



HAL
open science

Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements

Roda Bounaceur

► **To cite this version:**

Roda Bounaceur. Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001. Français. NNT : 2001INPL002N . tel-01749794

HAL Id: tel-01749794

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749794v1>

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.



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>

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
E.N.S.I.C. – NANCY

THESE

Présentée à l'INPL

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Département de Chimie Physique des Réactions UMR 7630

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

par

Roda BOUNACEUR

Ingénieur E.N.S.I.C.

Sujet :

Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements

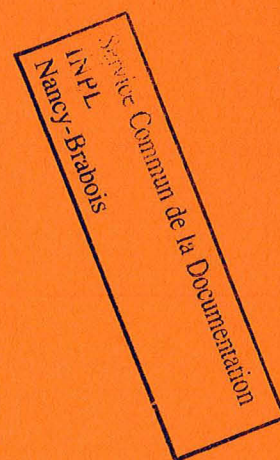
Soutenue publiquement le 5 janvier 2001 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :	M. P. LANDAIS
Rapporteurs :	Mme. S. DERENNE
	M. M. CATHONNET
Examineurs :	MM. C. JABLON
	D. DESSERT
	F. DOMINE
	P.M. MARQUAIRE
	G. SCACCHI



D 136 026068 8



INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE
E.N.S.I.C. – NANCY

01 2001 BOUNACEUR, R.

THESE

Présentée à l'INPL

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Département de Chimie Physique des Réactions UMR 7630

pour l'obtention du diplôme de

DOCTEUR

Spécialité : Génie des Procédés

par

Roda BOUNACEUR

Ingénieur E.N.S.I.C.

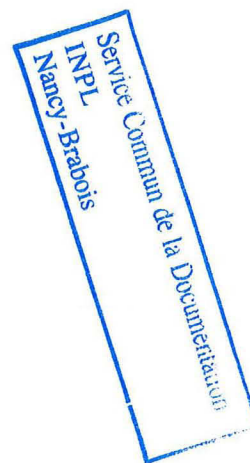
Sujet :

Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements

Soutenue publiquement le 5 janvier 2001 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président :	M.	P. LANDAIS
Rapporteurs :	Mme.	S. DERENNE
	M.	M. CATHONNET
Examineurs :	MM.	C. JABLON
		D. DESSORT
		F. DOMINE
		P.M. MARQUAIRE
		G. SCACCHI



*A ma bien aimée Véronique,
pour avoir été là quand il le fallait
pour m'avoir supporté dans les moments difficiles
et pour m'avoir fait le plus cadeau qu'un homme puisse rêver
mon fils Théo.*

*« Seule compte la démarche, car c'est elle
qui dure et non le but qui n'est qu'illusion du
voyageur quand il marche de crêtes en crêtes
comme si le but atteint avait un sens ».*

Antoine de Saint-Exupéry.

Avant-Propos

Ce travail a été réalisé au Département de Chimie Physique des Réactions (UMR 7630) à Nancy sous la direction de Messieurs P.M. MARQUAIRE Chargé de Recherche au CNRS, de G. SCACCHI professeur à l'ENSIC (Nancy) et de F. DOMINE Directeur de Recherche au Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (LGGE) à Grenoble. Je tiens à les remercier pour le soutien qu'ils m'ont apporté tant sur le plan scientifique qu'humain. L'intérêt constant, les précieux conseils, les discussions fructueuses et la disponibilité dont ils firent preuve à mon égard, ont joué un rôle déterminant dans la réalisation de ce travail. Quelques mots qui ne peuvent traduire qu'imparfaitement la reconnaissance que je leur dois.

Mes remerciements s'adressent également à ELF-Exploration-Production à Pau (CSTJF) qui a financé cette thèse, et tout particulièrement à Messieurs O. BREVART, D. DESSORT et B. PRADIER qui ont suivi et soutenu ce projet.

Ma gratitude va également à R. MICHELS Chargé de Recherche au CREGU-G2R et V. BURKLE, en thèse dans ce même laboratoire, pour les fructueuses discussions que nous avons eues.

Toute ma reconnaissance s'adresse aux membres du jury qui ont bien voulu s'intéresser à mes travaux ;

Que madame,
S. DERENNE, Directeur de Recherche CNRS, LCBOP, Paris

Et Messieurs,
C. JABLON, Directeur Scientifique à TotalFinaElf, Paris

D. DESSORT, Ingénieur à ELF-Exploration-Production, Pau

M. CATHONNET, Directeur de Recherche CNRS, LCSR, Orléans

P. LANDAIS, Directeur de Recherche CNRS, CREGU-G2R, Nancy

soient persuadés de l'honneur qu'ils me font en participant à mon jury de thèse.

Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à monsieur F. BARONNET pour l'accueil qu'il m'a réservé en tant que Directeur du laboratoire, au CNRS pour l'aide matérielle apportée au laboratoire et à l'ENSIC pour les facilités accordées par les divers services administratifs et techniques.

Enfin, j'exprime ma gratitude à l'ensemble du personnel technique et administratif du DCPR ainsi qu'à tous les thésards, chacun ayant dans son domaine su m'aider à résoudre mes problèmes quotidiens, créer une ambiance chaleureuse et amicale et participer ainsi à l'aboutissement de ce travail.

Table des matières

Chapitre 1 Introduction

1.1. Contexte	1
1.2. Composition d'un pétrole	2
1.3. Modèles géochimiques classiques	4
1.4. Nouvelle approche	8

Chapitre 2 Pyrolyse des alcanes

2.1. Aspects chimiques et cinétiques du craquage des hydrocarbures saturés	11
2.1.1. Processus élémentaires impliqués	11
2.1.2. Symbolisme β et μ	14
2.1.3. Schéma symbolique d'un mécanisme radicalaire de pyrolyse d'alcanes	14
2.1.4. Rappels de cinétique chimique	15
2.1.4.1. Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire (AEQS)	15
2.1.4.2. Longueur de chaîne λ	15
2.1.4.3. Ordre initial	16
2.1.4.4. Ordre courant	19
2.1.5. Analyse cinétique de la pyrolyse d'alcanes	17
2.1.5.1. Evolution de l'ordre initial n_0 en fonction de la température	20
2.1.5.2. Evolution de la longueur de chaîne λ en fonction de la température	20
2.1.5.3. Evolution de l'énergie d'activation E en fonction de la température	20
2.1.5.4. Résultats et commentaires	22
2.1.6. Conclusion	23
2.2. Génération automatique de mécanismes radicalaires détaillés à l'aide du logiciel EXGAS	24
2.2.1. Réactions génériques prises en compte par le logiciel	24
2.2.2. Estimation des données thermodynamiques et cinétiques	26

2.2.2.1. <i>Calcul des données thermodynamiques</i>	26
2.2.2.2. <i>Calcul des paramètres cinétiques</i>	27
2.2.2.3. <i>Relations entre grandeurs thermodynamiques et paramètres cinétiques</i>	28
2.2.3. Architecture du système	29
2.2.3.1. <i>Le générateur de mécanisme EXGAS</i>	30
A. <u>Mécanisme primaire exhaustif</u>	30
B. <u>Mécanisme secondaire partiel</u>	30
C. <u>Règles générales pour la génération du mécanisme</u>	31
2.2.3.2. <i>Module THERGAS</i>	31
2.2.3.3. <i>Module KINGAS</i>	31
2.3. Etude de la formation de composés cycliques lors de pyrolyses d'alcane	32
2.3.1. <i>Addition intramoléculaire</i>	32
2.3.2. <i>Réaction de type Diels-Alder</i>	34
2.3.3. <i>Formation de polycycles</i>	35
2.3.4. <i>Autres processus</i>	35
2.3.5. <i>Paramètres cinétiques</i>	37
2.4. Validations expérimentales	38
2.4.1. <i>Pyrolyse de l'hexane</i>	38
2.4.2. <i>Pyrolyse du tétradécane</i>	40
2.5. Conclusion	45

Chapitre 3

Méthodes de réduction de mécanismes radicalaires de pyrolyse d'alcane

3.1. Distribution et concentration totale des radicaux $\mu\cdot$	49
3.1.1. <i>Distribution des radicaux $\mu\cdot$</i>	49
3.1.2. <i>Calcul de la concentration totale en radicaux $\mu\cdot$</i>	52
3.1.2.1. <i>Calcul du flux total des amorçages (r_{ag})</i>	52
3.1.2.2. <i>Calcul du flux total des terminaisons (r_{tg})</i>	53
3.1.2.3. <i>Calcul de la concentration totale en radicaux $\mu\cdot$</i>	54
3.2. Réduction de type I : le modèle stœchiométrique	55
3.2.1. <i>Ecriture des réactions de craquage</i>	55
3.2.1.1. <i>Exemple</i>	55
3.2.1.2. <i>Généralisation</i>	56
3.2.2. <i>Ecriture des réactions d'alkylation</i>	56
3.2.2.1. <i>Exemple</i>	56
3.2.2.2. <i>Généralisation</i>	57
3.2.3. <i>Conclusion</i>	57

3.3. Réduction de type II : le « lumping » d'espèces	57
3.3.1. Processus de métathèse	58
3.3.1.1. <i>Exemple</i>	58
3.3.1.2. <i>Généralisation</i>	58
3.3.2. Processus de décomposition par β-scission	59
3.3.2.1. <i>Exemple</i>	59
3.3.2.2. <i>Généralisation</i>	60
3.3.3. Processus d'addition	60
3.3.3.1. <i>Exemple</i>	60
3.3.3.2. <i>Généralisation</i>	61
3.3.4. Processus de terminaison	61
3.3.5. Conclusion	61
3.4. Réduction de type III : le modèle générique	61
3.4.1. Ecriture des processus d'amorçage	62
3.4.2. Ecriture des processus de métathèse	62
3.4.2.1. <i>Exemple</i>	62
3.4.2.2. <i>Généralisation</i>	63
3.4.3. Ecriture des processus de décomposition	64
3.4.3.1. <i>Exemple</i>	64
3.4.3.2. <i>Généralisation</i>	64
3.4.4. Ecriture des processus d'addition	65
3.4.4.1. <i>Exemple</i>	65
3.4.4.2. <i>Généralisation</i>	66
3.4.5. Ecriture des processus de terminaison	66
3.4.5.1. <i>Exemple</i>	66
3.4.5.2. <i>Généralisation</i>	66
3.5. Application à la pyrolyse de l'hexane	67
3.5.1. Modèle stœchiométrique	67
3.5.2. « Lumping » d'espèces	70
3.5.3. Modèle générique	74
3.5.4. Conclusion	76
3.6. Principes de réduction de mécanismes radicalaires de pyrolyse de mélanges d'alcane	77
3.6.1. Détail du mécanisme radicalaire	77
3.6.2. Calcul de la distribution et de la concentration totale en radicaux μ^\bullet	78
3.6.2.1. <i>Calcul de la distribution en radicaux μ^\bullet</i>	78
3.6.2.2. <i>Calcul de la vitesse globale des amorçages (r_{ag})</i>	79
3.6.2.3. <i>Calcul de la vitesse globale des terminaisons (r_{tg})</i>	80
3.6.2.4. <i>Calcul de la concentration totale en radicaux μ^\bullet</i>	82
3.6.3. Réduction de type I : le modèle stœchiométrique	83
3.6.3.1. <i>Réactions de craquage</i>	83
3.6.3.2. <i>Réactions d'alkylation</i>	84
3.6.3.3. <i>Application au mélange octane-dodécane</i>	85
3.6.4. Réduction de type II : le « lumping » d'espèces	88
3.6.4.1. <i>Cas des métathèses croisées</i>	88

3.6.4.2.	<i>Cas des additions</i>	89
3.6.4.3.	<i>Cas des terminaisons</i>	89
3.6.4.4.	<i>Application au mélange octane–dodécane</i>	90
3.6.5.	Réduction de type III : le modèle générique	93
3.6.5.1.	<i>Cas des métathèses croisées</i>	93
3.6.5.2.	<i>Cas des additions</i>	94
3.6.5.3.	<i>Cas des terminaisons croisées</i>	94
3.6.5.4.	<i>Application au mélange octane–dodécane</i>	94
3.7.	Application à deux pyrolyses de mélanges d’alcane	96
3.7.1.	Pyrolyse du mélange binaire n°1	97
3.7.1.1.	<i>Réduction de type I : le modèle stœchiométrique</i>	97
3.7.1.2.	<i>Réduction de type II : le « lumping » d’espèces</i>	98
3.7.1.3.	<i>Réduction de type III : le modèle générique</i>	99
3.7.2.	Pyrolyse du mélange n°2 à cinq alcanes	101
3.7.2.1.	<i>Réduction de type I : le modèle stœchiométrique</i>	101
3.7.2.2.	<i>Réduction de type II : le « lumping » d’espèces</i>	103
3.7.2.3.	<i>Réduction de type III : le modèle générique</i>	104
3.8.	Conclusion	106

Chapitre 4

Inhibition de la pyrolyse des alcanes

4.1.	Etude de deux inhibiteurs (« donneurs d’hydrogène ») : la tétraline et le toluène	109
4.1.1.	<i>Pyrolyse de la tétraline pure</i>	109
4.1.2.	<i>Construction du modèle cinétique</i>	111
4.1.3.	<i>Estimation des données cinétiques – Thermochimie des espèces</i>	116
4.1.3.1.	<i>Estimation des données cinétiques</i>	116
4.1.3.2.	<i>Thermochimie des espèces</i>	117
4.1.4.	<i>Validations expérimentales</i>	118
4.1.5.	<i>Analyse du modèle cinétique</i>	121
4.1.5.1.	<i>Distribution des flux</i>	121
4.1.5.2.	<i>Voies de formation des espèces principales</i>	123
4.1.5.3.	<i>Courbes de consommation du réactif et de production des principaux produits</i>	125
4.1.5.4.	<i>Influence de la température</i>	125
4.1.5.5.	<i>Influence des impuretés</i>	128
4.1.5.6.	<i>Etude des RHT</i>	128
4.1.5.7.	<i>Longueur de chaîne λ</i>	128
4.1.6.	<i>Conclusion sur la pyrolyse de la tétraline pure</i>	129
4.1.7.	<i>Pyrolyse du toluène pur</i>	129

4.2. Pyrolyse de mélanges hexadécane-tétraline et hexadécane-toluène	131
4.2.1. Construction du modèle cinétique	131
4.2.1.1. <i>Mécanisme radicalaire de pyrolyse de l'hexadécane pur</i>	<i>131</i>
4.2.1.2. <i>Réactions croisées entre l'hexadécane, la tétraline ou le toluène</i>	<i>131</i>
4.2.2. Validations expérimentales	133
4.2.2.1. <i>Mélange hexadécane-tétraline</i>	<i>133</i>
A. <u>Première étude (Dessort)</u>	133
B. <u>Deuxième étude (Khorasheh et Gray)</u>	136
4.2.2.2. <i>Mélange hexadécane-toluène</i>	<i>136</i>
4.3. Quantification des effets inhibiteurs de la tétraline et du toluène sur la pyrolyse de l'hexadécane	137
4.3.1. Effet inhibiteur de la tétraline	137
4.3.2. Effet inhibiteur du toluène	138
4.3.3. Définition du facteur d'inhibition FI	139
4.3.4. Définition de l'indice d'inhibition I2	141
4.4. Interprétation des phénomènes d'inhibition	142
4.4.1. Principe de l'action d'un inhibiteur : mécanisme $\mu\text{H-YH}$	142
4.4.2. Effets inhibiteurs du toluène et de la tétraline	145
4.4.3. Effet de la température	147
4.5. Conclusion sur les effets inhibiteurs dans la pyrolyse d'alcane	150

Chapitre 5

Accélération de la pyrolyse des alcanes

5.1. Principe de l'action d'un accélérateur	151
5.1.1. Mécanisme radicalaire de pyrolyse du mélange hexadécane-disulfure	153
5.1.2. Etude de l'effet accélérateur	153
5.2. Influence cinétique d'un alkylbenzène sur la vitesse de pyrolyse d'un alcane	156
5.2.1. Mécanisme radicalaire de pyrolyse de mélanges alkylbenzène-hexadécane	157
5.2.1.1. <i>Mélange décylbenzène-hexadécane</i>	<i>157</i>
5.2.1.2. <i>Mélange butylbenzène-hexadécane</i>	<i>158</i>
5.2.2. Influence cinétique des alkylbenzènes	159
5.2.2.1. <i>Mélange décylbenzène-hexadécane</i>	<i>159</i>
5.2.2.2. <i>Mélange butylbenzène-hexadécane</i>	<i>161</i>
5.3. Conclusion	161

Chapitre 6

Modélisation d'un mélange complexe simulant un pétrole

6.1. Description du modèle	163
6.2. Comparaison entre les résultats expérimentaux de pyrolyse d'huiles naturelles et ceux issus du modèle	168
6.2.1. Pyrolyse d'une huile « H » de la Mer du Nord	168
6.2.2. Pyrolyse d'une huile de Pematang	173
6.3. Application aux conditions géologiques	178
6.3.1. Pyrolyse de l'huile « H » de la Mer du Nord	178
6.3.2. Pyrolyse de l'huile de Pematang	182
6.4. Conclusion	186

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

Bibliographie

Plan des annexes

Annexes

Chapitre 1

Introduction

1.1. Contexte

La géochimie organique traite des transformations du carbone organique dans l'atmosphère, l'hydrosphère et les océans, les sols et les bassins sédimentaires, et parfois également dans les couches géologiques profondes. Une partie importante, tant du point de vue scientifique qu'économique, de cette discipline est consacrée à l'étude des phénomènes conduisant au pétrole et au gaz naturel. Cette problématique, dont relève le présent travail, concerne l'incorporation de la matière organique dans les sédiments et son évolution thermique, qui se traduit, en grande partie, par la formation de composés hydrocarbonés, qui vont former le pétrole et le gaz naturel. Un des objectifs de la géochimie organique est de prédire à quelle température et en combien de temps une matière organique donnée va produire du pétrole ou du gaz naturel par craquage primaire, et en quelle quantité (*Tissot et Welte 1984, Bordenave 1993*). Un autre problème concerne la stabilité thermique des pétroles dans leurs réservoirs. En effet, les pétroles sont des mélanges thermodynamiquement instables, qui évoluent pour conduire, au stade ultime théorique, à du méthane et du graphite. Au cours de leur évolution vers cet état ultime, les pétroles vont donner une fraction légère de plus en plus importante (condensat, voire gaz) et un pyrobitume, résidu lourd qui va rester dans le réservoir car inextractible (*Tissot et Welte 1984, Bordenave 1993*). Pour des raisons économiques, il est important de prédire la composition et la quantité de pétrole présent dans un réservoir, ce qui nécessite de comprendre ses transformations thermiques (on parle de craquage secondaire du pétrole).

Le travail présenté dans ce mémoire se situe précisément dans cette problématique du craquage secondaire. Les premières tentatives de modélisation des transformations thermiques du pétrole et de ses précurseurs datent de *Tissot (1969)*. Ce dernier avait proposé une méthode empirique simple : observation de la vitesse de genèse à des températures comprises entre 350 et 500°C, représentation des vitesses dans un diagramme d'Arrhenius et extrapolation des valeurs vers les températures d'intérêt géologique (70-200°C) en utilisant une loi de vitesse d'ordre 1 et en considérant que les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels, déterminés à l'aide de résultats expérimentaux, sont constants sur la plage de température 50-500°C (*Tissot et Espitalié 1975*). Cette méthode prévoit, entre autres, que le pétrole est instable au-dessus de

140°C sur des échelles de temps géologiques ; il se décompose complètement en gaz naturel et en pyrobitume.

1.2. Composition d'un pétrole




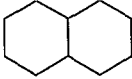


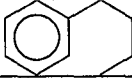

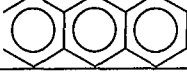
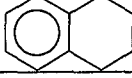
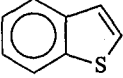
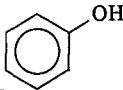
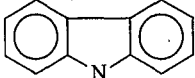
Les pétroles bruts ont des caractéristiques physiques et chimiques très variables d'un champ de production à un autre et même à l'intérieur du même gisement. La caractéristique la plus grossière, mais néanmoins lourde de conséquences économiques, est la classification en pétroles lourds et légers. Les pétroles sont constitués par des mélanges de corps purs, mais ceux-ci sont en très grand nombre et la difficulté de la description des différentes fractions croît avec le nombre de carbones. Nous ne faisons ici qu'un bref rappel des différentes familles chimiques présentes dans les pétroles ; pour plus de détail le lecteur pourra se reporter à des ouvrages spécialisés comme ceux de *Lefebvre 1978*, de *Bordenave 1993* et de *Wauquier 1994*.

Les pétroles sont constitués (tableau 1.1) en grande partie d'hydrocarbures aliphatiques saturés ou alcanes ou paraffines (exemples : méthane, éthane, isobutane), d'hydrocarbures mono et poly-cycliques saturés ou cyclanes ou naphtènes (exemples : cyclopentane, cyclohexane, décaline), d'hydrocarbures mono-aromatiques (exemples : benzène, toluène, butylbenzène), d'hydrocarbures poly-aromatiques ou hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP (exemples : naphthalène, anthracène), d'hydroalkylaromatiques (exemple : tétraline), de composés hétéroatomiques soufrés (exemple : benzothiophène), oxygénés (exemple : phénol), ou azotés (exemple : dibenzopyrrole) et de composés chimiquement mal définis. Ces composés mal définis sont dénommés asphaltènes et résines. Impossible à isoler et donc à caractériser parfaitement, ces composés sont séparés en différentes classes, définies de façon purement opératoire et non plus en termes de structures exactes.

