.1 + 0{,}2 = 54{,}2\ kcal/mol$$

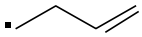
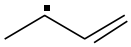
f) Réaction d'ipso-addition : R· + H_2S → RSH + H·

- Cas du radical : 2-butyl + H_2S → 2-C_4H_9SH + H·

$$\Delta_r H^{\circ}_{298\,K} = \sum_i \vartheta_i \Delta H^{\circ}_f = -23{,}0 + 52{,}1 + 4{,}9 - 12{,}0 = 22\ kcal/mol$$

Tableau 4.5. Valeurs des paramètres thermodynamiques utilisés.

Composé	Formule	$\Delta_f H°_{298K}$ kcal/mol	$S°_{298K}$ cal/mol.K	Référence
H_2		0	31.2	
H•		52.1	27.4	Barker, Benson, 1977
HS•		34.2	46.7	NASA, 1997
H_2S		-4.9	49.2	NASA, 1997
H_3S•		53.62	54.55	Exgas
CH_3S•		29.8	57.6	NASA, 1997
CH_3SH		-5.5	61	NASA, 1997
CH_3SCH_3		-8.9	68.4	NASA, 1997
CH_3SSCH_3		-5.8	80.5	NASA, 1997
1-butanethiol		-22		NIST
2-butanethiol		-23		NIST
1-pentanethiol		-26,2		NIST
1-hexanethiol		-31		NIST
1-heptanethiol		-35.7		NIST
Thiophène		27.8		NIST
Thiolane		-8.1		NIST
2,5-dihydro thiophène		20.8		NIST
2,3-dihydro thiophène		21.8		NIST
2-méthylthiophène		20.2		NIST
3-méthylthiophène		19.7		NIST
3-méthyl tétrahydrothiophène		-14.5		NIST
2-méthyl tétrahydrothiophène		-15.3		NIST

Composé	Formule	$\Delta_f H°_{298K}$ kcal/mol	$S°_{298K}$ cal/mol.K	Référence
$\bullet CH_3$		35	46.4	NIST
CH_4		-17.8	44.5	NIST
C_2H_4		12.5	52.3	NIST
$\bullet C_2H_5$		29	43.9	Barker, Benson, 1977
C_2H_6		-20	54.9	Barker, Benson, 1977
C_3H_6		4.8	63.8	Barker, Benson, 1977
1-$C_3H_7\bullet$		22.6	67.9	NASA, 1997
2-$C_3H_7\bullet$		19	66.7	NASA, 1997
C_3H_8		-24.8	64.5	NASA, 1997
1-C_4H_8		-0.2		NIST
2-C_4H_8		-2.6		NIST
1-butènyl		31.4		NIST
2-butènyl		28.2		NIST
C_4H_{10}		-30.1	74.1	NIST
iso-C_4H_{10}		-32.3	70.6	NIST
1-butyl		16		NIST
2-butyl		12		NIST
C_5H_{12}		-35.2	83.2	NIST
C_5H_{10}		-5.3		NIST
C_6H_{12}		-10		NIST
C_6H_{14}		-40	93	NIST
C_7H_{14}		-15.1		NIST
C_7H_{16}		-45		NIST
C_8H_{16}		-20		NIST
n-C_8H_{18}		-50	111.7	NIST

Annexe 4.6

Calcul de la pression de simulation, qui correspond aux conditions expérimentales

Exemple : Pour le mélange octane et H_2S de rapport molaire 80 : 20, à 700 bar, 350°C.

A l'aide du logiciel DIAGSIM où l'équation d'état de Peng-Robinson est intégrée :

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2 + 2vb - b^2}$$

Avec P, T : pression (bar) et température (K) de l'espèce.

R : constante des gaz parfaits

a, b : paramètres thermodynamiques

v : volume molaire de l'espèce (cm^3/mol)

La quantité de chaque réactif sera calculée comme suit :

- La concentration C_1 de l'octane à T = 350°C et à la pression partielle de l'octane P = 700*0,8 = 560 bar : on obtient le volume molaire v_1 = 192,8 cm^3/mol, d'où $C_1=1/v_1= 5,19.10^{-3}$ mol.cm^{-3}.
  Pression de gaz parfait qui conduit à la concentration C_1 et à température T: $P_{(C8)} = C_1*RT = 268,7$ bar.