Les asphaltènes (*Strausz 1999*) représente la fraction soluble dans le n-heptane. Ils sont constitués de feuillets polyaromatiques condensés reliés par des chaînes saturées. Ce sont des solides noirs, brillants, dont la masse moléculaire peut varier de 1 000 à 100 000 et qui contiennent une grosse proportion d'hétéroatome : soufre, azote, nickel et vanadium.

La fraction non soluble dans l'heptane se nomme le maltène. Si l'on soumet ces maltènes à une chromatographie liquide (avec de l'isopropanol par exemple) les produits élués avec les solvants les plus polaires sont appelés résines. Les résines sont, en général, des molécules à caractère aromatique très marqué et renfermant des hétéroatomes (azote, oxygène, soufre, nickel et vanadium) ; leur masse moléculaire peut varier de 500 à 1 000.

Tableau 1.1 : Différentes familles chimiques rencontrées dans les pétroles

<i>Hydrocarbures aliphatiques saturés ou alcanes ou paraffines</i>	
méthane	CH ₄
éthane	CH ₃ -CH ₃
isobutane	
<i>Hydrocarbures mono et poly-cycliques saturés ou cyclanes ou naphènes</i>	
cyclopentane	
cyclohexane	
décaline	
<i>Hydrocarbures mono-aromatiques</i>	
benzène	
toluène	
butylbenzène	
<i>Hydrocarbures poly-aromatiques ou hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP</i>	
naphtalène	
anthracène	
<i>Hydroalkylaromatiques</i>	
tétraline	
<i>Composés hétéroatomiques</i>	
benzothiophène	
phénol	
dibenzopyrrole	
<i>Composés chimiquement mal définis</i>	
asphaltènes	
résines	

1.3. Modèles géochimiques classiques

La méthodologie proposée par Tissot est encore très utilisée par les géochimistes pour modéliser l'évolution thermique des huiles dans les réservoirs (*exemple : Ungerer et al. 1988, Kuo et Michael 1994, Béhar et al. 1999*). En fait, cette approche est essentiellement dominée par les impératifs économiques des compagnies pétrolières qui attribuent une valeur financière aux différentes fractions qu'il faut donc quantifier pour prédire la valeur commerciale d'un champ pétrolier. Ainsi, les fractions légères (en C₁-C₂ et C₃-C₅) ont, dans certains cas, moins d'intérêt, tandis que les fractions « intermédiaires » (C₆-C₁₄ et C₁₅₊ saturé) seront cruciales quant à la décision de forer ou non.

Actuellement, les modèles de craquage des huiles mettent en œuvre un formalisme cinétique qui utilise des « pseudo-composés » (cf. par exemple *Kressmann 1991* et tableau 1.2) rangés par poids moléculaire croissant et/ou par famille chimique. Cette division par classe est directement liée à la rentabilité économique et diffère en nombre selon les auteurs.

Tableau 1.2 : Exemple de modèle géochimique classique : utilisation de pseudo-composés (Kuo et Michael 1994)

Fractions pétrolières	Symbole	« Formule » chimique
Asphaltènes	ASPH	CH _{1,25}
Résines	RES	CH _{1,36}
C ₁₅₊ aromatiques	AROM	CH _{1,40}
C ₁₅₊ saturés	SAT	CH _{2,05}
Aromatiques stables	BTXN	CH _{1,1}
C ₆ -C ₁₄	C6-C14	CH _{1,60}
C ₃ -C ₅	C3-C5	CH _{2,45}
C ₂	C2	CH _{2,5}
C ₁	C1	CH ₄
Coke	COKE	C

Le craquage thermique de chacune de ces entités est représenté par une réaction unimoléculaire (figure 1.1) qui permet de suivre les échanges entre classes dus au craquage secondaire, et où les coefficients stœchiométriques respectent le bilan carbone-hydrogène.

ASPH	→	0,00579 RES	+ 0,1155 AROM	+ 0,3818 SAT	+ 0,3818 C6-C14	+ 0,4399 COKE
RES	→	0,0765 AROM	+ 0,4101 C6-C14	+ 0,1096 BTXN	+ 0,1548 ASPH	+ 0,2490 COKE
AROM	→	0,4928 C6-C14	+ 0,2232 ASPH	+ 0,2840 COKE		
SAT	→	0,9000 C6-C14	+ 0,1000 C2			
C6-C14	→	0,5678 C3-C5	+ 0,0292 C2	+ 0,3558 RES	+ 0,0472 BTXN	
C3-C5	→	0,9000 C2	+ 0,1000 C6-C14			
C2	→	0,0343 C1	+ 0,9587 C3-C5	+ 0,0070 C6-C14		

Figure 1.1 : Exemple de modèle géochimique classique : mécanisme réactionnel pour l'huile de PEMATANG (Kuo et Michael 1994)

Pour pouvoir adopter une telle démarche, il faut faire l'hypothèse de l'indépendance du comportement des constituants du mélange : les pseudo-composés choisis doivent donc avoir des interactions négligeables entre eux.

Les paramètres cinétiques globaux pour le craquage des différents pseudo-composés sont obtenus à l'aide d'une optimisation numérique sur des résultats expérimentaux (tableau 1.3).

Tableau 1.3 : Exemple de modèle géochimique classique : paramètres d'Arrhenius des constantes cinétiques des réactions de la figure 1.1 (Kuo et Michael 1994)

Fractions pétrolières	E (kcal/mol)	A (s ⁻¹)
ASPH	37,1	1,247.10 ⁸
RES	40,7	1,462.10 ⁸
AROM	54,9	2,707.10 ¹³
SAT	55,7	4,630.10 ¹³
C6-C14	65,0	2,850.10 ¹⁶
C3-C5	75,0	2,851.10 ¹⁹
C2	80,0	9,014.10 ²⁰

Selon leurs auteurs, les modèles géochimiques ainsi construits reproduisent aussi bien les résultats des expériences de laboratoire que les observations dans les réservoirs pétroliers. Néanmoins, cette approche, purement empirique, soulève un certain nombre de remarques.

Premièrement, comme déjà discuté par *Dominé et al. (1998)*, ces modèles n'ont, pour la plupart, pas de support théorique : quel est le sens physique des réactions écrites et des paramètres cinétiques associés ? De plus, contrairement à ce qui est admis dans la communauté géochimique, il est clairement établi que les paramètres cinétiques des réactions globales évoluent avec la température (*exemple : Snowdon 1979*). C'est ainsi que *Dominé et Enguehard (1992)* ont montré que l'énergie d'activation globale de la pyrolyse de l'hexane évolue de 65 kcal/mol entre 350 et 400°C à 70 kcal/mol en dessous de 200°C.

Une autre remarque, également faite par *Dominé et al. (1998)*, concerne le choix d'un ordre constant égal à 1 pour l'expression des lois de vitesse et ce, quelle que soit la température. Pourtant, dès 1950, *Bril et al.* ont montré que l'ordre global d'une pyrolyse varie généralement de $\frac{1}{2}$, aux environs de 350°C, à $\frac{3}{2}$, aux environs de 450°C (*Fusy et al. 1966*, ont montré de plus que des ordres supérieurs à 3 sont possibles). Ainsi, la pyrolyse du 1-dodecylpyrène admet un ordre $\frac{1}{2}$ entre 375 et 425°C (*Savage et al. 1989*), la pyrolyse du tridecylcyclohexane un ordre 1 entre 400 et 450°C (*Savage et Klein 1971*), de même que la pyrolyse du néopentane entre 450 et 530°C (*Baronnet et al. 1971*) ou celle du benzène entre 600 et 763°C (*Brooks et al. 1979*) un ordre $\frac{3}{2}$. A haute pression, *Dominé (1991)* a également montré que l'ordre de la réaction de pyrolyse d'un hydrocarbure varie entre $\frac{1}{2}$, à environ 300°C, et $\frac{3}{2}$ pour des températures supérieures. De plus, il n'est pas du tout évident qu'un ordre global et constant puisse être défini quand on regroupe différentes espèces chimiques, de réactivité variable, en une seule classe comme cela est fait dans les modèles géochimiques classiques. C'est ainsi que *Scacchi et al. (1980)* ou *Dominé et al (1998)* ont montré que, dans le cas général, l'ordre courant d'une pyrolyse varie avec le temps, principalement par suite de la formation de composés chimiques qui ont tendance soit à augmenter la vitesse globale de pyrolyse (on parle de réaction auto-accelérée), soit à la diminuer (on parle alors de réaction auto-inhibée).

Enfin, une dernière remarque concerne directement les résultats provenant des modèles géochimiques empiriques. Il est clair que ces modèles reproduisent bien les résultats expérimentaux (principalement parce qu'ils sont ajustés sur ces résultats selon une méthode mathématique). En revanche, l'extrapolation aux conditions géologiques est hasardeuse car ces modèles, et plus précisément les constantes cinétiques globales des réactions associées, sont optimisés via des méthodes d'interpolation et ne sont donc valables que dans le domaine d'optimisation. C'est ainsi que la plupart de ces modèles prédisent une transformation complète

du pétrole en gaz aux alentours de 180°C, bien que différentes études aient montré que seule une faible fraction de l'huile se transforme en gaz durant des temps géologiques et à des températures d'environ 200°C. *Pepper et Dodd (1995)* ont ainsi souligné la stabilité d'huiles originaires de la Mer du Nord (type huile d'Elgin ou huile de Franklin) bien qu'elles aient été soumises à des températures croissantes, comprises entre 160 et 200°C, pendant ces derniers millions d'années. En ce qui concerne le réservoir de Franklin, *Brigaud (1998)* rapporte que l'huile qu'il contient est encore stable à une température de 203°C (température de réservoir), et que sa composition moyenne est, en % massique, de 40% en C₁, 19% en C₂-C₅, 32% en C₆-C₁₅ et 9% en C₁₅+. *McNeil et BeMent (1996)* ont étudié la composition d'huiles du Texas soumises à des températures comprises entre 175 et 200°C ces dix derniers millions d'années. L'analyse chimique ne montre aucun signe significatif d'altérations thermiques, ce qui amène les auteurs à conclure que les hydrocarbures sont beaucoup plus stables thermiquement que ne le prévoient les modèles géochimiques classiques. On notera également que *Price (1993)* a mis en évidence la présence d'hydrocarbures inclus dans des roches à haute température (250-350°C).

Toutes ces observations ne peuvent être expliquées par la plupart des modèles actuels. Ainsi par exemple, *Béhar et al. (1992, 1999)* ont proposé un modèle de craquage pour des kérogènes¹ de type I, II et III et les huiles générées associées. Ils prédisent une transformation de l'huile en condensat léger (C₁-C₅) et en composés essentiellement aromatiques (benzène, toluène, xylène et naphthalène : BTXN) pour des températures avoisinant les 200°C. *Kuo et Michael (1994)* prédisent avec leur modèle qu'une huile est totalement transformée à 200°C en fraction légère C₂-C₅ et BTXN. Enfin, le modèle PMOD de *Braun et Burnham (1992)* prévoit également une destruction totale de l'huile à des températures supérieures à 200°C.

Malgré l'utilisation répandue de ces modèles et des concepts associés, il est clair que les résultats fournis dans les conditions géologiques ne sont pas satisfaisants pour les raisons citées ci-dessus et qui peuvent se résumer en quatre points :

- les paramètres d'Arrhenius, pour une classe chimique définie, ne sont pas constants sur la plage de température 100-500°C,
- les lois de vitesse décrivant une pyrolyse ne sont pas d'ordre constant égal à 1,

¹ Une définition du kérogène et des types associés est donnée en Annexe 1.1.

- les modèles sont empiriques et sans sens physique ; ils ne tiennent pas compte des réactions chimiques réelles et sont difficilement extrapolables,
- les pseudo-composés définis ne sont pas indépendants ; il est indispensable de prendre en compte les interactions mutuelles entre les différentes espèces réactives.

1.4. Nouvelle approche

Pour pallier les insuffisances de ces modèles de craquage secondaire des pétroles, Elf Exploration Production a souhaité développer un modèle cinétique, non empirique et tenant compte de la nature essentiellement radicalaire des réactions thermiques des pétroles. Une telle approche avait été déjà utilisée pour l'hexane par *Dominé (1989)* puis *Kressmann (1991)*. *Dominé et al. (1990, 1998)* avaient abouti à la conclusion qu'un alcane reste encore stable à des températures de 200°C (à cette température le temps de demi-vie de l'hexane est d'environ 30 millions d'années). Il est essentiel de vérifier que ce résultat obtenu pour un composé pur peut s'appliquer à des mélanges plus complexes et aux pétroles. Pour répondre à cette question, un programme de recherche pluridisciplinaire a été développé ; il comprend deux parties complémentaires : une étude mécanistique théorique et de modélisation réalisée au DCPR (Département de Chimie Physique des Réactions, UMR 7630, Nancy) et dont les résultats sont exposés dans ce mémoire, et une étude à la fois expérimentale et théorique réalisée au G2R CREGU (Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques, UMR 7566, Nancy) par *V. Burklé (rapport de thèse, 2001)*. L'objectif de la recherche réalisée au CREGU est d'identifier les réactions majeures impliquées dans l'évolution thermique des pétroles, en pyrolysant des mélanges simples de deux ou trois composés modèles à haute pression (700 bar) et vers 300°C.

L'objectif de la recherche réalisée au DCPR est de progresser vers un modèle cinétique mécanistique simplifié qui rende compte de l'évolution thermique d'un mélange complexe représentatif d'un pétrole. Les millions de réactions radicalaires impliquées dans l'évolution des pétroles ne pouvant pas toutes figurer dans un modèle, celui-ci devra être simple, général et de taille raisonnable afin d'être utilisable dans l'exploration pétrolière. Ce mélange devra comprendre un ou plusieurs représentants de chaque famille de composés organiques, à savoir : des alcanes linéaires et ramifiés, des naphènes (ou cyclanes), des hydroaromatiques (comme par exemple la tétraline), des alkylaromatiques (comme le décylbenzène), des composés hétéroatomiques (comme un disulfure ou un mercaptan), et devra être valable à basse

température (100-400°C). Bien que relativement complexe, ce modèle ne pourra, dans le cadre de cette étude, représenter la pyrolyse de composés dont la structure est mal définie comme les résines et les asphaltènes.

Dans un premier temps il est important de déterminer quelles réactions déterminent l'évolution thermique des hydrocarbures aliphatiques. L'objet du *chapitre 2* (« *Pyrolyse des alcanes* ») est donc d'élucider les mécanismes radicalaires mis en jeu lors de la pyrolyse d'alcanes dans les conditions opératoires suivantes : basse température (inférieure à 450°C), haute pression (quelques centaines de bar). On montre comment écrire de façon automatique, en utilisant un logiciel, ces mécanismes radicalaires détaillés et comment calculer les paramètres cinétiques associés à chaque processus. Une étude des différentes voies de formation des composés cycliques naphthéniques et/ou aromatiques à partir d'alcanes est présentée ainsi que différentes validations expérimentales.

La modélisation de mélanges comportant quelques composés implique déjà plusieurs milliers de réactions, et des simplifications sont nécessaires pour pouvoir prendre en compte la complexité des pétroles. Le *chapitre 3* (« *Méthodes de réduction de mécanismes radicalaires de pyrolyse d'alcanes* ») traite de la mise en œuvre de trois méthodes de réduction : le type I (le modèle stœchiométrique) qui consiste à écrire des réactions stœchiométriques résultant des processus radicalaires, le type II (le « *lumping d'espèces* ») dont le principe réside en des regroupements d'isomères de fonctions, et le type III (le modèle générique) qui utilise le principe des regroupements de réactions par classe générique. Ces méthodes sont ensuite appliquées aux cas de pyrolyses de composés purs ou en mélanges complexes.

Dans les pétroles sont également présents des composés, comme les hydroaromatiques et certains aromatiques, qui ont un effet inhibiteur sur la cinétique globale de destruction des alcanes. Le *chapitre 4* (« *Inhibition de la pyrolyse des alcanes* ») est consacré à l'étude de tels composés, comme la tétraline ou le toluène. Par analyse et comparaison de deux mélanges tétraline-hexadécane et toluène-hexadécane, un Facteur d'Inhibition (FI) ainsi qu'un Indice d'Inhibition (I2) sont définis.

Certains composés, présents dans les pétroles, possèdent des énergies de liaison plus faibles que celle d'une liaison C-C d'un alcane, c'est le cas des alkyl-aromatiques ou de certains composés hétéroatomiques. Ces corps peuvent donc agir en tant que précurseurs de radicaux et accélérer la vitesse de décomposition de l'alcane. Ainsi, trois composés considérés comme pouvant accélérer la pyrolyse des alcanes sont étudiés dans le *chapitre 5* (« *Accélération de la*

pyrolyse des alcanes ») : le butylbenzène, le décylbenzène et un composé hétéroatomique, le di-isopropyl disulfure.

Après avoir étudié la pyrolyse d'alcanes, d'inhibiteurs, d'accélérateurs, les interactions entre ces composés ainsi que les mécanismes de formation de naphènes et d'aromatiques à partir d'alcanes, nous sommes alors en mesure de tenter d'écrire un mécanisme simplifié décrivant la pyrolyse d'un pétrole². Le *chapitre 6* (« *Modélisation d'un mélange complexe simulant un pétrole* ») est consacré à l'élaboration d'un modèle chimique, testé sur deux huiles différentes : une huile originaire de la Mer du Nord et une huile provenant d'Indonésie (huile de Pematang). En utilisant différentes histoires thermiques il est possible de déterminer la limite de stabilité d'un pétrole ainsi que l'évolution, au cours du temps, de certaines grandeurs d'intérêt pétrolier comme le GOR (Gas Oil Ratio, représentant le volume de gaz sur le volume de liquide). Enfin, le *chapitre 7* (« *Conclusions et perspectives* ») présente une synthèse des principaux résultats, des domaines d'applicabilité du modèle, de ses points forts et de ses faiblesses. On termine le mémoire par les perspectives et améliorations possibles que suggère ce travail.

Il est important de noter que cette thèse de modélisation ne comporte aucune étude expérimentale. Les résultats expérimentaux utilisés pour valider les différentes étapes de ce travail sont donc choisis dans la littérature. Par manque d'études disponibles dans les conditions qui nous intéressent (≈ 500 bar, 160 à 350°C) des résultats dans des domaines disparates et un peu éloignés ont parfois été utilisés.

² Ce mélange est composé de molécules modèles. Les résines, les asphaltènes et le coke sont représentés par des molécules « simples ».

Chapitre 2

Pyrolyse des alcanes

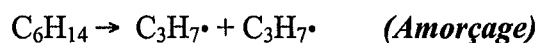
Les réactions de pyrolyse ou craquage thermique (« cracking ») des hydrocarbures saturés ont donné lieu à de nombreuses recherches (*Albright et al. 1983*). L'expérience a montré que l'étude chimique et cinétique de la pyrolyse des hydrocarbures saturés peut présenter des difficultés expérimentales : analyse complète des produits de réaction, effets de parois, influence de traces sur la vitesse de décomposition, L'interprétation des résultats analytiques et cinétiques à l'aide d'un mécanisme n'est pas facile car les réactions de décomposition thermique des hydrocarbures saturés sont généralement fort complexes. *Rice et Herzfeld (1934)* ont été les premiers à appliquer à ces décompositions la notion de réaction en chaînes, propagées par des radicaux libres.

L'objet du chapitre 2 est d'expliquer comment on construit un mécanisme radicalaire détaillé de pyrolyse d'un hydrocarbure saturé. Un rappel de cinétique chimique est également présenté ainsi qu'une analyse mécanistique à avancement modéré sur deux cas concrets : la pyrolyse de l'hexane (C_6H_{14}) et du tétradécane ($C_{14}H_{30}$).

2.1. Aspects chimiques et cinétiques du craquage des hydrocarbures saturés

2.1.1. Processus élémentaires impliqués

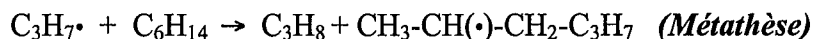
La première réaction nécessaire à la décomposition thermique d'un hydrocarbure, dit processus d'initiation ou d'amorçage, consiste à rompre une liaison C-C et à former deux radicaux libres, par exemple :



La rupture d'une liaison C-C se fait préférentiellement à celle d'une rupture C-H car la différence d'énergie de ces liaisons (environ 80 kcal/mol contre 96 kcal/mol) rend la rupture d'une liaison C-C environ 130 000 fois plus probable que la rupture d'une liaison C-H à 300°C.

Les radicaux formés vont pouvoir réagir soit par métathèse (transfert d'hydrogène) soit par décomposition obtenue par rupture d'une liaison C-C.

Une métathèse est une réaction de transfert d'hydrogène entre un radical et une molécule, par exemple :



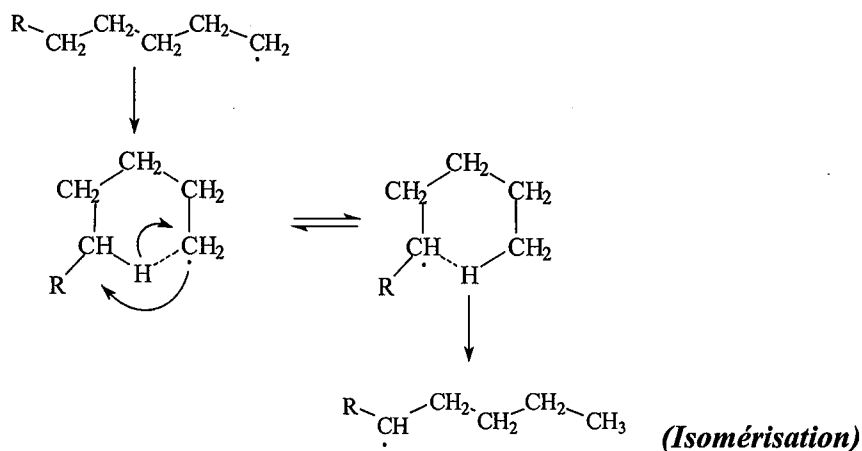
Dans ce cas, le processus donne un radical $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot$ et le propane.

Les réactions de décomposition par β -scission sont des processus où une liaison C-C (en position β du point radicalaire) est rompue pour donner une oléfine ainsi qu'un autre radical :

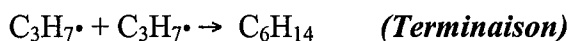


L'ensemble des deux processus, métathèse et décomposition, forme ce que l'on appelle une boucle de propagation.

A ces processus s'ajoutent des réactions de transfert d'hydrogène intramoléculaire par l'intermédiaire d'un cycle à 5, 6 ou 7 centres. Ces processus sont communément appelés processus d'isomérisation :



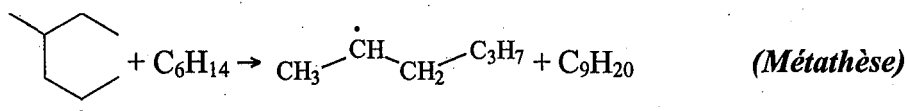
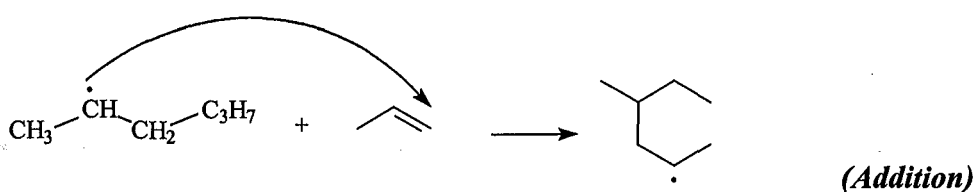
Enfin, les radicaux peuvent également réagir entre eux par des processus de terminaison :



L'ensemble de ces cinq types de processus (Amorçage, Métathèse, Décomposition, Isomérisation et Terminaison) forment ce que l'on appelle un mécanisme en chaîne

radicalaire représentant la pyrolyse d'un alcane. Ce mécanisme est dénommé « mécanisme primaire » si les métathèses écrites ne portent que sur l'alcane de départ (alcane réactif). Deux types de molécules primaires sont produits, un alcane et une oléfine, dont le nombre de carbones est toujours inférieur au nombre de carbones du réactif de départ.

A ce mécanisme s'ajoute un mécanisme radicalaire secondaire partiel qui fait intervenir uniquement les alcènes formés primairement (un mécanisme radicalaire secondaire complet ferait intervenir également les alcanes primaires). Nous obtenons deux nouveaux types de processus qui forment une boucle de propagation du mécanisme secondaire : l'addition d'un radical sur la double liaison d'un alcène primaire suivi d'une métathèse du nouveau radical formé avec le réactif alcane de départ, par exemple :



L'ensemble de tous ces processus (mécanisme primaire + mécanisme secondaire partiel) forme un modèle mécanistique pour la modélisation de la pyrolyse d'hydrocarbures saturés.

A chaque processus est associée une constante de vitesse k sous forme d'Arrhenius :

$$k = A \exp(-E/RT)$$

k :	constante de vitesse	$[k] = \text{mol}, \text{cm}^3, \text{s}$
A :	facteur pré-exponentiel	$[A] = \text{mol}, \text{cm}^3, \text{s}$
E :	énergie d'activation	$[E] = \text{cal} / \text{mol}$
T :	température	$[T] = \text{K}$
R :	constante des gaz	$R = 1,98715 \text{ cal} / \text{mol} \cdot \text{K}$

2.1.2. Symbolisme β et μ

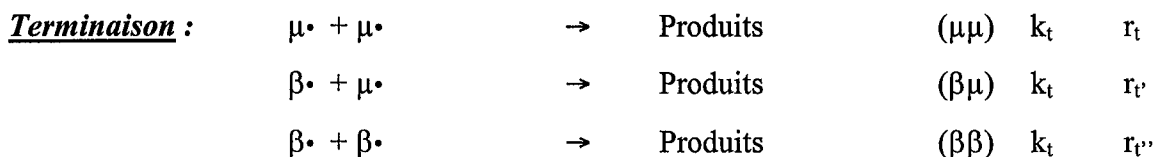
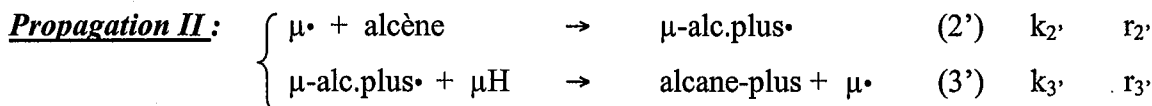
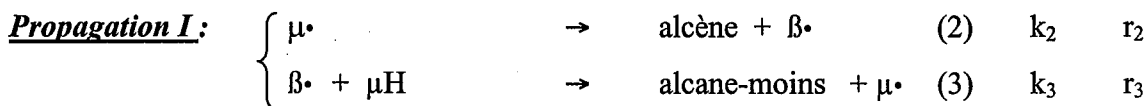
Dans une chaîne de propagation de pyrolyse, il existe un processus de décomposition monomoléculaire et un processus correspondant à une réaction bimoléculaire. *Goldfinger, Letort et Niclause (1947-1948)* ont proposé d'appeler :

- radical $\mu\cdot$ (pour monomoléculaire) un radical qui se décompose monomoléculairement (exemple précédent : $\text{CH}_3\text{-CH}(\cdot)\text{-CH}_2\text{-C}_3\text{H}_7$),
- radical $\beta\cdot$ (pour bimoléculaire) un radical qui réagit bimoléculairement (exemple précédent : $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$).

2.1.3. Schéma symbolique d'un mécanisme radicalaire de pyrolyse d'alcanes

En utilisant le symbolisme « β , μ » précédant on peut écrire le mécanisme radicalaire de pyrolyse homogène d'une substance organique μH de la façon suivante :

(r_i = vitesse du processus i)



Dans ce schéma, μH représente la substance organique pyrolysée, alcane-moins et alcène les produits primaires et alcane-plus les produits secondaires résultant de l'addition (secondaire) des radicaux $\mu\cdot$ sur les alcènes primaires.

Le radical $\mu\cdot$ est le radical issu du réactif de départ (μH) ayant perdu un hydrogène, alcane-moins est un alcane dont le nombre de carbones est inférieur à celui du réactif de départ et alcane-plus est un alcane dont le nombre de carbones est supérieur à celui du réactif de départ.

Le mécanisme écrit ci-dessus représente, symboliquement, la pyrolyse homogène des hydrocarbures saturés à conversion moyenne. Dans le cas réel, la chaîne cinétique comporte plusieurs sortes de "maillons" de décomposition de type I ; il y a alors différentes sortes de radicaux $\beta\cdot$ ($\beta_1\cdot$, $\beta_2\cdot$, ...) ainsi que plusieurs formes isomères du radical $\mu\cdot$ ($\mu_1\cdot$, $\mu_2\cdot$, ...).

En Annexe 2.1, se trouve le mécanisme radicalaire primaire détaillé et secondaire partiel de la pyrolyse de l'hexane, validé à l'aide de résultats expérimentaux (Dominé et al. 1990). Il comporte 156 processus élémentaires, 23 molécules et 30 radicaux.

2.1.4. Rappels de cinétique chimique

Quelques notions de cinétique, utilisées dans ce travail sont rappelées ci-dessous ; pour plus de détails, on pourra consulter des ouvrages de cinétique radicalaire comme par exemple Scacchi et al. 1996.

2.1.4.1. Approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire (AEQS)

L'AEQS n'est applicable qu'à des espèces dont la réactivité est très grande ce qui se traduit par le fait que leur vitesse d'apparition est sensiblement égale à leur vitesse de disparition. Appliquer l'AEQS aux radicaux libres revient à dire qu'au cours du temps il ne peut y avoir accumulation de radicaux. Cela se traduit par l'égalité suivante :

$$\text{AEQS globale :} \quad \begin{array}{l} \text{Vitesse d'amorçage} = \text{Vitesse de terminaison} \\ r_a = r_t \end{array}$$

Il apparaît autant de radicaux (toutes espèces confondues) par l'amorçage qu'il en disparaît par la terminaison, les autres processus ne faisant que transformer un radical en un autre, sans changer la concentration totale de radicaux.

2.1.4.2. Longueur de chaîne λ

La longueur de chaîne représente le nombre de fois que "tourne", statistiquement, la propagation (2) + (3) lorsque le processus d'amorçage se produit une fois. L'expression de la longueur de chaîne λ s'obtient en faisant le rapport de la vitesse de propagation sur la vitesse de formation des radicaux par l'amorçage, soit :

$$\lambda = \frac{\text{Vitesse de propagation}}{\text{Vitesse d'amorçage}} \quad (\text{éq. 2.1})$$

Deux cas limites se présentent : $\lambda \gg 1$ ou $\lambda \approx 1$

<u>1^{er} cas :</u>	ACL	$\lambda \gg 1$	Approximation des Chaînes Longues
	AEQS	$r_a \approx r_t$	
		$r_2 \approx r_3 \gg r_a \text{ et } r_t$	
		cinétique globale contrôlée par la propagation	
<u>2^{ème} cas :</u>	CC	$\lambda \approx 1$	Chaînes Courtes
	AEQS	$r_a \approx r_t$	
		$r_2 \text{ ou } r_3 \leq r_a \text{ et } r_t$	
		cinétique globale contrôlée par l'amorçage	

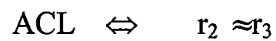
2.1.4.3. *Ordre initial*

Quand une substance organique se pyrolyse suivant le mécanisme précédent, l'ordre initial dépend de l'amorçage (a) et de la nature du processus de terminaison prépondérant ($\beta\beta$), ($\beta\mu$) ou ($\mu\mu$).

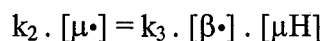
Pour l'étude qui va être menée ici et dans tous les développements ultérieurs nous considérerons toujours que la réaction est en chaîne longue ($ACL \Leftrightarrow r_2 \approx r_3 \gg r_a \text{ et } r_t$), hypothèse que nous vérifierons à chaque fois.

Si nous nous intéressons à l'énergie d'activation des processus de propagation nous constatons (Annexe 2.1) que la valeur moyenne de l'énergie d'activation des processus de décomposition est de l'ordre de 30 kcal/mol (E_2) tandis que celle des métathèses est d'environ 10 kcal/mol (E_3).

L'approximation des chaînes longues (ACL) équivaut à écrire l'égalité des vitesses de processus (2) et (3) :



C'est-à-dire :



D'où la relation suivante entre les concentrations des deux radicaux porteurs de chaîne :

$$\frac{[\mu\cdot]}{[\beta\cdot]} = \frac{k_3 \cdot [\mu\text{H}]}{k_2} = \frac{A_3 \cdot \exp\left(\frac{-10 \cdot 10^3}{RT}\right) \cdot [\mu\text{H}]}{A_2 \cdot \exp\left(\frac{-30 \cdot 10^3}{RT}\right)} \quad (\text{éq. 2.2})$$

L'« énergie d'activation » de ce rapport est négative ($E = -20$ kcal/mol), ce qui a pour conséquence :

qu'à « basse » température on a : $[\mu\cdot] \gg [\beta\cdot]$ d'où la prédominance des terminaisons $\mu\mu$,
qu'à « haute » température on a : $[\mu\cdot] \ll [\beta\cdot]$ d'où la prédominance des terminaisons $\beta\beta$.

Remarque : à haute pression la concentration en μH est forte. La relation (2.2) montre ainsi, que plus la température est basse et plus la pression élevée (conditions géologiques) plus les radicaux $\mu\cdot$ sont en concentration prépondérante par rapport aux radicaux $\beta\cdot$.

Etudions maintenant ce que devient l'ordre initial, suivant qu'on se place à « haute » ou « basse » température.

1^{er} cas : la température est « basse » donc $[\mu\cdot] \gg [\beta\cdot]$. Des deux processus de propagation c'est donc le processus de décomposition des radicaux $\mu\cdot$ qui est le plus difficile, c'est-à-dire le processus (2).

On peut appliquer l'AEQS soit :

$$r_a \approx r_t (\mu\mu)$$

Soit :

$$k_a \cdot [\mu\text{H}] = k_t \cdot [\mu\cdot]^2$$

D'où la concentration des radicaux prépondérants :

$$[\mu\cdot] = \sqrt{\frac{k_a}{k_t}} \cdot [\mu\text{H}]^{1/2}$$

Comme dans ce cas le processus (2) impose sa cinétique à l'ensemble du mécanisme on obtient :

$$r = r_2 = k_2 \cdot [\mu\cdot] = k_2 \cdot \sqrt{\frac{k_a}{k_t}} \cdot [\mu\text{H}]^{1/2} \quad (\text{éq. 2.3})$$

soit un ordre 1/2 par rapport au réactif de départ.

2^{ème} cas : la température est « haute » donc $[\mu\cdot] \ll [\beta\cdot]$. Des deux processus de propagation c'est donc le processus de disparition des radicaux $\beta\cdot$ (par métathèse) qui est le plus difficile c'est-à-dire le processus (3).

On peut appliquer l'AEQS soit :

$$r_a \approx r_t (\beta\beta)$$

Soit :

$$k_a \cdot [\mu H] = k_t \cdot [\beta\bullet]^2$$

D'où la concentration des radicaux prépondérants :

$$[\beta\bullet] = \sqrt{\frac{k_a}{k_t}} \cdot [\mu H]^{1/2}$$

Le processus (3) impose, dans ce cas, sa cinétique à l'ensemble du mécanisme ; on peut donc écrire :

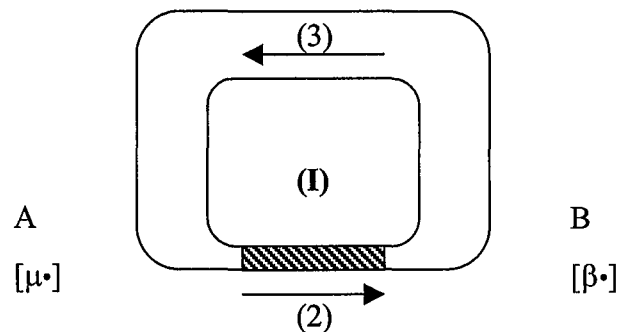
$$r = r_3 = k_3 \cdot [\beta\bullet] \cdot [\mu H] = k_3 \cdot \sqrt{\frac{k_a}{k_t}} \cdot [\mu H]^{3/2} \quad (\text{éq. 2.4})$$

soit un ordre 3/2 par rapport au réactif de départ.

Remarque : la notion de processus difficile (respectivement facile) n'est pas une chose aisée à comprendre. Affirmer qu'un processus est plus « lent » qu'un autre (respectivement plus rapide) amènerait automatiquement à écrire que les vitesses sont différentes; or nous savons que l'ACL impose $r_2 \approx r_3$.

Scacchi et al. (1996) utilisent une analogie hydraulique de la chaîne de propagation pour mieux faire comprendre la notion d'étape limitant la vitesse de propagation.

Plaçons-nous à « basse » température et représentons chaque processus de propagation par une canalisation : la canalisation (2) correspondant au processus (2) plus difficile aura un diamètre plus petit que (3), processus plus facile.



Un fluide parcourt les deux canalisations, en circuit fermé, dans le sens de la flèche.

Supposons que l'on fasse correspondre, dans l'analogie, le débit de fluide Q avec la vitesse de chaque processus r . Les deux canalisations forment une boucle ; le débit est le même dans (2) et (3) : $Q_2 = Q_3 = Q$; c'est l'équivalent de $r_2 = r_3 = r_{\text{propagation}}$. Mais le débit global est, en fait,

limité par le faible diamètre de la canalisation (2). Il en est de même dans la chaîne de propagation où (2) limite la vitesse commune de propagation.

La perte de charge de la canalisation (2) étant plus forte que celle de (3), il est clair que la pression en A est supérieure à celle en B : $P_A > P_B$. Cette différence de pression "compense" le faible diamètre de (2).

De la même façon, le fait que (2) soit plus difficile que (3) se traduit par une concentration en $\mu\cdot$ supérieure à celle en $\beta\cdot$: $[\mu\cdot] \gg [\beta\cdot]$. Ainsi il est logique que ce soit k_2 et non k_3 qui intervienne dans l'expression de la vitesse r .

2.1.4.4. Ordre courant

L'ordre courant est censé modéliser l'influence cinétique des produits à avancement quelconque, à l'inverse de l'ordre initial qui rend compte de l'influence de la concentration initiale en réactif sur la vitesse initiale à avancement nul. Bien que l'on montre mathématiquement (Annexe 2.2), que l'ordre courant n'existe pas (sauf lorsqu'il est égal à l'ordre initial) la recherche expérimentale de celui-ci permet d'avoir des renseignements qualitatifs précieux sur le déroulement de la réaction au cours du temps. En effet, deux cas peuvent se présenter :

- aucune influence cinétique des produits : la réaction se poursuit au cours du temps comme elle a commencé ; la loi de vitesse courante a, alors, la même forme que la loi de vitesse initiale et l'ordre courant est égal à l'ordre initial,
- influence cinétique d'un des produits : si « l'ordre courant⁴ » est supérieur à l'ordre initial on montre que la réaction est autoinhibée par au moins un des produits formés ; dans le cas contraire la réaction est autoaccélérée (Annexe 2.2).

2.1.5. Analyse cinétique de la pyrolyse d'alcanes

A titre d'exemple nous étudierons par simulation la pyrolyse de l'hexane en utilisant le mécanisme radicalaire primaire détaillé et secondaire partiel validé par *Dominé et al. (1990)*. Comme on l'a vu précédemment, ce mécanisme comporte 156 processus élémentaires, 23 molécules et 30 radicaux (Annexe 2.1).

Nous allons suivre, simultanément, les variations de l'ordre initial (n_0), de la longueur de chaîne (λ) et de l'énergie d'activation (E) en fonction de la température.

⁴ « L'ordre courant » correspond à la pente de la courbe : $\ln(r)=f(\ln(c))$ (cf. Annexe 2.2). Dans le cas général ($n \neq n_0$) cet « ordre » est variable en fonction de l'avancement, la loi de vitesse n'étant pas de la forme $r=kc^n$.

2.1.5.1. Evolution de l'ordre initial n_0 en fonction de la température

Pour obtenir cette évolution, on opère de la façon suivante : pour une température donnée on fait trois simulations de pyrolyse de l'hexane (à très faible avancement) avec trois concentrations initiales C_0 en hexane différentes. Dans chaque cas on note la vitesse r_0 de consommation de l'hexane puis on trace $\ln(r_0) = f[\ln(C_0)]$ ce qui permet de calculer n_0 . On opère de la même façon entre 100 et 2000°C, par pas de 100°C. La figure 2.1 montre l'évolution de l'ordre initial n_0 en fonction du temps.

2.1.5.2. Evolution de la longueur de chaîne λ en fonction de la température

Par définition, nous avons (éq. 2.1) :
$$\lambda = \frac{\text{Vitesse de propagation}}{\text{Vitesse d'amorçage}}$$

Pour ce calcul, il suffit de faire plusieurs simulations à différentes températures, de noter à chaque fois les vitesses de propagations et d'amorçages les plus importantes et d'en déduire λ . Notons que la longueur de chaîne λ n'a plus de signification dès que la vitesse de propagation devient du même ordre de grandeur que la vitesse d'amorçage (figure 2.2).

2.1.5.3. Evolution de l'énergie d'activation E en fonction de la température

Nous savons que, lorsque la chaîne est longue, la constante de vitesse globale k s'écrit de la façon suivante :

$$k = k_{\text{propagation}} \cdot \sqrt{\frac{k_a}{k_t}}$$
 avec $k_{\text{propagation}}$ égale à k_2 , si on est à « basse » température, ou égale à k_3 , si on est à « haute » température.