- La concentration C_2 de H_2S à T = 350°C et à la pression partielle de H_2S P = 700*0,2 = 140 bar : on obtient le volume molaire v_2 = 383,8 cm^3/mol, d'où $C_2=1/v_2= 2,61.10^{-3}$ mol.cm^{-3}.
  Pression de gaz parfait qui conduit à la concentration C_2 et à température T : $P_{(H2S)} = C_2*RT = 135,0$ bar.

Donc, la pression de simulation qui correspond aux conditions de pyrolyse est donnée par : $P_{(simulation)} = P_{(C8)} + P_{(H2S)}= 268,7 + 135,0 \approx 404$ bar.

De même, les pressions de simulation aux températures de 310 et 330°C pour le rapport molaire octane/H_2S : 80/20 sont 394 et 399 bar (tableau 4.6).

Tableau 4.6. Calcul de la pression utilisée dans la simulation par l'équation d'état de Peng-Robinson (*SC : phase supercritique)

Conditions pyrolyse / *Paramètre*	**350°C, 700 bar**		**330°C, 700 bar**		**310°C, 700 bar**	
	nC_8	**H_2S**	**nC_8**	**H_2S**	**nC_8**	**H_2S**
$P_{théorique}$ (bar)	560	140	560	140	560	140
T(K)	623	623	603	603	583	583
v (cm^3/mol)	192,8	383,8	189,9	371,3	187,1	358,7
c (mol/cm^3)	$5,19.10^{-3}$	$2,61.10^{-3}$	$5,27.\ 10^{-3}$	$2,69.\ 10^{-3}$	$5,34.\ 10^{-3}$	$2,79.\ 10^{-3}$
P (bar)	268,7	135,0	264,0	135,0	259,1	135,1
$P_{simulation}$ (bar)	404		399		394	
Etat physique	SC*	SC	SC	SC	SC	SC

Annexe 4.7

Comparaison des fractions molaires des produits de pyrolyse du mélange n-octane/ H_2S (soufrés et hydrocarbonés) expérimentales (point) et simulées (trait) à 310°C, 700 bar.

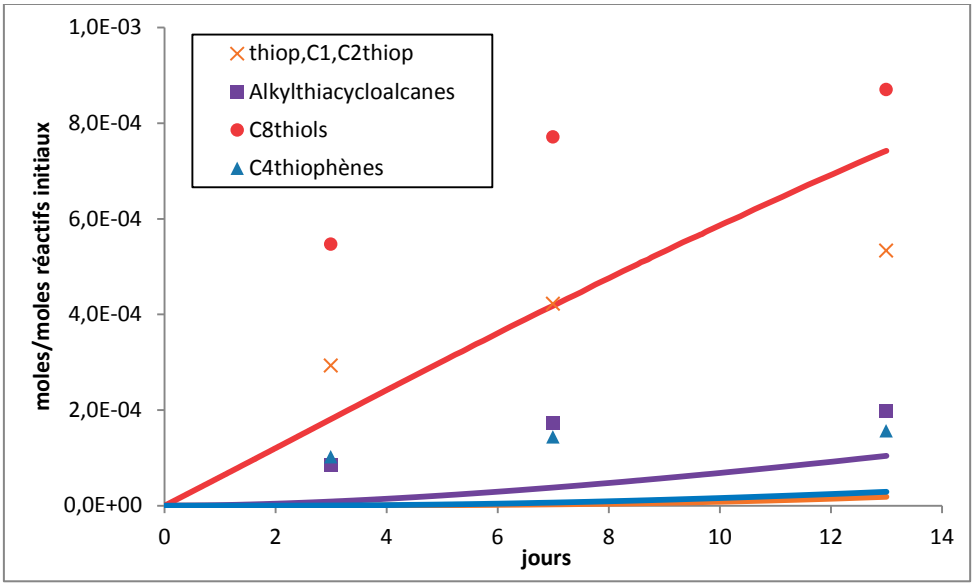


Figure 4.7.1. Fraction molaire des produits soufrés principaux par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S (T = 310°C, P = 700 bar) pour des durées 3, 7 et 13 jours (valeurs expérimentales = points, valeurs simulées = courbes).

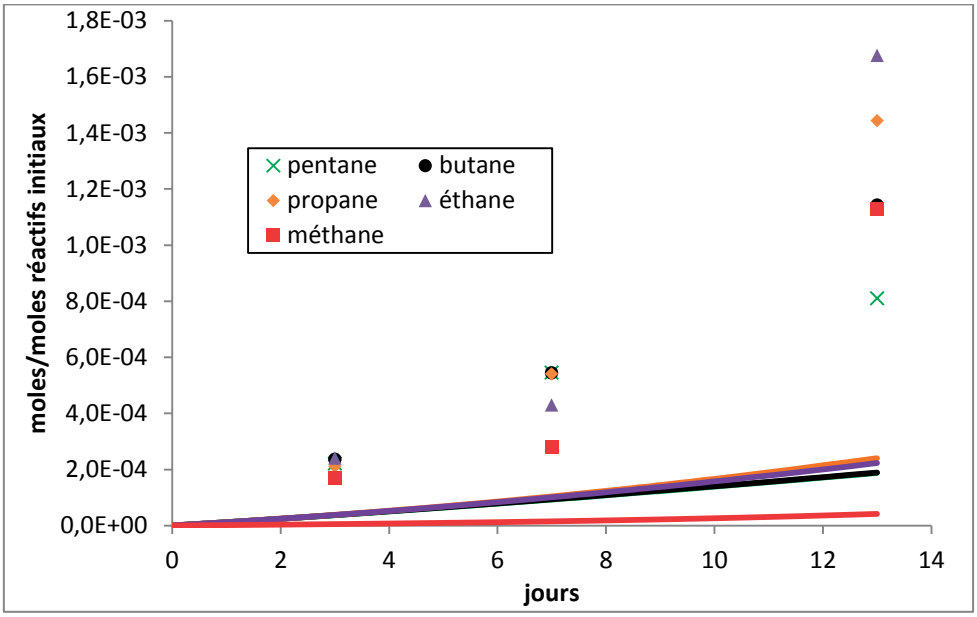


Figure 4.7.2. Fraction molaire des produits hydrocarbonés principaux (C_2 à C_5) par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S (T = 310°C, P = 700 bar) pour des durées 3, 7 et 13 jours (valeurs expérimentales = points, valeurs simulées = courbes).

Annexe 4.8

Comparaison des fractions molaires des alcènes formés par pyrolyse du mélange n-octane/ H_2S

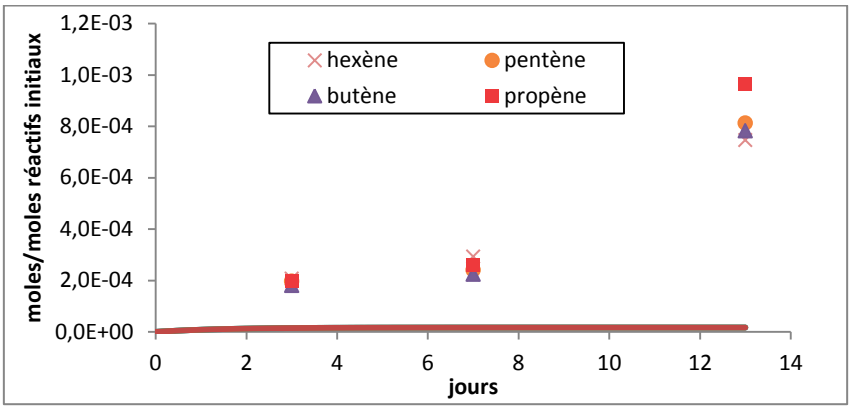


Figure 4.8.1. Fraction molaire des alcènes par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S (T = 310°C, P = 700 bar) pour des durées 3, 7 et 13 jours (valeurs expérimentales = points, valeurs simulées = courbes).