Si l'on applique une loi d'Arrhenius à l'ensemble k , $k_{\text{propagation}}$, k_a et k_t nous obtenons :

$$A \cdot \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] = A_{\text{propagation}} \cdot \sqrt{\frac{A_a}{A_t}} \cdot \exp\left[-\frac{E_{\text{propagation}} + \frac{E_a - E_t}{2}}{RT}\right] \quad (\text{éq. 2.5})$$

Ceci nous conduit à :

$$\begin{cases} A = A_{\text{propagation}} \cdot \sqrt{\frac{A_a}{A_t}} & \text{avec } A_{\text{propagation}} = A_2 \text{ («basse» T) ou } A_3 \text{ («haute» T)} \\ E = E_{\text{propagation}} + \frac{E_a - E_t}{2} & \text{avec } E_{\text{propagation}} = E_2 \text{ («basse» T) ou } E_3 \text{ («haute» T)} \end{cases}$$

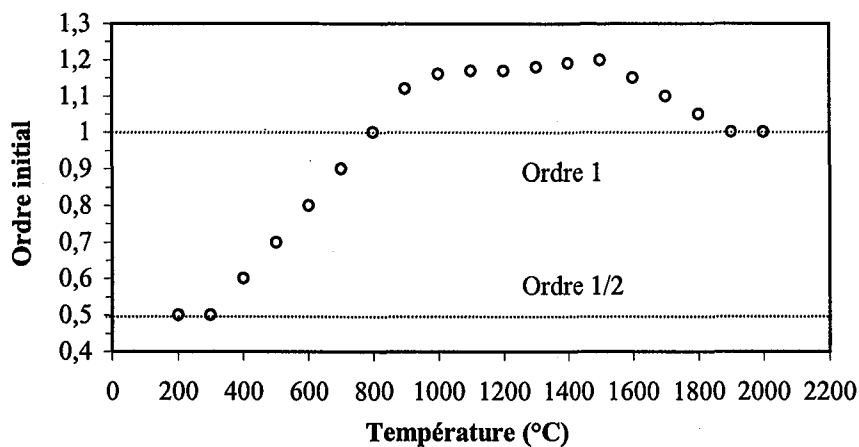


Figure 2.1 : Variation de l'ordre initial en fonction de la température à isoconversion (0,01%)

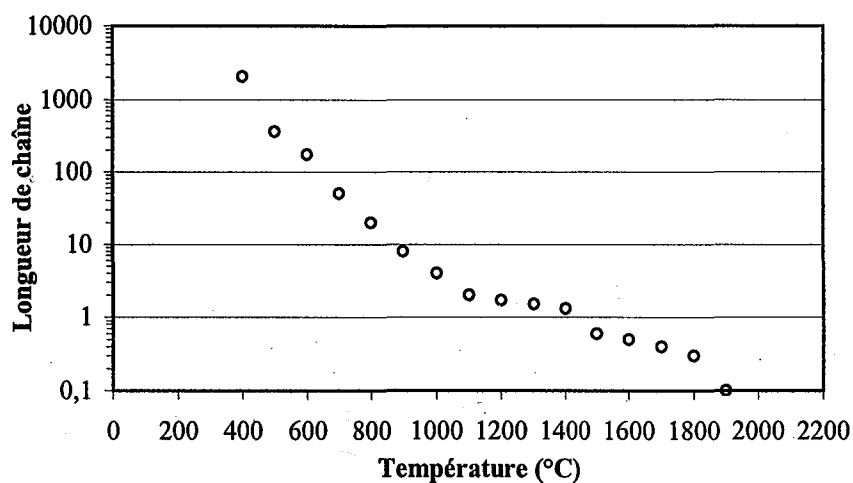


Figure 2.2 : Variation de la longueur de chaîne en fonction de la température à isoconversion (0,01%)

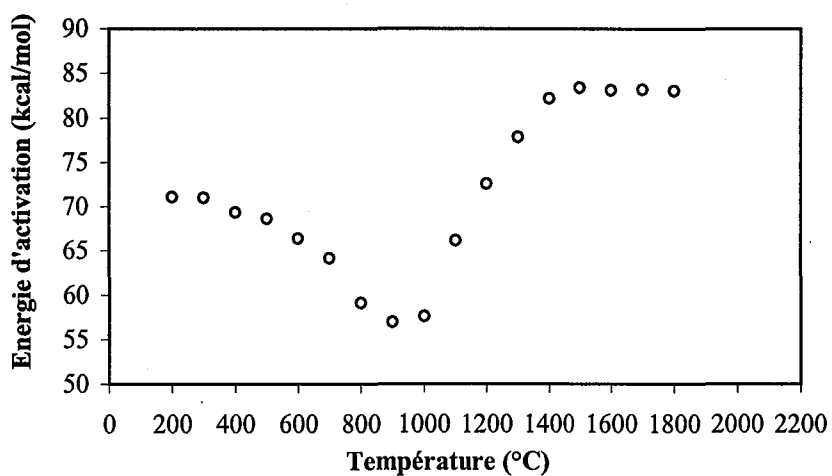


Figure 2.3 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de la température à isoconversion (0,01%)

D'après le mécanisme (Annexe 2.1) nous avons :

$$E_a = 83 \text{ kcal/mol} \quad E_t = 0 \text{ kcal/mol} \quad E_2 = 30 \text{ kcal/mol} \quad E_3 = 10 \text{ kcal/mol}$$

On devrait donc obtenir à « basse » température une valeur de $E_{\text{basse } T} = 71,5 \text{ kcal/mol}$, et à « haute » température une valeur de $E_{\text{haute } T} = 51,5 \text{ kcal/mol}$.

Pour calculer l'énergie d'activation, on fait trois simulations à isoconversion (environ 0,01%) pour des températures T et $T \pm 2^\circ$. A chaque fois on note la vitesse r_0 de consommation de l'hexane. En traçant $\ln(r_0)$ en fonction de $1/T$, on en déduit la valeur locale de l'énergie d'activation E . La figure 2.3 montre l'évolution de E en fonction de la température.

2.1.5.4. Résultats et commentaires

Les figures 2.1, 2.2 et 2.3 sont liées. On distingue plusieurs régions suivant la température.

Température < 300°C : domaine de « basse » température. On vérifie bien que la longueur de chaîne λ est très grande et que l'ordre de la réaction est égal à $\frac{1}{2}$ comme prévu. En outre la valeur de E est bien d'environ 71 kcal/mol. La figure 2.4 montre le détail de l'évolution de l'ordre sur une plage de température comprise entre 100°C et 400°C; on observe un décrochement de la valeur $\frac{1}{2}$ pour des températures supérieures à 325°C.

300°C < Température < 800°C : à température moyenne, l'ordre du mécanisme croît de la valeur $\frac{1}{2}$ à 1 (valeur intermédiaire entre la basse température ($\frac{1}{2}$) et la haute température ($\frac{3}{2}$)). La longueur de chaîne diminue jusqu'à la valeur de 20 ce qui reste encore acceptable pour l'ACL. Enfin, la valeur de E diminue jusqu'à environ 58 kcal/mol ; elle tend vers la valeur limite de 51,5 kcal/mol.

800°C < Température < 1000°C : l'ordre augmente jusqu'à la valeur de 1,2 (il tend vers la valeur attendue de ($\frac{3}{2}$)). La longueur de chaîne est < 10 et dans ces conditions l'approximation des chaînes longues (ACL) n'est plus justifiée. En outre l'énergie d'activation globale E atteint une valeur limite minimale de 56 kcal/mol ; on n'arrive pas à la valeur attendue de 51,5 kcal/mol ce qui est normal car l'ACL est caduque.

Température > 1000°C : l'ordre atteint une valeur maximale de 1,2 puis retombe à la valeur de 1. La « longueur de chaîne » devient inférieure à 1. La valeur de E croît pour atteindre une valeur limite de 83 kcal/mol. En fait ici la réaction n'est plus en chaîne longue. De ce fait la cinétique de la réaction est réglée par l'amorçage ; il est donc normal d'avoir un ordre de 1 ainsi qu'une valeur de E égale à 83 kcal/mol, valeur moyenne pour les trois réactions d'amorçage du mécanisme (cf. mécanisme en Annexe 2.1).

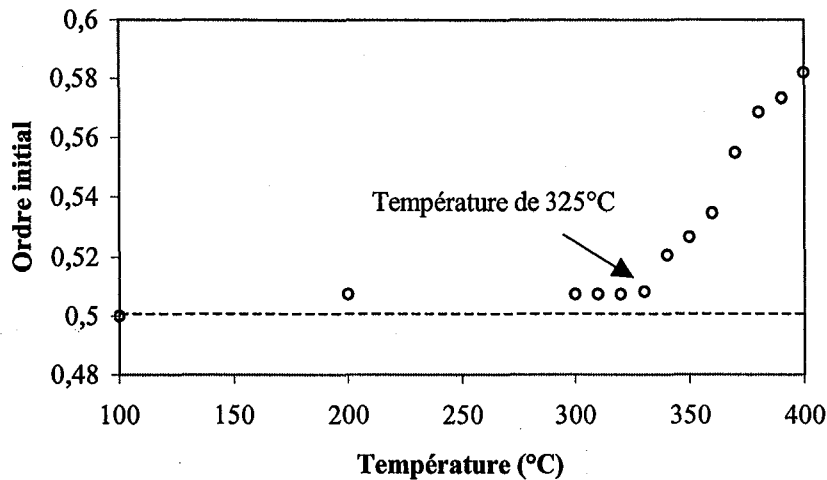


Figure 2.4 : Variation de l'ordre initial sur la plage de température 100-400°C

2.1.6. Conclusion

L'évolution thermique des hydrocarbures saturés peut être modélisée par un mécanisme radicalaire détaillé. L'étude de l'hexane comme alcane modèle conduit aux conclusions suivantes dans le cas de pyrolyses à basse température ($T < 350^{\circ}\text{C}$) et à haute pression (quelques centaines de bar) :

- le craquage thermique d'un alcane est modélisé par un mécanisme radicalaire détaillé en chaînes longues,
- les terminaisons sont en $\mu\mu$,
- l'ordre initial global est de $\frac{1}{2}$,
- l'énergie d'activation globale est d'environ 70 kcal/mol.

Ce qui précède est d'autant plus vrai que la température est basse et la pression élevée : ce sont justement les conditions géologiques (Dominé et al. 1998).

2.2. Génération automatique de mécanismes radicalaires détaillés à l'aide du logiciel EXGAS

Cette partie décrit l'utilisation d'un système permettant la conception assistée par ordinateur de mécanismes radicalaires primaires détaillés et secondaires partiels de pyrolyse d'alcane. Initialement ce logiciel EXGAS (Warth et al. 1998) est destiné à la construction de mécanismes radicalaires d'oxydation d'alcane et d'éthers. Modifié de façon conséquente, il est capable désormais de fournir un mécanisme de pyrolyse d'alcane à basse température. Ce mécanisme est généré automatiquement par l'écriture systématique de toutes les réactions génériques : amorçages, métathèses, décompositions par β -scission, isomérisations, additions et terminaisons. EXGAS, couplé à deux modules de calcul de données thermodynamiques et cinétiques permet d'obtenir un mécanisme compatible avec le format du code de simulation CHEMKIN II (Kee et al. 1989), code très utilisé par les cinéticiens.

Dans un premier temps, nous présenterons les processus chimiques pris en compte. Dans un deuxième temps, nous détaillerons la façon dont sont estimées les données thermodynamiques de chaque espèce radicalaire ou moléculaire ainsi que les paramètres cinétiques de chaque processus. Enfin nous développerons l'architecture du système.

2.2.1. Réactions génériques prises en compte par le logiciel

La pyrolyse d'alcane à basse température et haute pression (quelques centaines de bar) a été l'objet de nombreuses études expérimentales (Khorasheh et Gray 1993a, Dominé et Enguehard 1992, Poutsma 1990, Ford 1986). Ces études montrent que, dans ces conditions, la pyrolyse d'un alcane (comme l'hexane) peut être décrite par un mécanisme radicalaire dont les paramètres cinétiques sont très proches de ceux calculés en phase gazeuse (Poutsma 2000, Savage 2000, Dominé 1989). Les processus génériques pris en compte dans la pyrolyse d'alcane à basse température sont regroupés figure 2.5.

Amorçages : (processus p1) seuls les processus d'homolyse monomoléculaire par rupture d'une liaison C-C sont pris en compte. Ces réactions génèrent des radicaux $\beta\cdot$ (cf. 2.1.2).

Métathèses : (processus p2, p6 et p6') les processus où un radical arrache un hydrogène au réactif de départ μH sont inclus. Le résultat est un alcane et le radical $\mu\cdot$ (cf. 2.1.2), radical prépondérant à basse température (cf. 2.1.5).

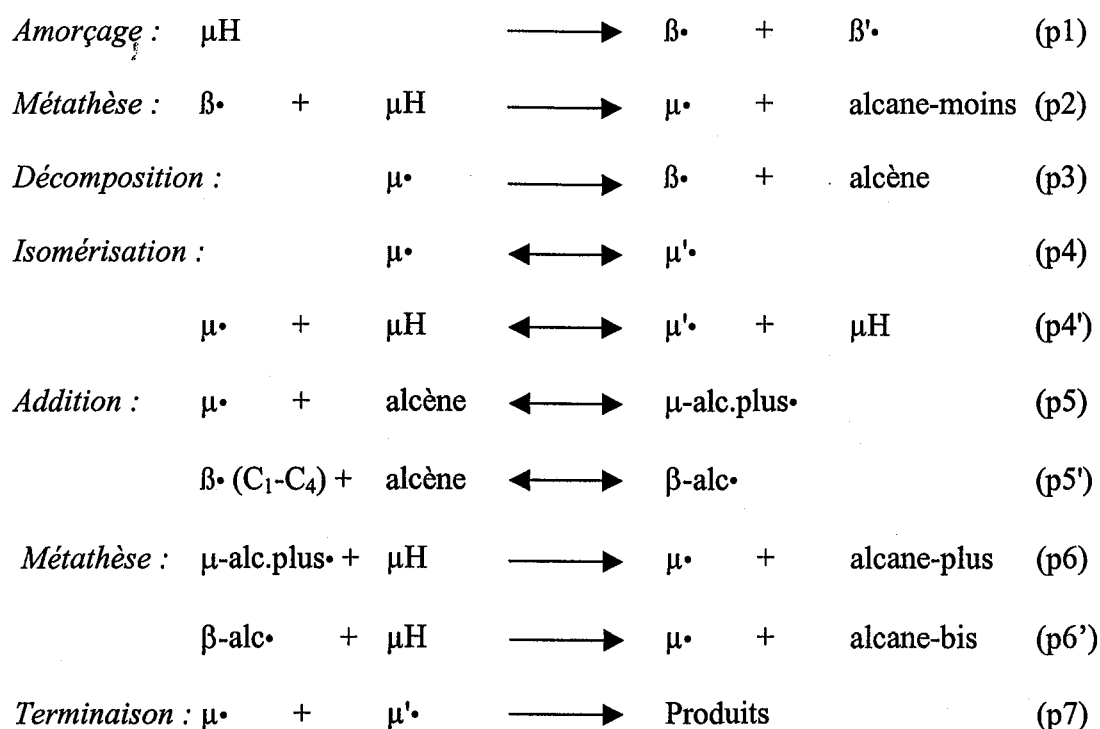


Figure 2.5 : Mécanisme réactionnel générique de pyrolyse d'alcanes à basse température

Décompositions par β -scission : (processus p3) à basse température les radicaux $\mu\cdot$ étant prépondérants (cf. 2.1.5) nous ne considérons que les décompositions par coupure des liaisons C-C en position β du centre radicalaire.

Isomérisations : (processus p4 et p4') les plus importantes réactions d'isomérisation sont celles faisant intervenir les radicaux $\mu\cdot$. Deux types d'isomérisation sont envisagés. Le premier type ne prend en compte que les isomérisations à 5 ou 6 centres du radical primaire $\mu\cdot$ (figure 2.6).

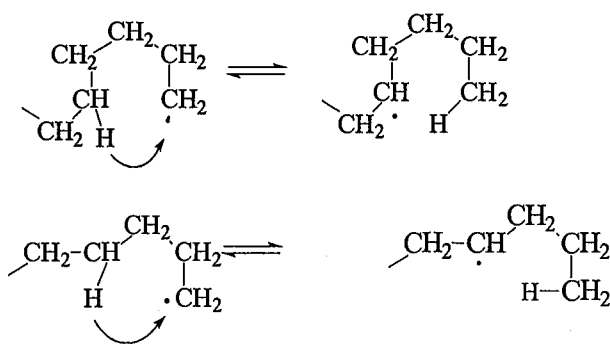


Figure 2.6 : Isomérisation à 6 centres (haut) et 5 centres (bas) d'un radical primaire

Le deuxième type est une « isomérisation bimoléculaire » entre un alcane μH et son radical associé $\mu\cdot$. En fait ce processus est une métathèse redonnant l'alcane μH et un autre radical $\mu\cdot'$ isomère de $\mu\cdot$.

Additions : (processus p5 et p5') plus la conversion est grande et la température basse, plus les additions deviennent importantes. Plusieurs observations expérimentales (*Khorasheh et Gray 1993a et 1993b, Dominé et al. 1990, Ford 1986*) montrent en effet qu'au cours du temps la concentration en alcène passe par un maximum tandis que celle en alcanes ne cesse de croître, notamment ceux dont le nombre de carbones est supérieur à celui du réactif de départ μH . Nous considérons deux types d'additions. Le premier est une addition entre un radical $\mu\cdot$ et un alcène (cf. § 2.1.3). Le deuxième type est une addition entre un alcène et un petit radical $\beta\cdot$ dont le nombre de carbones est compris entre 1 et 4. Ce second type d'addition est justifié par le fait que bien qu'en concentration moins importante (par rapport aux radicaux $\mu\cdot$), la réactivité de ces radicaux est bien supérieure à celle des radicaux $\mu\cdot$.

Terminaisons : (processus p7) compte tenu des remarques du paragraphe 2.1.5, seuls les processus de recombinaison entre deux radicaux μ sont écrits.

2.2.2. Estimation des données thermodynamiques et cinétiques

2.2.2.1. Calcul des données thermodynamiques

Le formalisme de CHEMKIN II (*Kee et al. 1989*) impose la connaissance de la chaleur spécifique (C_p°), de l'enthalpie de formation ($\Delta_f H^\circ$) et de l'entropie (S°) de chaque espèce moléculaire ou radicalaire. Quand cela est possible, les valeurs prises en compte sont celles tabulées dans les tables de *Benson (1976)* issues principalement des tables de *JANAF (1971)*, ou les valeurs proposées par *Gutman (1990)*. Pour celles non tabulées, le logiciel THERGAS (*Muller et al. 1995*) est utilisé. Ce logiciel développé au DCPR est basé sur les méthodes de contribution de groupes proposées par *Benson (1976)* ou *Yoneda (1979)*. Les données thermodynamiques calculées ou tabulées sont écrites sous la forme de développements polynomiaux (*Gordon et Bride 1971*) à 14 coefficients, dits « polynômes NASA ».

2.2.2.2. Calcul des paramètres cinétiques

Les paramètres cinétiques pour les processus d'amorçage et de recombinaison de radicaux sont estimés par le logiciel KINGAS (Bloch-Michel 1995) développé au DCPR et basé sur les méthodes de Benson (1976).

Pour les autres processus, nous considérons que chaque famille de réactions possède la même constante cinétique. Une compilation des données de la littérature (e.g. Poutsma 2000, Savage 2000, la base de données NIST 1998 ou les valeurs de Allara et Shaw 1980) fournit les valeurs de l'énergie d'activation E et du facteur pré-exponentiel A pour chaque type de réaction exposé au paragraphe 2.2.1.

Le tableau 2.1 résume les valeurs prises en compte dans le modèle cinétique.

Tableau 2.1 : Paramètres cinétiques utilisés dans le modèle de craquage thermique des alcanes

Réaction	Constante cinétique	E^a	$\lg A^b$
Initiation	KINGAS ^c		
Métathèse ^d	$k(\text{CH}_3, \text{p})$	12300	11.6
	$k(\text{CH}_3, \text{s})$	10400	11.9
	$k(\text{CH}_3, \text{t})$	10400	11.9
	$k(\text{C}_2\text{H}_5, \text{p})$	12300	11.5
	$k(\text{C}_2\text{H}_5, \text{s})$	10400	11.0
	$k(\text{C}_2\text{H}_5, \text{t})$	10400	11.0
	$k(\text{p}, \text{p})$	13500	11.0
	$k(\text{p}, \text{s})$	11200	11.0
	$k(\text{p}, \text{t})$	9000	11.0
	$k(\text{s}, \text{p})$	14500	11.0
	$k(\text{s}, \text{s})$	12200	11.0
	$k(\text{s}, \text{t})$	10000	11.0
	$k(\text{t}, \text{p})$	15000	11.0
	$k(\text{t}, \text{s})$	12700	11.0
	$k(\text{t}, \text{t})$	10500	11.0
Décomposition ^e	$k(\mu \rightarrow \text{CH}_3)$	31000	13.3
	$k(\mu \rightarrow \text{p})$	28700	13.3
	$k(\mu \rightarrow \text{s})$	27700	13.3
	$k(\mu \rightarrow \text{t})$	26700	13.3
Isomérisation ^f	$k(5)(\text{p}, \text{s})$	18700	11.0
	$k(6)(\text{p}, \text{s})$	11700	10.2
	$k(5)(\text{s}, \text{p})$	23000	11.0
	$k(6)(\text{s}, \text{p})$	16000	10.2
	$k(5)(\text{s}, \text{s})$	20700	11.0
	$k(6)(\text{s}, \text{s})$	13700	10.2
Addition	k	voir texte	voir texte
Terminaison	KINGAS ^c		

^a E , énergie d'activation en cal/mol. ^b A , facteur pré-exponentiel en $\text{cm}^3, \text{mol}, \text{s}$. ^cKINGAS, logiciel développé au DCPR (voir texte). ^d(i,j) fait référence au type de radical i, et au type d'hydrogène transféré j. p, primaire; s, secondaire; t, tertiaire. ^ePour les décompositions par β -scission. (i->j) fait référence au type de radical réactif i, et au type du radical produit j. ^f(5) et (6) fait référence à une isomérisation à 5 ou 6 centres; (i,j) fait référence au type de radical i et au type d'hydrogène transféré j.

Concernant les additions, il est clair que les paramètres cinétiques dépendent de la taille du radical ainsi que de la position où il va s'ajouter (position 1 ou 2 de la double liaison) (*Dente et Ranzi 1983*). Pour l'addition de radicaux dont le nombre de carbones est supérieur à 5 (*Khorasheh et Gray 1993*) on admet que :

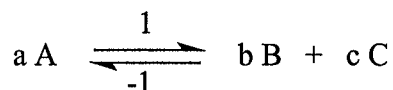
- l'addition se fait essentiellement en position 1 de la double liaison,
- l'énergie d'activation est prise égale à 7,0 kcal/mol qui est une valeur standard pour les additions de radicaux alkyles sur des alcènes (*Dente et Ranzi 1983, Dominé et al. 1990*),
- le logarithme du facteur pré-exponentiel pour l'addition d'un radical secondaire hexadécyle sur un alcène est égal à $10,15 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$,
 - o cette valeur est augmentée de 0,14 quand la taille du radical diminue de 1,
 - o pour une taille donnée, cette valeur est augmentée de 0,8 quand le radical est primaire et diminuée de 0,8 quand il est tertiaire.