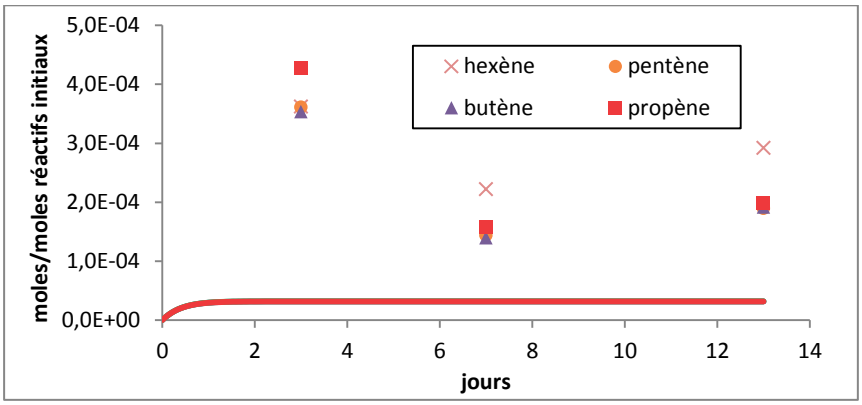


Figure 4.8.2. Fraction molaire des alcènes par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S (T = 330°C, P = 700 bar) pour des durées 3, 7 et 13 jours (valeurs expérimentales = points, valeurs simulées = courbes).

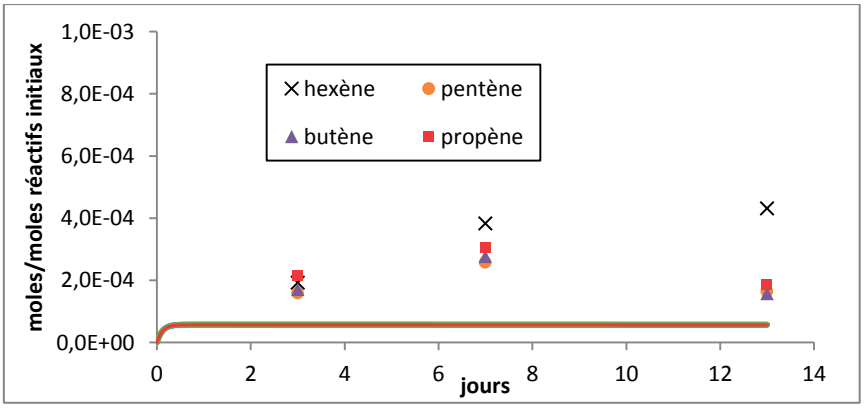


Figure 4.8.3. Fraction molaire des alcènes par pyrolyse du mélange n-octane/H_2S (T = 350°C, P = 700 bar) pour des durées 3, 7 et 13 jours (valeurs expérimentales = points, valeurs simulées = courbes).

Annexe 5.1

Détails des concentrations des produits principaux de pyrolyse du mélange n-octane/thiol à 350°C, 700 bar, 7 jours

Echantillon	Y1	Y2	Moyenne	Rapport molaire composé/nC_8	Barre d'erreur
thiophène	$1,77.10^{-7}$	$2,07.10^{-7}$	$1,92.10^{-7}$	$5,20.10^{-4}$	$4,11.10^{-5}$
C_1-thiophènes	$2,99.10^{-7}$	$3,19.10^{-7}$	$3,09.10^{-7}$	$8,37.10^{-4}$	$2,79.10^{-5}$
C_2-thiophènes	$1,13.10^{-6}$	$1,28.10^{-6}$	$1,20.10^{-6}$	$3,26.10^{-3}$	$2,10.10^{-4}$
C_6-thiols	$7,25.10^{-8}$	$8,34.10^{-8}$	$7,79.10^{-8}$	$2,11.10^{-4}$	$1,47.10^{-5}$
C_3-thiophènes	$6,39.10^{-7}$	$7,73.10^{-7}$	$7,06.10^{-7}$	$1,91.10^{-4}$	$1,81.10^{-4}$
C_4-thiophènes	$2,12.10^{-6}$	$2,42.10^{-6}$	$2,27.10^{-6}$	$6,14.10^{-3}$	$4,16.10^{-4}$
C_8-thiols	$9,54.10^{-8}$	$1,25.10^{-7}$	$1,10.10^{-7}$	$2,99.10^{-4}$	$4,05.10^{-5}$
alkyl-thiacycloalcanes	$4,11.10^{-7}$	$5,64.10^{-7}$	$4,88.10^{-7}$	$1,88.10^{-3}$	$2,95.10^{-4}$
alkyl-BTs	$3,74.10^{-7}$	$6,31.10^{-7}$	$5,03.10^{-7}$	$1,93.10^{-3}$	$4,94.10^{-4}$