Pour les additions des petits radicaux, dont la taille n'excède pas 5 carbones, sur des petits alcènes, jusqu'au pentène, les valeurs de *Allara et Shaw (1980)* sont utilisées.

2.2.2.3. Relations entre grandeurs thermodynamiques et paramètres cinétiques

Il existe des relations entre les paramètres cinétiques de deux processus élémentaires inverses l'un de l'autre (1) et (-1) et les grandeurs thermodynamiques de la réaction (sens 1).

Considérons la réaction en équilibre suivante (où a, b et c sont les coefficients stoechiométriques) :



La constante d'équilibre K_1 s'écrit de la façon suivante (éq. 2.6) :

$$K_1 = \frac{[B]_{\text{éq.}}^b [C]_{\text{éq.}}^c}{[A]_{\text{éq.}}^a} \quad (\text{éq. 2.6})$$

La réaction à l'équilibre se traduit par l'égalité des vitesses directe et inverse :

$$r_1 = r_{-1} \quad \text{équivalent à écrire} \quad k_1 \cdot [A]_{\text{éq.}}^{na} = k_{-1} \cdot [B]_{\text{éq.}}^{nb} \cdot [C]_{\text{éq.}}^{nc}$$

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{\text{éq.}}^{nb} [C]_{\text{éq.}}^{nc}}{[A]_{\text{éq.}}^{na}} \quad (\text{éq. 2.7})$$

Avec : k_1 : constante de vitesse de la réaction directe

k_{-1} : constante de vitesse de la réaction inverse

n_a, n_b et n_c les ordres par rapport aux composés A, B et C

Si les ordres sont égaux aux coefficients stœchiométriques (cas des processus élémentaires et de quelques réactions moléculaires) on peut écrire à partir des équations (2.6) et (2.7) :

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (\text{éq. 2.8})$$

A partir de la relation (2.8) on peut démontrer les équations suivantes (e.g. *Scacchi et al. 1996*) :

$$(\text{éq. 2.9}) \quad E_1 - E_{-1} = \Delta_r H_1^\circ - \Delta n \cdot R \cdot T \quad \ln\left(\frac{A_1}{A_{-1}}\right) = \frac{\Delta_r S_1^\circ}{R} - \Delta n \left[1 + \ln\left(\frac{R_1 \cdot T \cdot C^\circ}{P^\circ}\right) \right] \quad (\text{éq. 2.10})$$

E_1	=	énergie d'activation de la réaction directe (sens 1) en kcal/mol
E_{-1}	=	énergie d'activation de la réaction inverse (sens -1) en kcal/mol
A_1	=	facteur pré-exponentiel de la réaction directe (sens 1) en l.mol.s
A_{-1}	=	facteur pré-exponentiel de la réaction inverse (sens -1) en l.mol.s
$\Delta_r H_1^\circ$	=	enthalpie de réaction en kcal/mol (sens 1)
$\Delta_r S_1^\circ$	=	entropie de réaction en cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹ (sens 1)
Δn	=	variation du nombre de moles dans la réaction
R	=	constante des gaz
R_1	=	0,082 l.atm.mol ⁻¹ .K ⁻¹
C°	=	1 mol.l ⁻¹
P°	=	1 atm
T	=	température en K

Ces relations permettent de calculer les paramètres cinétiques d'un processus connaissant ceux du processus inverse et les grandeurs thermodynamiques de la réaction.

2.2.3. Architecture du système

Le logiciel EXGAS automatise, dans le cas de pyrolyse d'alcanes, l'écriture de mécanismes radicalaires primaires détaillés et secondaires partiels selon le modèle défini au paragraphe 2.2.1. La figure 2.7 montre l'architecture du système EXGAS. Ce système est divisé en trois parties interdépendantes qui sont détaillées ci-après.

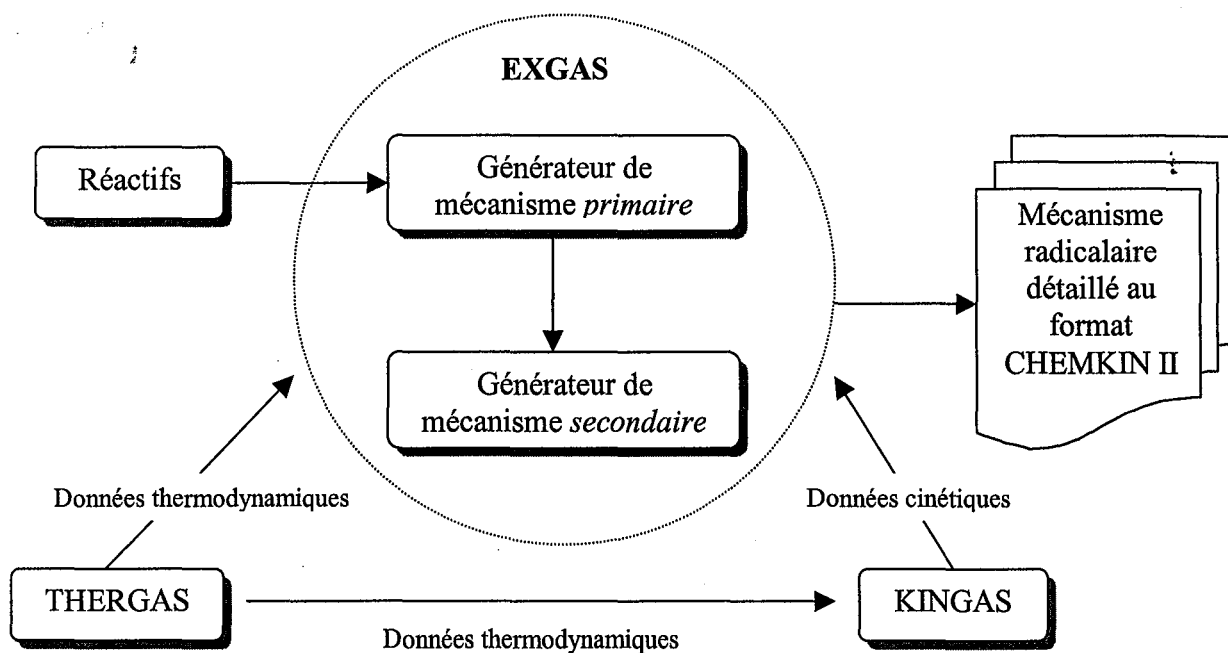


Figure 2.7 : Architecture du système EXGAS

2.2.3.1. Générateur de mécanisme EXGAS

A. Mécanisme primaire exhaustif

Dans un premier temps EXGAS génère un mécanisme primaire, à savoir un mécanisme où seuls les réactifs présents au départ réagissent. Ce mécanisme est exhaustif.

La façon dont sont écrites les formules chimiques des réactifs, dans le cas de composés non cycliques, est très proche d'une notation semi-développée. Cette notation, élaborée par *Muller et al. (1991)*, est non-ambiguë (l'écriture correspond à une seule espèce chimique possible) mais aussi non-canonique (plusieurs écritures possibles pour une espèce chimique). Un module d'analyse lexicographique, syntaxique et sémantique permet de convertir la notation chimique, entrée par l'utilisateur, en une notation unique interne à EXGAS. Cette méthodologie permet de traiter le cas d'alcane linéaires ou ramifiés en tant que réactifs.

B. Mécanisme secondaire partiel

A la suite du mécanisme primaire est généré (à la demande de l'utilisateur) un mécanisme secondaire partiel suivant le modèle présenté au paragraphe 2.2.1. Ce mécanisme correspond aux réactions des molécules d'alcènes formées primairement. Pour que le mécanisme généré soit valable à forte conversion, il est nécessaire d'introduire des processus conduisant à la formation de composés cycliques. Cette étape n'est pas encore implantée dans EXGAS. Les

processus nouveaux devront donc être rajoutés « à la main » selon le modèle explicité plus loin, au paragraphe 2.3.

C. Règles générales pour la génération du mécanisme

Un résumé schématique des règles d'écriture du mécanisme de pyrolyse d'alcanes est présenté figure 2.8 :

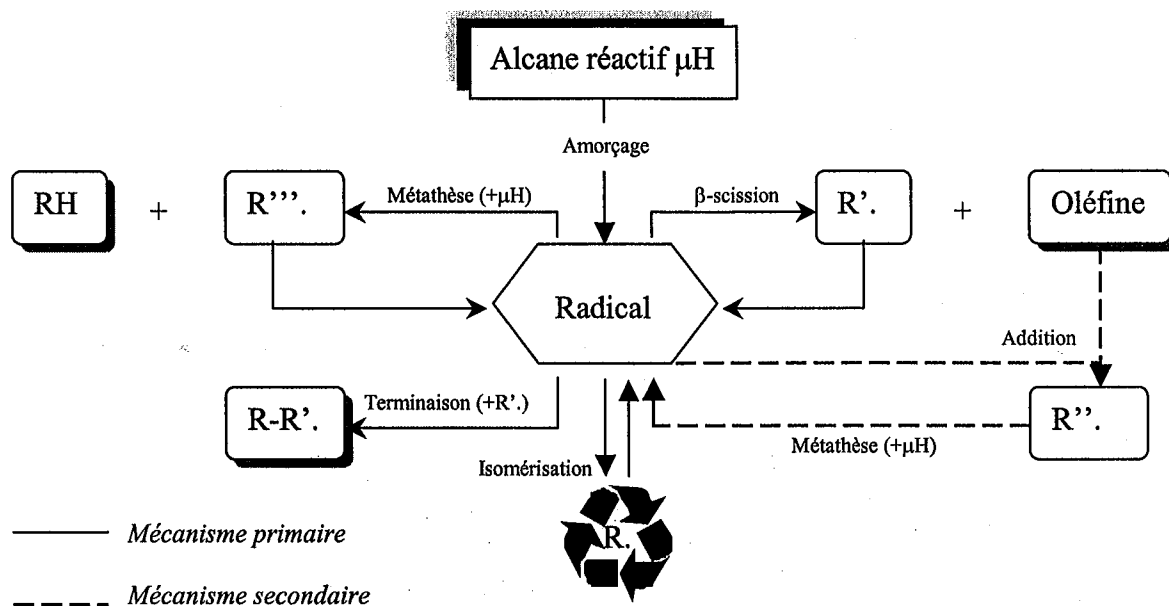


Figure 2.8 : Règles générales pour la génération du mécanisme radicalaire

Chaque fois qu'un radical est créé par initiation, il est systématiquement soumis à tous les processus génériques. Si un nouveau radical R' est produit, il est à son tour soumis aux mêmes processus génériques. Cette méthode itérative assure l'exhaustivité du mécanisme primaire.

2.2.3.2. Module THERGAS

Ce module, interfacé avec EXGAS, permet le calcul des données thermodynamiques (cf. 2.2.2.1.) de toutes les espèces moléculaires ou radicalaires présentes dans le mécanisme généré.

2.2.3.3. Module KINGAS

Ce module permet l'estimation des paramètres cinétiques de chaque processus radicalaire généré (cf. 2.2.2.2.). Il est également dépendant du module THERGAS.

En sortie, EXGAS fournit un fichier unique écrit selon le formalisme de CHEMKIN II, et directement exploitable par ce dernier.

2.3. Etude de la formation de composés cycliques lors de pyrolyses d'alcane

Il y a un double intérêt à comprendre comment des composés cycliques, aromatiques ou non, peuvent se former à partir d'alcane.

Le premier est une réponse à certaines études expérimentales qui ont mis en évidence la formation de composés cycliques en quantité notable lors de pyrolyses d'alcane à relativement fort avancement (pyrolyse du 2,4-diméthylpentane : *Dominé 1991*, pyrolyse du butane : *Mallinson et al. 1992*, pyrolyse du tétradécane : *Song et al. 1994*). Afin de concevoir un modèle raisonnable de craquage d'alcane à forte conversion il est donc nécessaire d'introduire les voies de formation de ces composés cycliques.

Le deuxième intérêt est une réponse destinée aux géochimistes qui s'interrogent sur la part des composés cycliques provenant du craquage des alcane.

Dans les conditions géologiques (basse température, haute pression) deux voies de formation de composés cycliques peuvent être envisagées. La première implique une addition intramoléculaire d'un radical oléfinique. La seconde met en œuvre une réaction de type Diels-Alder.

2.3.1. Addition intramoléculaire

La figure 2.9 présente les différentes étapes nécessaires pour former un cycle par addition intramoléculaire.

La première étape est celle qui va permettre la formation d'un radical allylique. Ce processus de métathèse (processus p8) entre un radical $\mu\cdot$ (en quantité prépondérante à basse température) et un alcène forme un radical stabilisé par résonance. Compte tenu des énergies de liaison C-H ($C-H_{\text{secondaire}}=100$ kcal/mol, $C-H_{\text{allyl}}=85$ kcal/mol), c'est bien ce radical allylique qui est formé préférentiellement.

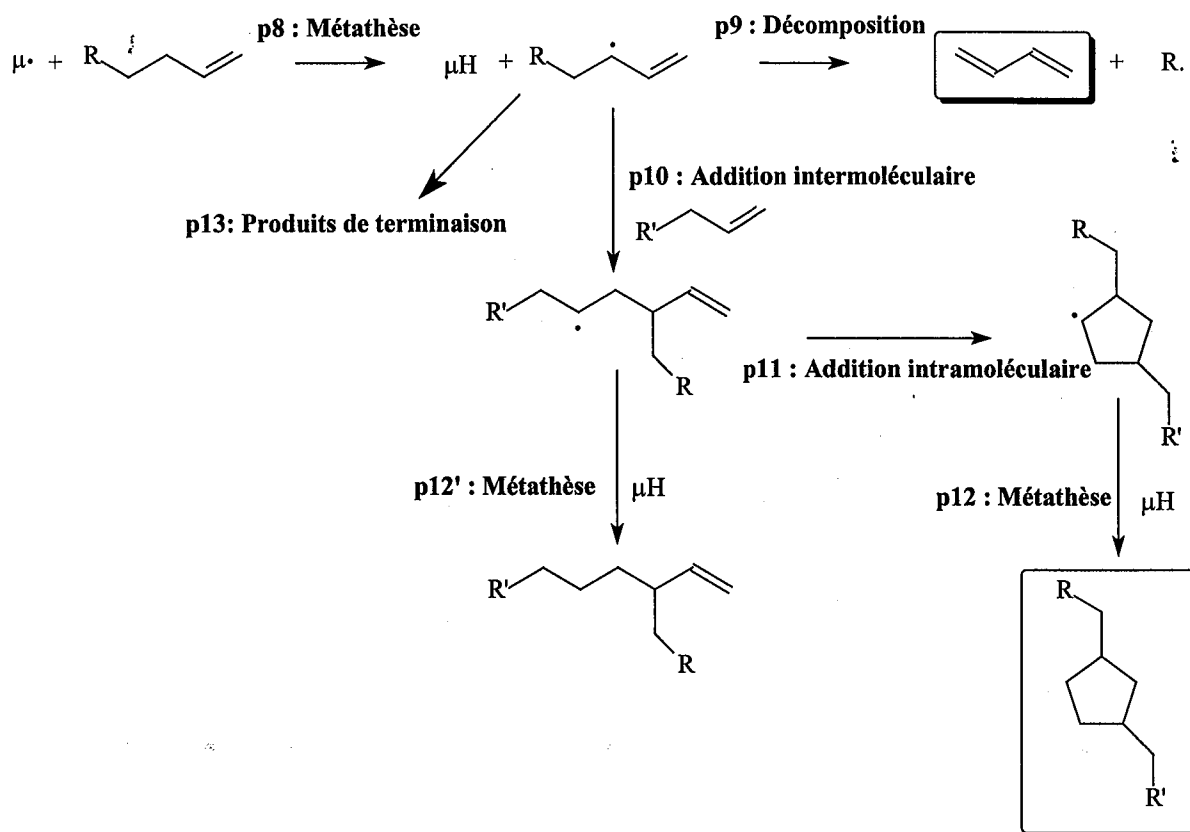
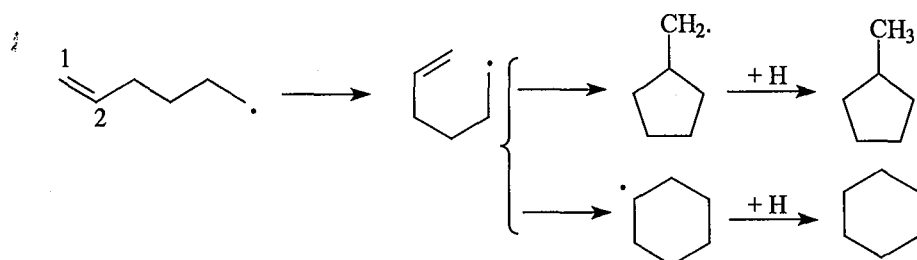


Figure 2.9 : Première voie de formation des cycles : l'addition intramoléculaire

Il peut alors soit se décomposer par β -scission (processus p9) pour donner un diène, soit réagir par addition bimoléculaire sur un alcène (processus p10) pour donner un radical possédant une double liaison et le centre radicalaire en position 5 (radical alcényle). A partir de là, il peut y avoir addition intramoléculaire (processus p11) pour donner des radicaux de la famille des cyclopentyles (*Beckwith 1981, Nohara et Sakai 1988, Dominé 1991*). Après une autre réaction de métathèse avec une molécule comme μH (processus p12), on forme des composés cycliques à 5 carbones.

Il faut noter que le radical allylique, stabilisé par résonance, est relativement peu réactif, et aura donc tendance également à participer à des processus de terminaison (processus p13).

Remarque : par cette voie on ne forme que des composés cycliques à 5 carbones et non 6. Néanmoins, on trouve dans la littérature les processus suivants (*e.g. Song et al. 1994*) :



Compte tenu, d'une part, qu'un radical primaire est moins stable qu'un radical secondaire et, que, d'autre part, une addition en position 1 est favorisée par rapport à une position 2, on devrait former préférentiellement des cycles à 6 plutôt qu'à 5 carbones. Or toutes les études expérimentales montrent que les cycles à 5 carbones sont prépondérants (e.g. *Nohara et Sakai 1992, Dominé 1991, Song et al. 1994a*). En outre, le radical issu de l'oléfine n'est pas le radical le plus stable (il n'est pas stabilisé par résonance). Il semble donc que la formation des dérivés du cyclopentane se fasse essentiellement selon le mécanisme d'addition intramoléculaire (cf. figure 2.9).

2.3.2. Réaction de type Diels-Alder

Le diène conjugué formé ci-dessus (processus p9 de la figure 2.9), peut réagir bimoléculairement avec un alcène selon une réaction moléculaire de type Diels-Alder. *Nohara et Sakai (1992)* ont mis en évidence l'existence de telles réactions à relativement basse température (vers 380°C). Ces réactions vont pouvoir conduire à des composés cycliques à 6 carbones appartenant à la famille des cyclohexanes ou des benzènes selon le schéma réactionnel de la figure 2.10.

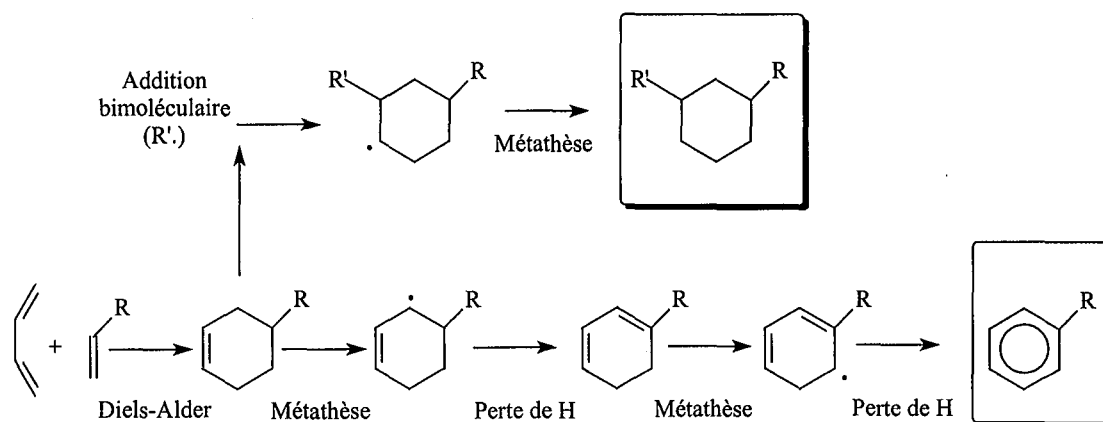


Figure 2.10 : Deuxième voie de formation de cycles : la réaction de Diels-Alder

L'addition d'un diène conjugué avec un alcène produit un cyclohexène (réaction de Diels-Alder).

La formation des cyclohexanes peut s'expliquer par l'addition d'un radical sur ce cyclohexène, suivi d'une métathèse.

Les aromatiques peuvent provenir de réactions de métathèse suivies de réactions de perte d'hydrogène par β -scission d'une liaison C-H. Cinétiquement parlant ces processus sont raisonnables puisque l'on forme, à chaque fois, des composés stables (radicaux stabilisés par résonance ou diènes conjugués).

2.3.3. Formation de polycycles

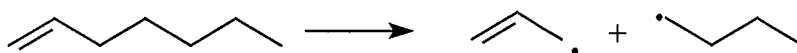
La formation des composés polycycliques, précurseurs de suie, de coke ou de pyrobitume, peut s'expliquer par une succession de réactions de Diels-Alder, de métathèses et de pertes d'hydrogène comme le montre la figure 2.11.

On peut expliquer de la sorte la formation de composés type tétraline ou naphthalène.

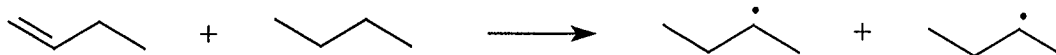
2.3.4. Autres processus

Quatre types de processus doivent être ajoutés :

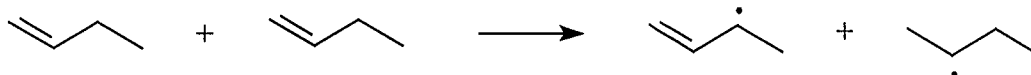
- des amorçages monomoléculaires sur des alcènes où seules les coupures C-C en α de la double liaison sont prises en compte, exemple :



- des amorçages bimoléculaires entre alcènes et alcanes où seuls des radicaux secondaires sont formés, exemple :



- des amorçages bimoléculaires entre alcènes, exemple :



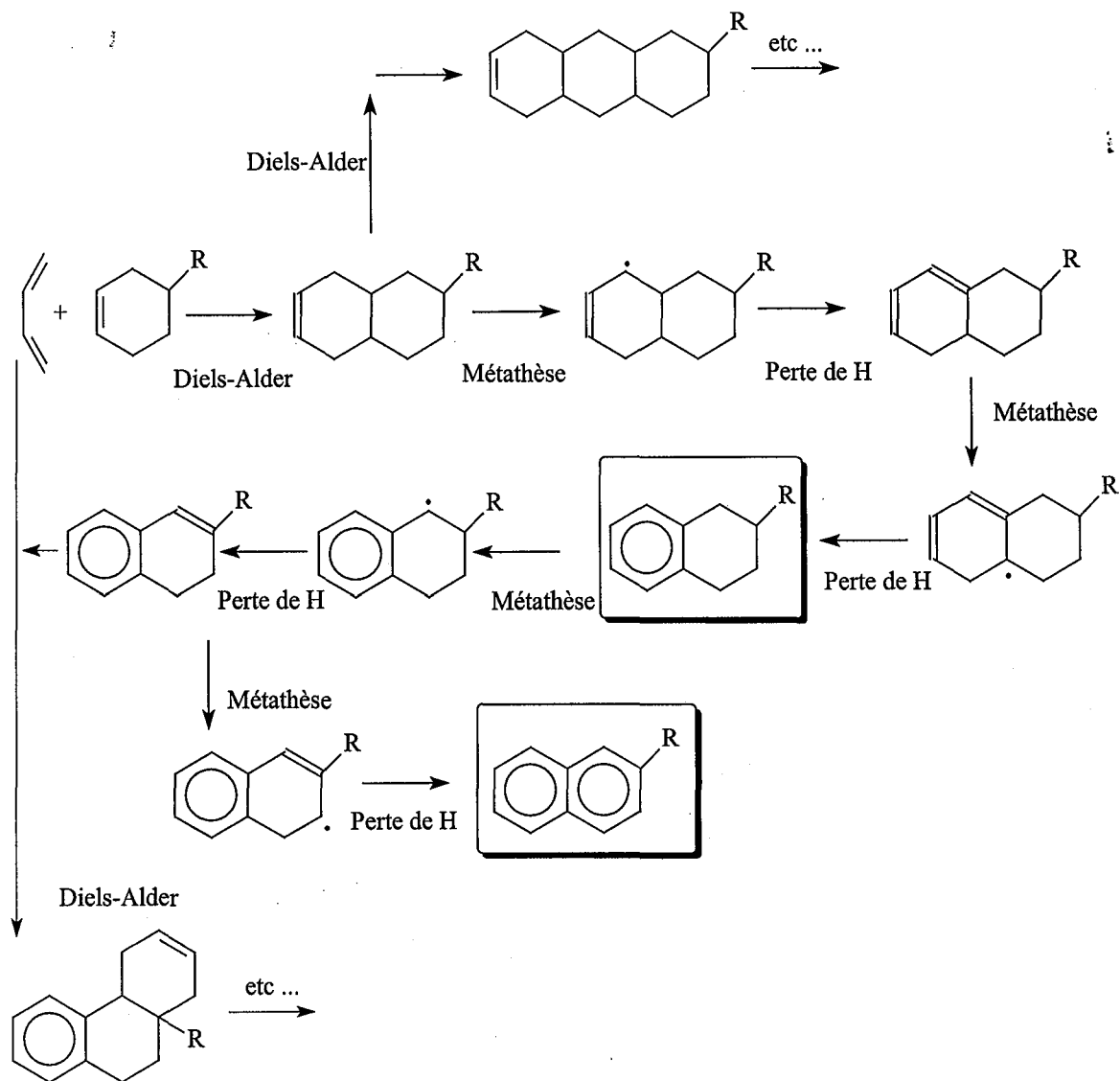
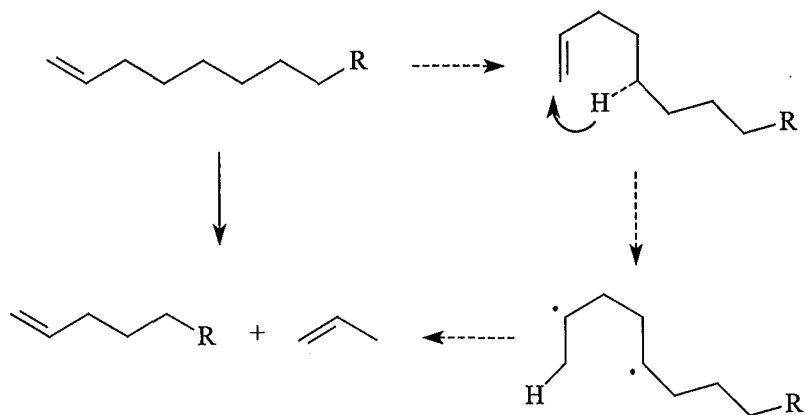


Figure 2.11 : Croissance des composés polycycliques

- des réactions rétroènes du type (Richard et al. 1978), par exemple :



2.3.5. Paramètres cinétiques

Afin de pouvoir simuler la formation de composés cycliques, il est nécessaire de disposer d'un certain nombre de paramètres cinétiques. Une compilation des données de la littérature (e.g. la base de donnée *NIST 1998*, les valeurs de *Allara et Shaw 1980*, *Mallinson et al. 1992*) fournissent les valeurs du tableau 2.2. On notera que nous adoptons la même constante cinétique pour chaque type de processus, et que, dans la description du tableau, une notation générique est utilisée (exemple : cyclopentyle représente tous les cycles à 5 carbones, possédant un point radicalaire sur le cycle ainsi que 0, 1 ou plusieurs ramifications).

Tableau 2.2 : Paramètres cinétiques utilisés dans la formation des cycles

	Description	lg A ^b	E ^a
Amorçage	monomoléculaire : alcène → alkyle• + allyle•	16	70000
	bimoléculaire : alcène + alcane → alkyle ₁ • + alkyle ₂ •	13,8	64000
	bimoléculaire : alcène + alcène → alkyle• + allyle•	12,0	70000
Rétroène	alcène → alcène ₁ + alcène ₂	12,2	54000
Métathèse	μ• + alcène → μH + allyle•	11,0	10000
	cyclopentyle• + μH → cyclopentane + μ•	12,2	12200
	cyclohexanyle• + μH → cyclohexane + μ•	12,2	12200
	H• + μH → H ₂ + μ•	13,0	8300
	H• + alcène → H ₂ + allyle•	14,0	4000
	μ• + cyclohexène → μH + cyclohexényle•	11,3	9000
	H• + cyclohexène → H ₂ + cyclohexényle•	11,3	3900
	μ• + cyclohexadiène → μH + cyclohexadiényle•	11,3	9000
	H• + cyclohexadiène → H ₂ + cyclohexadiényle•	11,3	3900
Décomposition	allyle• → diène + radical•	13,6	35000
	allyle• → diène + H•	14,1	48000
	cyclohexényle• → cyclohexadiène + H•	13,5	38000
	cyclohexadiényle• → benzène + H•	13,5	25000
	cyclopentyle• → cyclopentène + H•	14,2	39000
	cyclopentyle• → alcényle•	13,3	28700
Addition	radical• + cyclohexène → cyclohexyle•	11,0	9100
	H• + cyclopentène → cyclopentyle•	13,0	1500
	H• + cyclohexène → cyclohexényle•	13,0	1500
	allyle• + alcène → alcényle•	11,0	10000
	alcényle• → cyclopentyle•	11,1	16000
Diels-Alder	diène + alcène → cyclohexène	10,5	27500
Terminaison	allyle• + allyle• → produit de terminaison	13,0	0
	allyle• + μ• → produit de terminaison	12,6	0

^aE, énergie d'activation en cal/mol. ^bA, facteur pré-exponentiel en cm³,mol.s.

2.4. Validations expérimentales

Avant tout il est important de noter que les paramètres cinétiques détaillés ci-dessus sont le fruit d'une compilation des données de la littérature ainsi que de l'héritage des travaux antérieurs effectués au DCPR. De ce fait, une fois le jeu de paramètres défini, celui-ci ne sera plus modifié. Ainsi, tous les résultats présentés ci-dessous (et par extension dans toute la suite du mémoire) ne comportent aucun ajustement.

Deux validations expérimentales ont été effectuées. La première concerne la pyrolyse de l'hexane, la seconde la pyrolyse du tétradécane.

2.4.1. Pyrolyse de l'hexane

Un mécanisme radicalaire a été généré automatiquement par EXGAS; il comporte 214 processus élémentaires, 34 molécules et 51 radicaux dont le détail est donné en Annexe 2.3. Pour valider ce mécanisme, nous l'avons comparé avec les travaux de *Dominé (1989)*, *Dominé et al. (1990)* et *Dominé et Enguehard (1992)* qui ont étudié la pyrolyse de l'hexane à 357°C, 210 bar, en réacteur fermé et pour des temps de séjour de quelques jours. Cet auteur a écrit un mécanisme radicalaire détaillé comportant 156 processus élémentaires, 23 molécules et 30 radicaux (Annexe 2.1).

Les figures suivantes présentent la comparaison des résultats de simulation issus du mécanisme généré par EXGAS (Annexe 2.3) avec ceux provenant du mécanisme validé par *Dominé et al. (1990)* sur la base de ses résultats expérimentaux (Annexe 2.1).

La conversion en hexane en fonction du temps de séjour est présentée sur la figure 2.12. Les figures 2.13, 2.14 et 2.15 montrent les variations de la fraction molaire (en %) en fonction du temps de séjour pour, respectivement, le n-butane, des composés en C_8H_{18} et le propène.

Les courbes ci-dessous montrent qu'il existe un excellent accord entre les résultats simulés (provenant de la génération automatique de EXGAS) et les résultats issus du mécanisme de *Dominé et al. (1990)* validé sur la base de ses résultats expérimentaux.

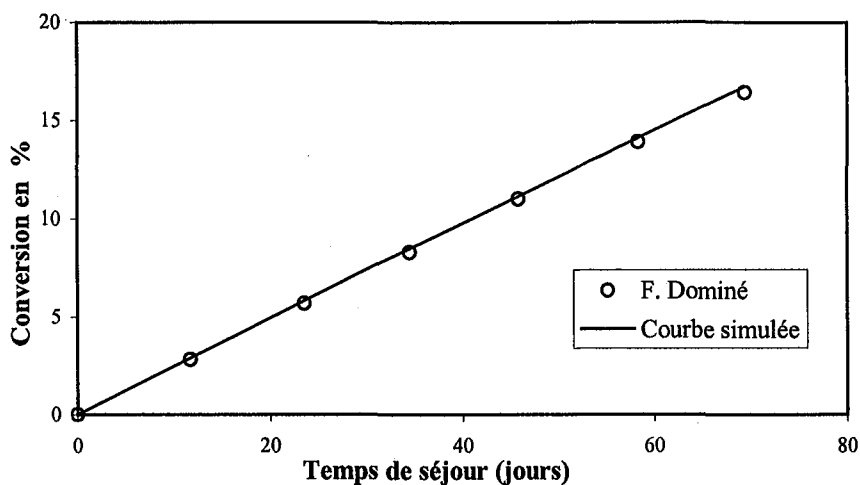


Figure 2.12 : Décomposition du n-hexane à 357°C et 210 bar. Conversion en n-hexane en fonction du temps de séjour

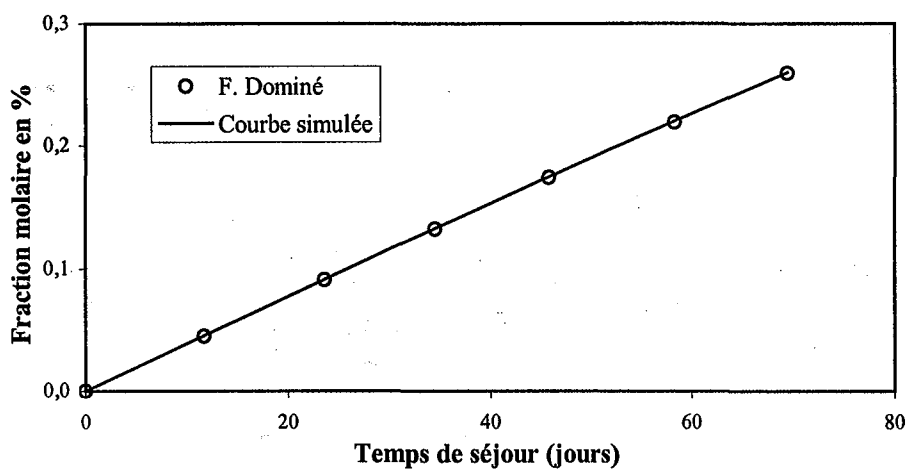


Figure 2.13 : Formation du n-butane lors de la pyrolyse du n-hexane à 357°C et 210 bar

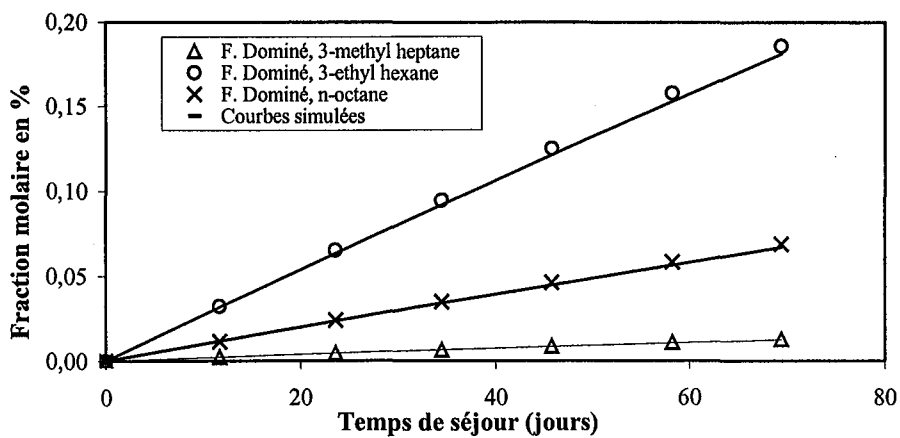


Figure 2.14 : Formation du 3-méthylheptane, 3-éthyléthane et n-octane lors de la pyrolyse du n-hexane à 357°C et 210 bar

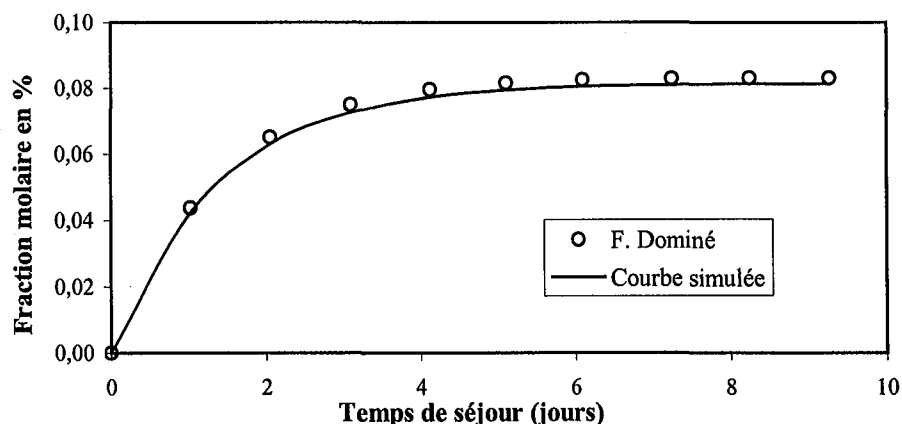


Figure 2.15 : Formation du propène lors de la pyrolyse du n-hexane à 357°C et 210 bar

2.4.2. Pyrolyse du tétradécane

Song et al. (1994a) ont pyrolysé du tétradécane à 450°C, 35 bar environ et en réacteur fermé à volume constant. La pyrolyse est effectuée à très forte conversion (environ 90%) et les auteurs notent la présence de composés cycliques.

Construire un mécanisme rendant compte d'une très forte conversion nécessite de tenir compte des points suivants :

- il faut écrire les réactions de tous les produits formés,
- il est nécessaire d'intégrer dans le mécanisme les différentes voies de formation des composés cycliques comme on l'a vu au paragraphe 2.3.

Le mécanisme radicalaire détaillé, serait donc de grande taille. Un mécanisme réduit a donc été écrit pour modéliser la pyrolyse du tétradécane. Il figure en Annexe 2.4 et comporte 2624 processus. La méthode utilisée, pour écrire ce mécanisme, sera expliquée au chapitre 3. Néanmoins les résultats qui en sont issus sont présentés ici afin de valider les voies réactionnelles proposées pour la formation des cycles.

La figure 2.16 montre la variation de la conversion en tétradécane au cours du temps.

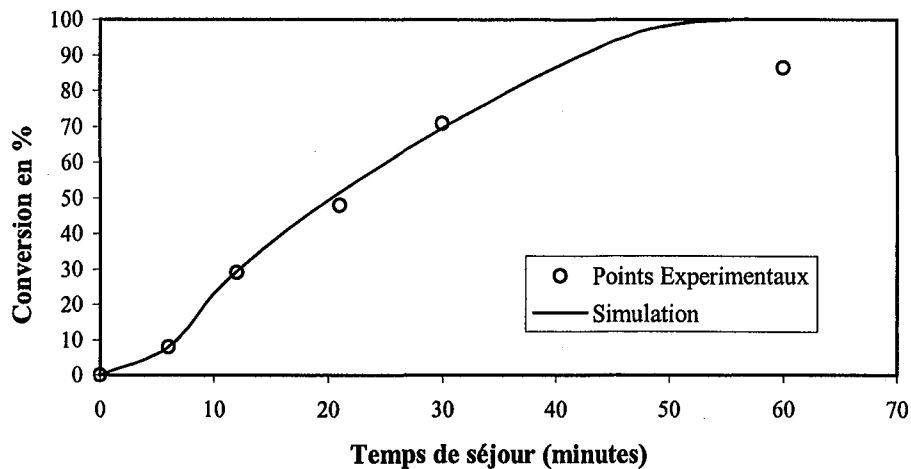


Figure 2.16 : Conversion en tétradécane au cours du temps, 450°C, 35 bar

La figure précédente montre que le modèle représente bien la conversion en tétradécane jusqu'à des avancements de 80 %. Au-delà, on surestime la valeur (100 % à 60 minutes avec le modèle contre 88 % expérimentalement).

Les figures 2.17, 2.18 et 2.19 sont complémentaires. Elles présentent, respectivement, la variation, au cours de temps, de la fraction molaire de tous les alcanes, de tous les alcènes et de la somme des alcanes et des alcènes formés.