Tableau 5.1.1. Quantité des principaux composés soufrés formée (en moles) par pyrolyse du mélange n-octane/1-propanethiol à 350°C, 700 bar, 7 jours

Echantillon	Y3	Y4	Y5	Moyenne	Rapport molaire composé/nC_8	Barre d'erreur
thiophène	$2,56.10^{-7}$	$2,79.10^{-7}$	$1,96.10^{-7}$	$2,43.10^{-7}$	$6,59.10^{-4}$	$1,29.10^{-4}$
C_1-thiophènes	$4,29.10^{-7}$	$4,54.10^{-7}$	$3,40.10^{-7}$	$4,08.10^{-7}$	$1,10.10^{-3}$	$1,82.10^{-4}$
C_2-thiophènes	$2,30.10^{-6}$	$2,42.10^{-6}$	$2,14.10^{-6}$	$2,29.10^{-6}$	$6,19.10^{-3}$	$4,10.10^{-4}$
C_6-thiols	$1,71.10^{-7}$	$1,62.10^{-7}$	$1,43.10^{-7}$	$1,59.10^{-7}$	$4,30.10^{-4}$	$4,15.10^{-5}$
C_3-thiophènes	$1,01.10^{-6}$	$1,08.10^{-6}$	$9,35.10^{-7}$	$1,01.10^{-6}$	$2,73.10^{-3}$	$2,02.10^{-4}$
C_4-thiophènes	$2,35.10^{-6}$	$2,83.10^{-6}$	$2,58.10^{-6}$	$2,58.10^{-6}$	$7,00.10^{-3}$	$1,91.10^{-5}$
C_8-thiols	$1,57.10^{-7}$	$1,73.10^{-7}$	$1,59.10^{-7}$	$1,63.10^{-7}$	$4,42.10^{-4}$	$1,04.10^{-5}$
alkyl-thiacycloalcanes	$7,61.10^{-7}$	$8,15.10^{-7}$	$7,63.10^{-7}$	$7,79.10^{-7}$	$3,00.10^{-3}$	$6,48.10^{-5}$
alkyl-BTs	$3,62.10^{-7}$	$5,30.10^{-7}$	$5,31.10^{-7}$	$4,74.10^{-7}$	$1,83.10^{-3}$	$2,18.10^{-4}$

Tableau 5.1.2. Quantité des principaux composé soufrés formée (en moles) par pyrolyse du mélange n-octane/1-hexanethiol à 350°C, 700 bar, 7 jours

Annexe 5.2

Détails des quantités et des fractions molaires expérimentales (par rapport au réactif aromatique initial) obtenues par pyrolyse de chaque aromatique et H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours

	Quantité (mol)	Rapport molaire
C_2-benzène	$1,12.10^{-7}$	$2,39.10^{-4}$
bi-aromatiques	$2,24.10^{-6}$	$4,78.10^{-3}$
benzènethiol	$1,56.10^{-7}$	$3,32.10^{-4}$
phénylméthanethiol	$1,40.10^{-6}$	$2,99.10^{-3}$
méthyl benzènethiol	$5,55.10^{-7}$	$1,18.10^{-3}$
méthyl phénylméthanethiol	$1,79.10^{-7}$	$3,80.10^{-4}$

Tableau 5.2.1. Quantité et fraction molaire obtenues par pyrolyse du mélange toluène/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

	Quantité (mol)	Rapport molaire
toluène	$3,02.10^{-6}$	$7,39.10^{-3}$
C_3-benzène	$3,16.10^{-6}$	$7,73.10^{-3}$
C_4-benzène	$7,30.10^{-7}$	$1,79.10^{-3}$
C_5-benzène	$2,69.10^{-7}$	$6,59.10^{-4}$
bi-aromatiques	$3,34.10^{-6}$	$8,17.10^{-3}$
benzènethiol	$1,98.10^{-7}$	$4,84.10^{-4}$
C_2-benzènethiol	$6,55.10^{-7}$	$1,60.10^{-3}$
2-phényl éthanethiol	$5,65.10^{-7}$	$1,38.10^{-3}$
benzothiophène	$1,87.10^{-7}$	$4,58.10^{-4}$
benzothiophane	$5,69.10^{-8}$	$1,40.10^{-4}$

Tableau 5.2.2. Quantité et fraction molaire obtenues par pyrolyse du mélange EB/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

	Quantité (mol)	Rapport molaire
toluène	$5,61.10^{-6}$	$1,56.10^{-2}$
éthylbenzène	$3,45.10^{-6}$	$9,63.10^{-3}$
C_4-benzène	$1,26.10^{-6}$	$3,51.10^{-3}$
C_5-benzène	$2,27.10^{-6}$	$6,33.10^{-3}$
bi-aromatiques	$2,97.10^{-6}$	$8,27.10^{-3}$
C_3-benzène	$2,57.10^{-5}$	$7,16.10^{-2}$
benzènethiol	$1,46.10^{-7}$	$4,07.10^{-4}$
phénylméthanethiol	$1,20.10^{-7}$	$3,36.10^{-4}$
C_2-benzènethiol	$2,39.10^{-7}$	$6,67.10^{-4}$
2-phényl éthanethiol	$6,41.10^{-7}$	$1,79.10^{-3}$
C_3-benzènethiol	$3,04.10^{-7}$	$8,49.10^{-4}$
3-phényl propanethiol	$1,12.10^{-6}$	$3,13.10^{-3}$
C_1-benzothiophène	$7,83.10^{-8}$	$2,19.10^{-4}$
C_2-benzothiophène	$9,71.10^{-8}$	$2,71.10^{-4}$

Tableau 5.2.3. Quantité et fraction molaire obtenues par pyrolyse du mélange PB/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

	Quantité (mol)	Rapport molaire
toluène	$3,04.10^{-5}$	$9,49.10^{-2}$
éthylbenzène	$8,10.10^{-6}$	$2,53.10^{-2}$
isopropylbenzène	$1,01.10^{-6}$	$3,17.10^{-3}$
n-propylbenzène	$1,78.10^{-6}$	$5,54.10^{-3}$
isobutylbenzène	$1,06.10^{-5}$	$3,31.10^{-2}$
C_5-benzène	$1,55.10^{-6}$	$4,83.10^{-3}$
naphtaphlène	$1,91.10^{-6}$	$5,95.10^{-3}$
benzènethiol	$2,76.10^{-7}$	$8,62.10^{-4}$
phénylméthanethiol	$3,58.10^{-7}$	$1,12.10^{-3}$
2-phényl éthanethiol	$4,12.10^{-7}$	$1,29.10^{-3}$
3-phényl propanethiol	$3,14.10^{-7}$	$9,82.10^{-4}$
phényl butanethiols	$7,34.10^{-7}$	$2,29.10^{-3}$
C_2-benzothiophène	$2,45.10^{-7}$	$7,63.10^{-4}$
phényl thiophène	$1,08.10^{-6}$	$3,37.10^{-3}$
benzyl thiophène	$1,92.10^{-7}$	$6,01.10^{-4}$

Tableau 5.2.4. Quantité et fraction molaire obtenues par pyrolyse du mélange BB/H_2S à 350°C, 700 bar, 7 jours.

Annexe 6

Autorisation de soutenance

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AUTORISATION DE SOUTENANCE
DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur GASCOIN Nicolas, Maitre de Conférences, IUT Bourges-Université d'Orléans,
Monsieur HUC Alain-Yves, Directeur Expert, IFP Energies Nouvelles Rueil-Malmaison.