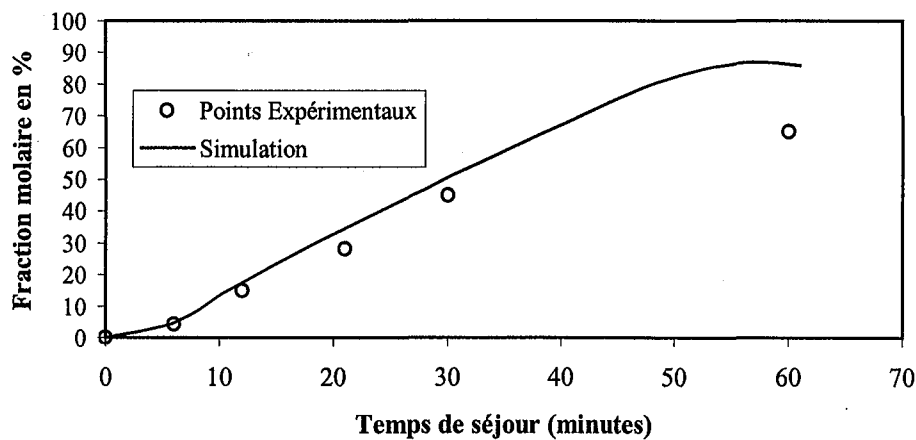


Figure 2.17 : Variation de la fraction molaire totale en alcanes au cours du temps lors de la pyrolyse du tétradécane (450°C, 35 bar)

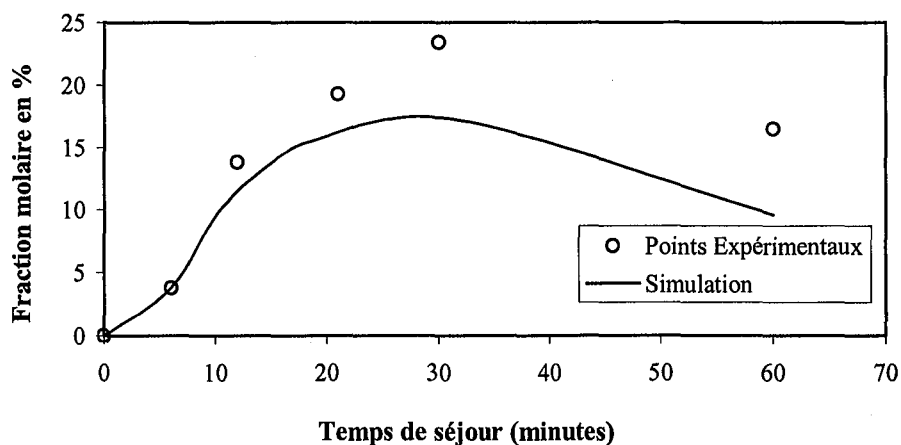


Figure 2.18 : Variation de la fraction molaire totale en alcènes au cours du temps lors de la pyrolyse du tétradécane (450°C, 35 bar)

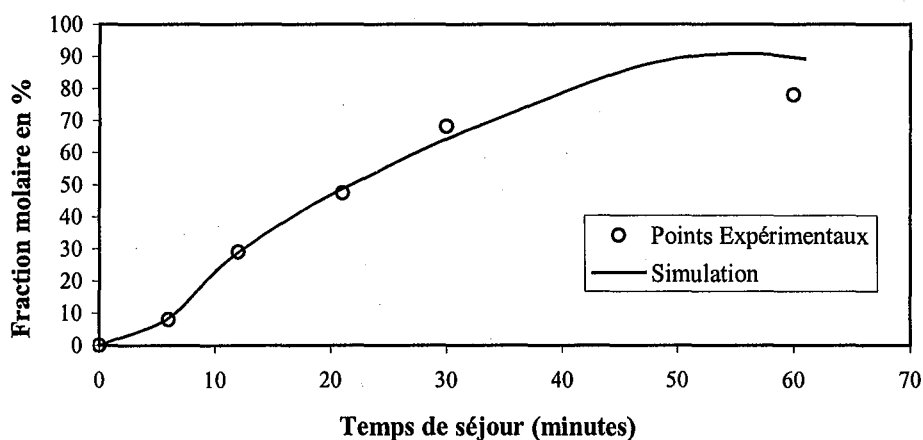


Figure 2.19 : Variation de la fraction molaire totale en alcanes et alcènes au cours du temps lors de la pyrolyse du tétradécane (450°C, 35 bar)

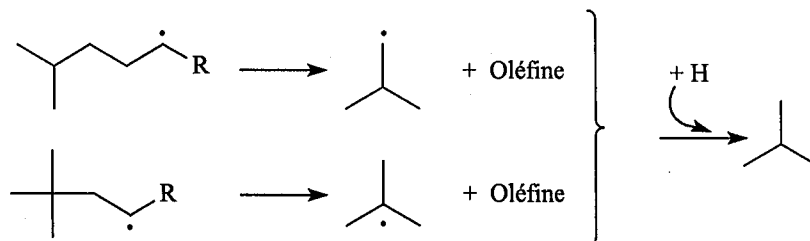
Il est intéressant de noter les points suivants :

- le modèle cinétique généré par EXGAS représente de façon satisfaisante les résultats expérimentaux et ce sans aucun ajustement,
- on retrouve bien le comportement particulier des alcènes : formation puis consommation,
- globalement, la somme alcanes plus alcènes est bien modélisée.

La Figure 2.20 représente la variation de la fraction molaire en iso-butane au cours du temps. La formation de ce composé est très intéressante puisque, à partir du tétradécane (alcane linéaire), il ne peut se former que de deux façons possibles :

- addition d'un radical méthyle sur du propène,
- décomposition d'un radical alkyle ramifié.

Seuls deux radicaux particuliers peuvent conduire à la formation (par décomposition par β -scission) de radicaux iso-butyle ou tertio-butyle :



Cette seconde voie sera négligeable comparée à la première car la probabilité d'avoir de tels radicaux est beaucoup plus faible que celle d'avoir un radical méthyle (petit radical β) et du propène (petit alcène).

Ceci est une justification des choix faits en ce qui concerne les additions prises en compte dans notre modèle cinétique (cf. 2.2.2.2.). La formation de l'iso-butane se fait par des processus secondaires compatibles avec l'allure autoaccélérée de la figure 2.20.

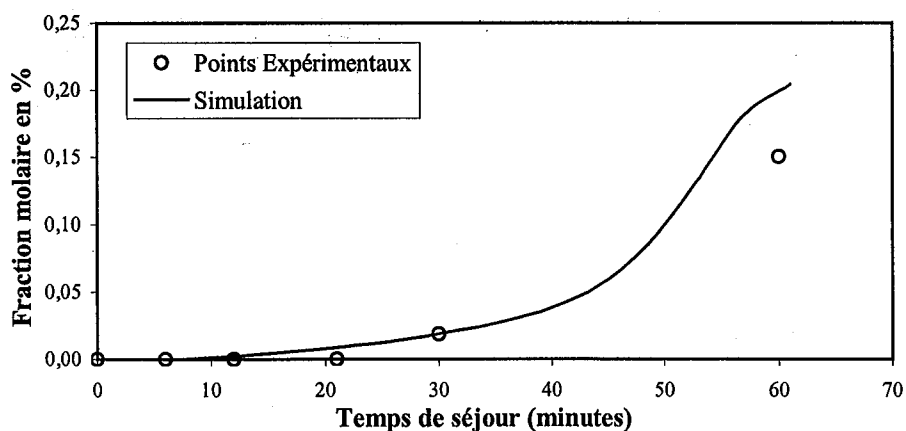


Figure 2.20 : Formation de l'iso-butane en fonction du temps lors de la pyrolyse du tétradécane (450°C, 35 bar)

Les figures 2.21 et 2.22 représentent, respectivement, les courbes de formation de la somme des molécules cycliques à 5 carbones (famille des cyclopentanes), et la somme des molécules cycliques à 6 carbones (famille des cyclohexanes).

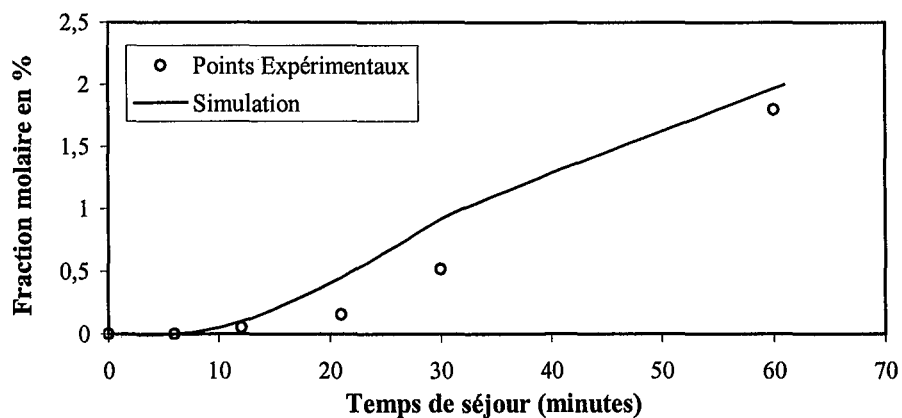


Figure 2.21 : Formation des cyclopentanes au cours du temps lors de la pyrolyse du tétradécane (450°C, 35 bar)

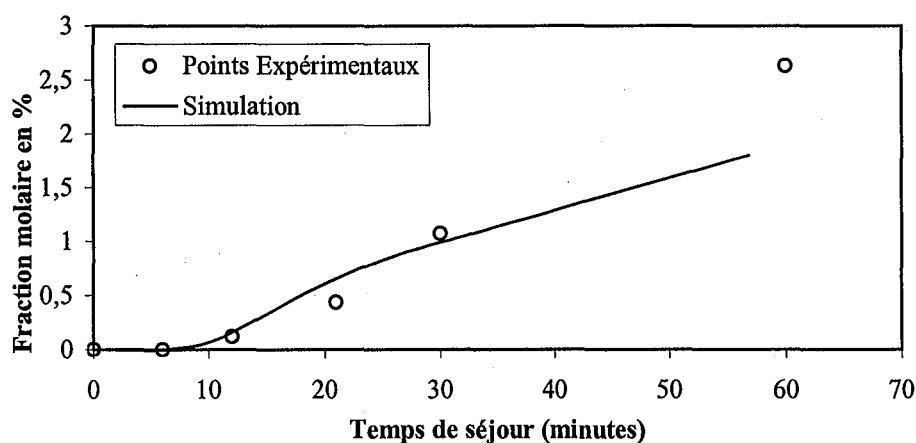


Figure 2.22 : Formation des cyclohexanes au cours du temps lors de la pyrolyse du tétradécane (450°C, 35 bar)

Globalement, on représente de façon satisfaisante la formation des composés cycliques non aromatiques. Pour des temps de séjour d'environ 60 minutes, l'accord est moins bon. Néanmoins, la conversion en tétradécane est alors de l'ordre de 90% (expérimentalement) et d'environ 100% (par simulation) ce qui signifie que le mécanisme écrit devrait être amélioré par introduction de nouveaux types de processus.

Enfin, les figures 2.23 et 2.24 représentent, respectivement, les courbes de formation des aromatiques et de l'hydrogène. Elles montrent un bon accord entre résultats expérimentaux et simulés.

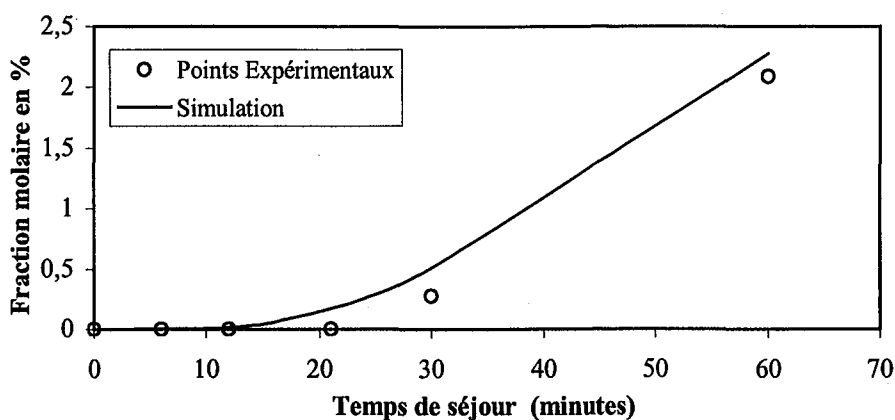


Figure 2.23 : Formation des aromatiques au cours du temps lors de la pyrolyse du tétradécane (450°C, 35 bar)

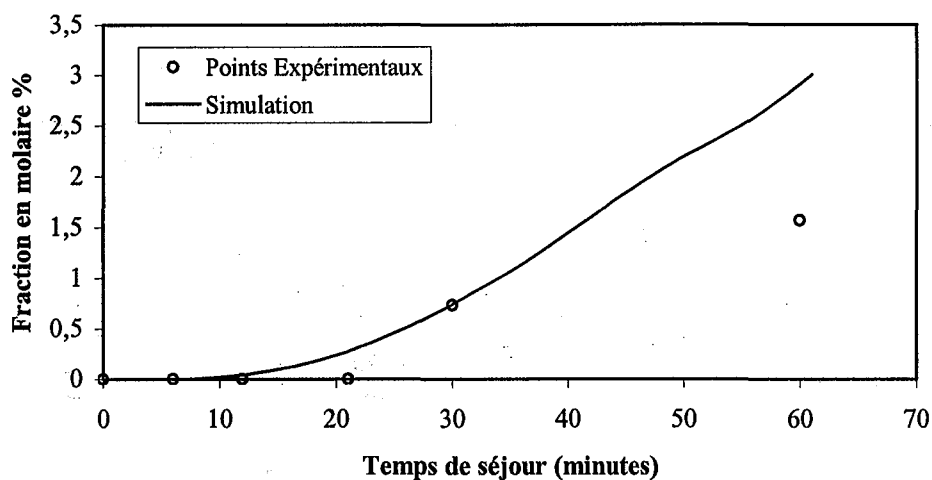


Figure 2.24 : Formation d'hydrogène au cours du temps lors de la pyrolyse du tétradécane (450°C, 35 bar)

2.5. Conclusion

Dans le paragraphe 2.1, nous avons abordé l'aspect chimique du craquage thermique des alcanes. Nous avons montré qu'aux basses températures, l'ordre initial global de la décomposition est de $\frac{1}{2}$, l'énergie d'activation de l'ordre de 70 kcal/mol, que les terminaisons sont en $\mu\mu$ et que la cinétique globale de pyrolyse est pilotée par les décompositions par β -scission.

Dans le paragraphe 2.2, nous avons montré comment générer de façon automatique des mécanismes radicalaires détaillés de pyrolyse d'alcanes. Le logiciel (EXGAS) génère un mécanisme comprenant les données thermodynamiques de chaque espèce moléculaire ou radicalaire, ainsi que les paramètres cinétiques de chaque réaction.

Dans le paragraphe 2.3, nous avons interprété la formation de composés cycliques à forte conversion. Un modèle chimique a été proposé.

Enfin, dans le paragraphe 2.4 nous avons validé les modèles sur deux cas concrets, la pyrolyse de l'hexane à moyenne conversion et la pyrolyse du tétradécane à très forte conversion.

Générer des mécanismes radicalaires peut vite devenir difficilement exploitable vu le nombre croissant de processus à écrire quand on passe d'un hexane (à 6 carbones) à un tétradécane (à 14 carbones). Des méthodes de réduction de mécanismes sont nécessaires si l'on veut pouvoir modéliser des pyrolyses de mélanges pouvant comporter plusieurs dizaines de réactifs.

C'est l'objet du chapitre 3.

Chapitre 3

*Méthodes de réduction de
mécanismes radicalaires
de pyrolyse d'alcane*

Nous avons vu au chapitre précédent comment générer de façon automatique des mécanismes radicalaires de pyrolyses d'alcane. Ce système, bien que très utile et très fiable, peut poser un véritable problème. Il s'agit du nombre de processus générés qui croît de façon exponentielle avec le nombre de carbones du ou des réactifs de départ. Un calcul très succinct de dénombrement de processus fournit les résultats suivants :

Pyrolyse de l'hexane (C_6H_{14}) : nombre de radicaux $\mu = 3$ nombre d'alcènes = 4

Décompositions :		4
Métathèses (primaires) :	$4 \cdot 3 =$	12
Additions :	$4 \cdot 2 \cdot 3 =$	24
Métathèses (secondaires) :	$24 \cdot 3 =$	72
Total :		112

Pyrolyse de l'hexadécane ($C_{16}H_{34}$) : nombre de radicaux $\mu = 8$ nombre d'alcènes = 14

Décompositions :		14
Métathèses (primaires) :	$14 \cdot 8 =$	112
Additions :	$14 \cdot 2 \cdot 8 =$	224
Métathèses (secondaires) :	$224 \cdot 8 =$	1792
Total :		2142

Le nombre de processus est environ multiplié par 20 quand on passe d'un alcane à 6 carbones à un autre à 16. Il est clair que le nombre de processus nécessaires pour modéliser la pyrolyse d'un alcane peut rapidement devenir un facteur limitant, en particulier dans l'étude des mélanges de composés. Le problème du nombre élevé de processus est commun à tout mécanisme radicalaire de pyrolyse ou de combustion. C'est pourquoi, un certain nombre de méthodes de réduction ont été développées ces dernières années (*Griffiths 1995, Tomlin et al. 1997*). Pour la plupart, elles font appel à des techniques mathématiques, ne sont applicables qu'à des domaines restreints et ne sont pas du tout adaptées à notre problème. Nous avons donc développé d'autres méthodes, basées sur des concepts chimiques et cinétiques.

Trois méthodes de réduction de mécanismes radicalaires ont donc été élaborées et appliquées à la pyrolyse d'alcane à « basse » température :

- Méthode de réduction de type I : le modèle stœchiométrique,
- Méthode de réduction de type II : le lumping d'espèces,
- Méthode de réduction de type III : le modèle générique.

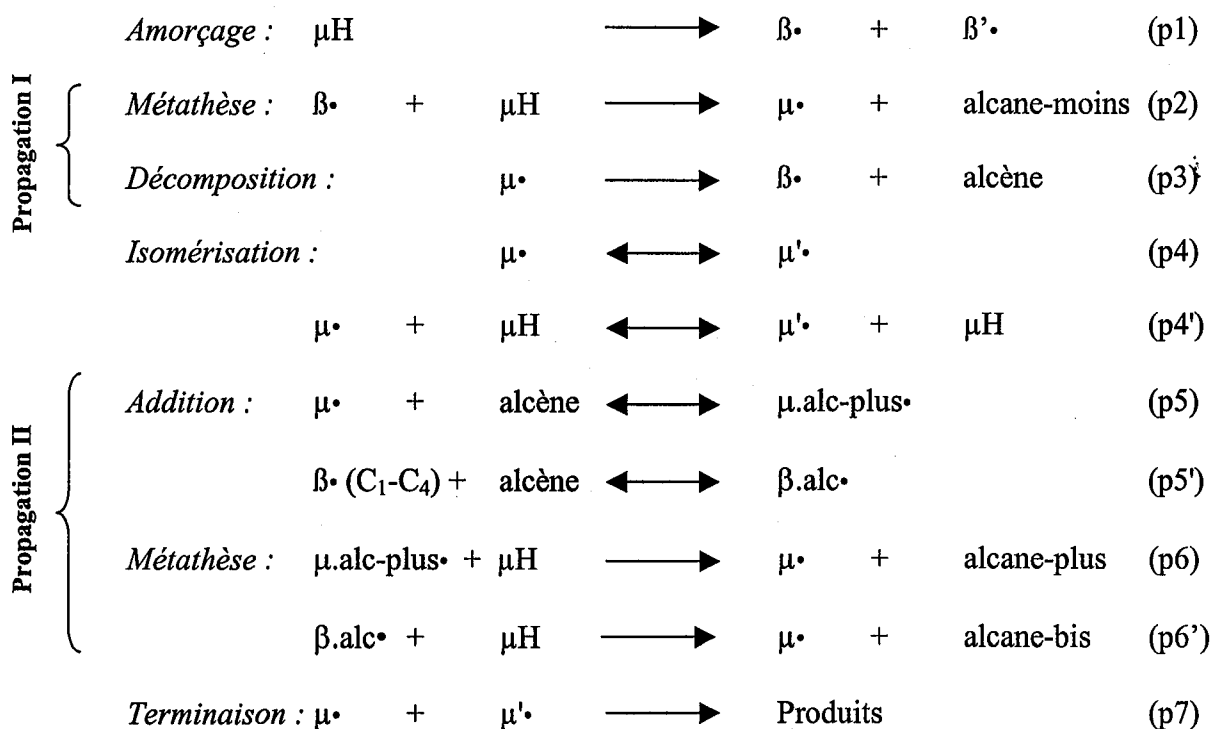
La description de ces trois méthodes est détaillée dans le présent chapitre.

Comme nous le verrons, ces méthodes nécessitent la connaissance *a priori* de la distribution des radicaux $\mu\cdot$ (§ 3.1.). Les trois méthodes de réduction seront d'abord expliquées (§ 3.2. : le modèle stœchiométrique, § 3.3. : le « lumping » d'espèces, § 3.4. : le modèle générique), puis validées (§ 3.5.). Afin de rendre la lecture de ce chapitre le plus facile possible, nous avons choisi de présenter les trois méthodes de réduction sur un exemple : la pyrolyse de l'hexane dont le mécanisme détaillé se trouve en Annexe 2.3. Les relations à utiliser dans le cas général sont également incorporées dans ce chapitre, mais le lecteur en trouvera l'explication précise en Annexes. De plus, tous les processus écrits, ainsi que les numéros et les paramètres cinétiques correspondants, font entièrement référence à ceux de l'Annexe 2.3 ; seule la notation des espèces est modifiée afin de rendre la lecture des processus plus aisée.

Enfin, nous rappelons que dans les conditions géologiques (basse température et haute pression) les hypothèses suivantes sont respectées :

- Chaîne longue (cinétique contrôlée par les propagations)
- AEQS valable
- Terminaison en $\mu\mu$ (cinétique contrôlée par les décompositions, processus limitants)
- Ordre $\frac{1}{2}$

La pyrolyse d'un alcane μH (alcane linéaire ou ramifié) peut être schématisée par les processus génériques suivants (figure (3.1), cf. chapitre 2.).

Figure 3.1 : Schéma cinétique de pyrolyse d'un alcane μH

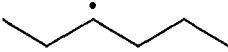
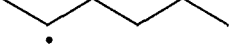
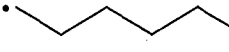
3.1. Distribution et concentration totale des radicaux $\mu\cdot$

Les différentes méthodes de réduction proposées nécessitent de connaître la distribution et/ou la concentration totale en radicaux $\mu\cdot$. Celle-ci peut être obtenue par simulation à partir du mécanisme détaillé, mais nous montrerons qu'il est également possible de calculer *a priori* cette distribution.

3.1.1. Distribution des radicaux $\mu\cdot$

Une analyse de vitesse sur le mécanisme de l'Annexe 2.3 montre que la cinétique des processus d'isomérisation est, à 300°C, environ 1000 fois plus rapide que celle des processus de propagation (Annexe 3.1). Ces réactions d'isomérisation vont donc imposer la distribution des radicaux $\mu\cdot$; ceci sera d'autant plus vrai que la température sera basse.

Deux types d'isomérisation sont pris en compte (figure 3.2) : des isomérisations monomoléculaires (réactions 23 et 24), et des isomérisations bimoléculaires (réactions 25 à 30).