Le Président de l'Université de Lorraine, autorise :

Monsieur NGUYEN Van Phuc

à soutenir devant un jury de l'UNIVERSITE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Etude expérimentale et modélisation des interactions entre H_2S et les hydrocarbures. Formation de composés organo-soufrés et effets cinétiques en gisement"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : **"Géosciences"**

Fait à Vandoeuvre, le **19 Novembre 2012**
Le Président de l'Université de Lorraine,
Pierre MUTZENHARDT

Par délégation
La Vice-Présidente des CS
Clotilde BOULANGER

Université de Lorraine

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
34 COURS LÉOPOLD - CS 25233
54052 NANCY CEDEX
TÉL : 03 54 50 54 00
CONTACT@UNIV-LORRAINE.FR
WWW.UNIV-LORRAINE.FR

Etude expérimentale et modélisation des interactions entre H_2S et les hydrocarbures. Formation de composés organo-soufrés et effets cinétiques en gisement

Résumé

H_2S peut être un gaz dominant dans les réservoirs pétroliers carbonatés. Cependant, les recherches sur l'influence de H_2S sur la composition et la stabilité thermique du pétrole restent limitées. Dans cette thèse, les interactions entre les hydrocarbures et H_2S ont été étudiées par la pyrolyse confinée dans les tubes d'or de 310 à 350°C, 700 bar. La pyrolyse d'une huile non soufrée en présence de H_2S ont permis de mettre en évidence une nouvelle voie de formation des composés organiques soufrés dans les pétroles. Les pyrolyses des mélanges binaire n-octane/H_2S et alkylbenzène/H_2S ont permis de proposer les différentes réactions radicalaires pour la formation des produits soufrés principaux : les thiophène, thiols, thiolanes, alkyl-thiophènes dans le premier cas ; les thiols aromatiques, alkyl-benzothiophènes dans le second. Les résultats obtenus dans le mélange n-octane/H_2S ont permis d'établir et valider un modèle cinétique détaillé. Ce mécanisme a permis de montrer que la pyrolyse n-octane/H_2S se déroule en chaîne longue et que H_2S a un effet inhibiteur sur la consommation du n-octane aux températures supérieures à 320°C, mais accélère fortement la réaction aux basses températures. Des extrapolations du modèle aux conditions géologiques (150-200°C, 700 bar) montrent que H_2S a un effet important sur la composition chimique et la stabilité thermique des hydrocarbures. Le modèle permet aussi d'explorer la réactivité de H_2S aux conditions de récupération assistée d'huiles lourdes soufrées ou aux conditions de stockages en réservoir pétroliers déplétés.

Mots clefs : pétrole, H_2S, octane, thiols, thiophènes, pyrolyse, haute pression, modélisation cinétique, mécanisme radicalaire, composés soufrés.

Experimental study and modeling of interactions between H_2S and hydrocarbons. Formation of sulfur compounds and kinetic effects in reservoirs

Abstract

H_2S can be a dominant gas in carbonate petroleum reservoirs. However, researches on the influence of H_2S on the oil stability are limited in literature. In this thesis, interactions between hydrocarbons (oils, model compounds) and H_2S were studied by confined pyrolysis in gold cells from 310 to 350°C under 700 bar. Results of pyrolysis of oil (free of sulfur) in presence of H_2S lead to highlight a new pathway of formation of organic sulfur compounds in oils. Pyrolysis of binary mixtures n-octane/H_2S and alkylbenzène/H_2S allowed to propose different radical reactions for the generation of main sulfur products, namely, thiophene, thiols, thiolanes, alkyl-thiophenes in the first case ; thiol-aromatics, alkyl-benzothiophenes in the second. Results obtained in the mixture n-octane/H_2S led to construct and validate a detailed mechanistic model. The mechanism shows that pyrolysis of n-octane/H_2S occurs in long chain and H_2S has an inhibition effect on the consumption of n-octane at temperatures above of 320°C, but accelerate the reaction rate strongly at low temperatures. Extrapolation of the kinetic model to geological temperatures and pressures (150-200°C, 700bar) shows that H_2S can significantly influence the composition and stability of hydrocarbons. It is also proposed to apply the model to study the reactivity of H_2S under conditions of enhanced recovery (steam injection, pyrolysis) or of geological storage in depleted petroleum reservoirs.

Keywords: oil, H_2S, octane, thiols, thiophenes, pyrolysis, high pressure, kinetic modeling, radical mechanism, sulfur compounds.