	3-C ₆ H ₁₃ •		2-C ₆ H ₁₃ •		1-C ₆ H ₁₃ •		A ^a	E ^b
								
23	2-C ₆ H ₁₃ •	=	1-C ₆ H ₁₃ •				1,6E+10	16000
24	3-C ₆ H ₁₃ •	=	1-C ₆ H ₁₃ •				1,0E+11	23000
25	3-C ₆ H ₁₃ •	+	C ₆ H ₁₄	→	C ₆ H ₁₄	+	2-C ₆ H ₁₃ •	4,0E+11 12200
26	3-C ₆ H ₁₃ •	+	C ₆ H ₁₄	→	C ₆ H ₁₄	+	1-C ₆ H ₁₃ •	6,0E+11 14500
27	2-C ₆ H ₁₃ •	+	C ₆ H ₁₄	→	C ₆ H ₁₄	+	3-C ₆ H ₁₃ •	4,0E+11 12200
28	2-C ₆ H ₁₃ •	+	C ₆ H ₁₄	→	C ₆ H ₁₄	+	1-C ₆ H ₁₃ •	6,0E+11 14500
29	1-C ₆ H ₁₃ •	+	C ₆ H ₁₄	→	C ₆ H ₁₄	+	3-C ₆ H ₁₃ •	4,0E+11 11200
30	1-C ₆ H ₁₃ •	+	C ₆ H ₁₄	→	C ₆ H ₁₄	+	2-C ₆ H ₁₃ •	4,0E+11 11200

^aA : facteur pré-exponentiel (cm³,mol,s) ^bE : énergie d'activation (cal/mol)

Figure 3.2 : Réactions d'isomérisation du modèle cinétique de la pyrolyse de l'hexane

Le calcul de la distribution des radicaux $\mu\cdot$ peut être mis en œuvre de différentes façons. La première consiste à faire une simulation sur le mécanisme complet, de relever les valeurs des concentrations des radicaux μ , et d'en déduire la distribution (colonne « Simul » dans le tableau 3.1). Le deuxième moyen consiste à ne considérer que les processus d'isomérisation, et de refaire une simulation sur ce pseudo mécanisme (colonne « Cinét » du tableau 3.1). Enfin, la troisième méthode consiste à calculer la distribution que donneraient les équilibres thermodynamiques ($1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \leftrightarrow 2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot$, $2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \leftrightarrow 3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot$, $3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \leftrightarrow 1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot$, colonne « Thermo » du tableau 3.1). On trouvera en Annexe 3.2, l'explication du calcul de la distribution des radicaux $\mu\cdot$ selon les trois méthodes ci-dessus. Le tableau 3.1 regroupe l'ensemble des résultats à différentes températures et pour une conversion d'hexane d'environ 20 % molaire.

Tableau 3.1 : Calcul de la distribution des radicaux $\mu\cdot$ par différentes méthodes

Température		357°C			200°C			100°C		
		Thermo (%)	Cinét (%)	Simul (%)	Thermo (%)	Cinét (%)	Simul (%)	Thermo (%)	Cinét (%)	Simul (%)
Types d'isomérisation	1-C ₆ H ₁₃ •	16,2	16,0	16,1	12,3	12,2	12,2	9,1	9,0	9,0
	2-C ₆ H ₁₃ •	42,8	43,0	42,7	44,6	45,1	45,0	47,0	47,0	47,1
	3-C ₆ H ₁₃ •	41,0	41,0	41,2	43,1	42,7	42,8	43,9	44,7	43,9
bimoléculaires	1-C ₆ H ₁₃ •	16,2	6,0	6,0	12,3	2,2	2,2	9,1	0,8	0,8
	2-C ₆ H ₁₃ •	42,8	47,0	47,0	44,6	48,9	48,9	47,0	49,6	49,6
	3-C ₆ H ₁₃ •	41,0	47,0	47,0	43,1	48,9	48,9	43,9	49,6	49,6
monomoléculaires et bimoléculaires	1-C ₆ H ₁₃ •	16,2	14,0	13,7	12,3	9,2	8,1	9,1	6,5	6,1
	2-C ₆ H ₁₃ •	42,8	40,0	39,1	44,6	37,7	38,7	47,0	36,6	36,7
	3-C ₆ H ₁₃ •	41,0	46,0	47,2	43,1	53,1	53,2	43,9	56,9	57,2

On constate que la distribution interne des radicaux $\mu\cdot$ dépend de la température et du type d'isomérisation considéré. On notera qu'aucun des deux types d'isomérisation monomoléculaires ou bimoléculaires n'est négligeable, ils seront donc tout deux pris en

compte. Les valeurs de la colonne « Thermo » montrent que les radicaux $\mu\cdot$ ne sont pas à l'équilibre thermodynamique. La colonne « cinét » indique, en revanche, clairement que la distribution des radicaux $\mu\cdot$ est imposée par la cinétique des isomérisations. A l'aide d'une simulation portant uniquement sur les processus d'isomérisation, il est donc possible de calculer la distribution *a priori* des radicaux $\mu\cdot$ (cf. Annexe 3.2).

Remarque : les courbes ci-dessous (figure 3.3) montrent la distribution des radicaux $\mu\cdot$ en fonction de la conversion d'hexane. Jusqu'à des valeurs élevées (environ 70% de conversion) la distribution est relativement constante. Pour des conversions supérieures, elle tend vers les valeurs thermodynamiques.

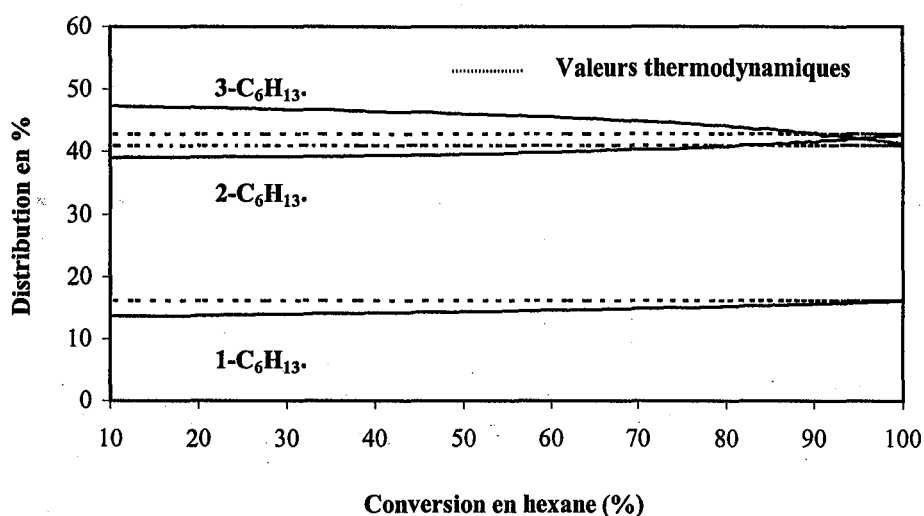


Figure 3.3 : Variation de la distribution des radicaux $\mu\cdot$ en fonction de la conversion en hexane à 357°C

Schématiquement on peut représenter ce phénomène de la façon suivante (figure 3.4).

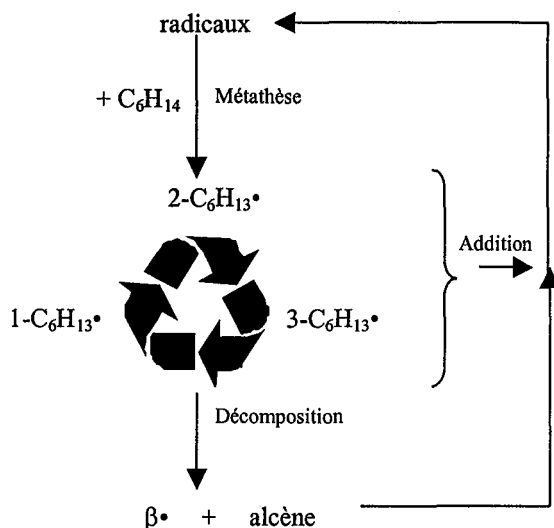


Figure 3.4 : Représentation schématique de l'importance des isomérisations sur la distribution des radicaux $\mu\cdot$

3.1.2. Calcul de la concentration totale en radicaux μ

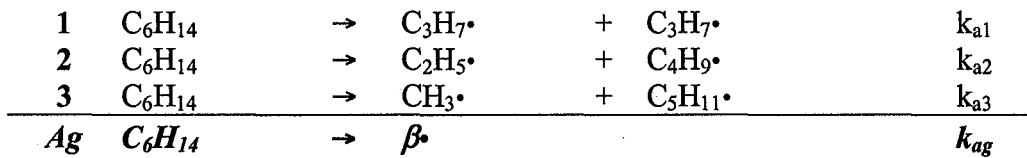
Rappelons que, compte tenu des hypothèses de départ (chaîne longue, AEQS, ...), la concentration totale en radicaux μ dépend uniquement de l'amorçage et de la terminaison. En effet, comme il ne peut y avoir accumulation de radicaux dans un mécanisme, la vitesse globale de formation des radicaux (par amorçage) est égale à la vitesse globale de consommation de ces mêmes radicaux (par terminaison, cf. § 2.1.4.1), soit :

AEQS globale : vitesse globale d'amorçage = vitesse globale de terminaison (éq. 3.1)

$$r_{ag} = r_{tg}$$

3.1.2.1. Calcul du flux total des amorçages (r_{ag})

Considérons tous les processus d'amorçage dans le cas de la pyrolyse de l'hexane :



Le flux total des amorçages est représenté par la vitesse du processus Ag, où $\beta\cdot$ est la somme des radicaux formés par amorçage :

$$[\beta\cdot] = [CH_3\cdot] + [C_2H_5\cdot] + [C_3H_7\cdot] + [C_4H_9\cdot] + [C_5H_{11}\cdot]$$

Pour que le processus Ag soit équivalent aux processus 1, 2 et 3, il faut que la vitesse de Ag soit égale à la somme des vitesses de 1, 2 et 3 :

$$k_{ag} \cdot [C_6H_{14}] = k_{a1} \cdot [C_6H_{14}] + k_{a2} \cdot [C_6H_{14}] + k_{a3} \cdot [C_6H_{14}]$$

$$\Leftrightarrow k_{ag} \cdot [C_6H_{14}] = [C_6H_{14}] \cdot (k_{a1} + k_{a2} + k_{a3})$$

On a ainsi :

$$\text{Flux global des amorçages : } r_{ag} = k_{ag} \cdot [C_6H_{14}] \quad (\text{éq. 3.2})$$

$$\text{Constante d'amorçage globale : } k_{ag} = k_{a1} + k_{a2} + k_{a3} \quad (\text{éq. 3.3})$$

Généralisation

Dans le cas général de la pyrolyse d'un alcane μH quelconque (linéaire ou ramifié), on peut ainsi écrire :

$$\text{Flux global des amorçages : } r_{ag} = k_{ag} \cdot [\mu H] \quad (\text{éq. 3.4})$$

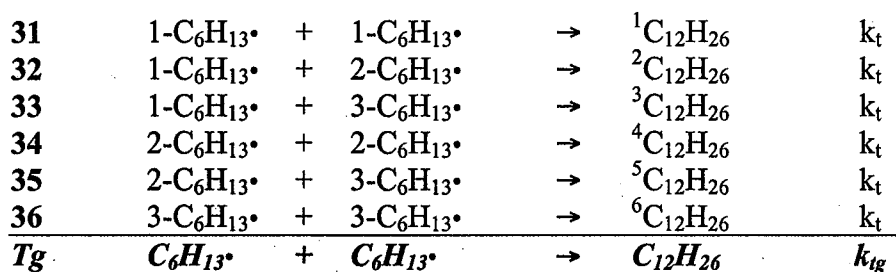
$$\text{Constante d'amorçage globale : } k_{ag} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de coupures C-C différentes}} k_{ai} \quad (\text{éq. 3.5})$$

k_{ai} = constante d'amorçage du processus d'amorçage (i).

Pour le détail du calcul on se référera à l'Annexe 3.3.

3.1.2.2. Calcul du flux total des terminaisons (r_{tg})

Considérons tous les processus importants de terminaison pour la pyrolyse de l'hexane :



Le flux total des terminaisons est représenté par le processus Tg où :

$$[\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] = [1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] + [2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] + [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]$$

$$[\text{C}_{12}\text{H}_{26}] = [{}^1\text{C}_{12}\text{H}_{26}] + [{}^2\text{C}_{12}\text{H}_{26}] + [{}^3\text{C}_{12}\text{H}_{26}] + [{}^4\text{C}_{12}\text{H}_{26}] + [{}^5\text{C}_{12}\text{H}_{26}] + [{}^6\text{C}_{12}\text{H}_{26}]$$

Pour que le processus Tg soit équivalent aux processus 31 à 36, il faut que sa vitesse soit égale à la somme des vitesses de ces processus⁵ :

$$k_{tg} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot]^2 = k_t \cdot [1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]^2 + k_t \cdot [1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] \cdot [2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] + k_t \cdot [1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] \cdot [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] + k_t \cdot [2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]^2 + k_t \cdot [2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] \cdot [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] + k_t \cdot [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]^2$$

On peut définir la distribution des radicaux $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot$ de la façon suivante :

$$[1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \text{ \%}] = \frac{[1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]}{[\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot]} \quad [2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \text{ \%}] = \frac{[2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]}{[\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot]} \quad [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \text{ \%}] = \frac{[3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]}{[\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot]}$$

D'où :

⁵ Les constantes de vitesses de terminaison étant toutes du même ordre de grandeur, surtout dans le cas de radicaux isomères, nous avons adopté une valeur k_t commune à toutes les terminaisons entre les radicaux $\mu\cdot$.

$$k_{tg} \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2 = k_t \cdot ([1-C_6H_{13}\cdot\%]^2 \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2 + [1-C_6H_{13}\cdot\%] \cdot [2-C_6H_{13}\cdot\%] \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2 + [1-C_6H_{13}\cdot\%] \cdot [3-C_6H_{13}\cdot\%] \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2 + [2-C_6H_{13}\cdot\%]^2 \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2 + [2-C_6H_{13}\cdot\%] \cdot [3-C_6H_{13}\cdot\%] \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2 + [3-C_6H_{13}\cdot\%]^2 \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2)$$

$$k_{tg} \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2 = k_t \cdot ([1-C_6H_{13}\cdot\%]^2 + [1-C_6H_{13}\cdot\%] \cdot [2-C_6H_{13}\cdot\%] + [1-C_6H_{13}\cdot\%] \cdot [3-C_6H_{13}\cdot\%] + [2-C_6H_{13}\cdot\%]^2 + [2-C_6H_{13}\cdot\%] \cdot [3-C_6H_{13}\cdot\%] + [3-C_6H_{13}\cdot\%]^2) \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2$$

On a ainsi :

$$\text{Flux global des terminaisons : } r_t = k_{tg} \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2 \quad (\text{éq. 3.6})$$

$$\text{Constante de terminaison globale : } k_{tg} = k_t \cdot \sum_{1 \leq i, j \leq 3} [i-C_6H_{13}\cdot\%] \cdot [j-C_6H_{13}\cdot\%] \quad (\text{éq. 3.7})$$

Généralisation

Dans le cas général de la pyrolyse d'un alcane μH quelconque (linéaire ou ramifié), nous avons :

$$\text{Concentration totale des radicaux } \mu : [\mu\cdot] = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} [\mu\cdot_i] \quad (\text{éq. 3.8})$$

$$\text{Flux global des terminaisons : } r_t = k_{tg} \cdot [\mu\cdot]^2 \quad (\text{éq. 3.9})$$

$$\text{Constante de terminaison globale : } k_{tg} = k_t \cdot \sum_{1 \leq i, j \leq \text{nombre de radicaux } \mu} [\mu\cdot_i\%] \cdot [\mu\cdot_j\%] \quad (\text{éq. 3.10})$$

Pour le détail des calculs on se référera à l'Annexe 3.3.

3.1.2.3. Calcul de la concentration totale en radicaux μ

D'après la relation (3.1), on a :

vitesse globale d'amorçage = vitesse globale de terminaison

De la combinaison des relations (3.2) et (3.6) il résulte :

$$k_{ag} \cdot [C_6H_{14}] = k_{tg} \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2$$

D'où :

$$[C_6H_{13}\cdot] = \sqrt{\frac{k_{ag}}{k_{tg}}} \cdot [C_6H_{14}]^{1/2} \quad (\text{éq. 3.11})$$

Généralisation

A l'aide des relations (3.1), (3.4), (3.5), (3.9) et (3.10), on peut écrire que la concentration totale en radicaux $\mu\cdot$ issus de l'alcane μH dépend de la concentration en alcane et des constantes globales d'amorçage et de terminaison selon la relation suivante (cf. Annexe 3.3 pour le détail) :

$$[\mu\cdot] = \sqrt{\frac{k_{ag}}{k_{tg}}} \cdot [\mu\text{H}]^{1/2} \quad (\text{éq. 3.12})$$

3.2. Réduction de type I : le modèle stœchiométrique

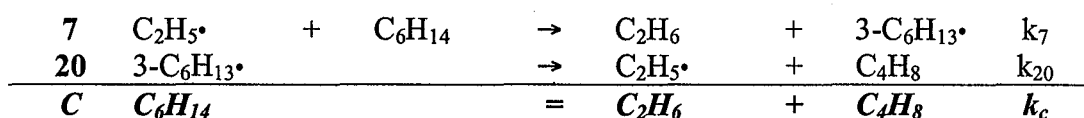
Initialement, ce concept de réduction a été proposé par *Dominé et al. (1998)*. Adaptée et améliorée de façon conséquente, cette méthode peut, désormais, être appliquée à des cas complexes.

Le principe de la méthode consiste en l'écriture de réactions moléculaires stœchiométriques reflétant le mécanisme radicalaire primaire (réactions de craquage), ou le mécanisme secondaire partiel (réactions d'alkylation). La présentation de la méthode sous forme généralisée se trouve en Annexe 3.4.

3.2.1. Ecriture des réactions de craquage

3.2.1.1. Exemple

On s'intéresse à une boucle de propagation du mécanisme primaire (propagation I de la figure 3.1). Considérons par exemple la boucle suivante :



En sommant les processus (7) et (20), on obtient la réaction moléculaire (C). Dans les conditions choisies (basse température, haute pression), le processus de décomposition des radicaux μ est limitant (cf. chapitre 2.). C'est donc le processus (20) qui impose la vitesse globale de la boucle.

La vitesse du processus (C) est donc égale à :

$$r_c = k_{20} \cdot [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] \quad \text{or} \quad [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \text{ \%}] = \frac{[3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]}{[\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot]}$$

Donc, compte tenu de (3.11) :

$$r_c = k_c \cdot [C_6H_{14}]^{1/2} \quad (\text{éq. 3.13})$$

avec

$$k_c = [3-C_6H_{13}\cdot \%] \cdot k_{20} \cdot \sqrt{\frac{k_{ag}}{k_{tg}}} \quad (\text{éq. 3.14})$$

On remarque l'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à l'alcane.

Comme on sait calculer *a priori* les valeurs de k_{ag} , k_{tg} et la distribution des radicaux $\mu\cdot$, il est donc facile d'en déduire la valeur de k_c .

3.2.1.2. Généralisation

Dans le cas général, la vitesse de craquage (impliquant le radical $\mu_i\cdot$), s'exprime ainsi :

$$r_c = k_c \cdot [\mu H]^{1/2} \quad (\text{éq. 3.15})$$

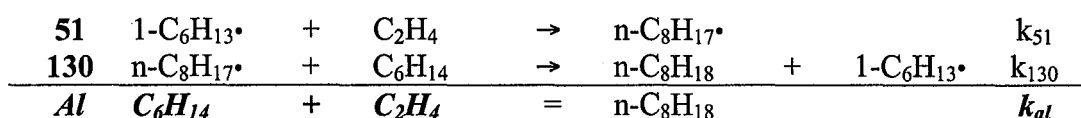
avec

$$k_c = [\mu_i\cdot \%] \cdot k_{décomposition} \cdot \sqrt{\frac{k_{ag}}{k_{tg}}} \quad (\text{éq. 3.16})$$

3.2.2. Ecriture des réactions d'alkylation

3.2.2.1. Exemple

Intéressons nous à une boucle de propagation du mécanisme secondaire partiel (propagation II de la figure 3.1), et prenons par exemple la boucle suivante :



En sommant les processus (51) et (130), on obtient la réaction moléculaire (Al). Dans les conditions expérimentales rencontrées, les radicaux $\mu\cdot$ sont majoritaires (de l'ordre de 10^{-11} mol/l pour les radicaux $\mu\cdot$ et de l'ordre de 10^{-16} mol/l pour les radicaux $n-C_8H_{17}\cdot$ à $357^\circ C$). Les processus qui les consomment sont ainsi limitants. Le processus 51 impose donc sa vitesse à la boucle de propagation et donc au processus (Al). La vitesse de la réaction (Al) est :

$$r_{al} = k_{51} \cdot [1-C_6H_{13}\cdot] \cdot [C_2H_4] \quad \text{or} \quad [1-C_6H_{13}\cdot \%] = \frac{[1-C_6H_{13}\cdot]}{[C_6H_{13}\cdot]}$$

Donc, compte tenu de (3.11) :

$$r_{al} = k_{al} \cdot [\mu H]^{1/2} \cdot [C_2H_4] \quad (\text{éq. 3.17})$$

avec
$$k_{al} = [1 - C_6H_{13} \cdot \%] \cdot k_{51} \cdot \sqrt{\frac{k_{ag}}{k_{tg}}} \quad (\text{éq. 3.18})$$

On remarque l'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à l'alcane et 1 par rapport à l'alcène.

3.2.2.2. Généralisation

Dans le cas général, la vitesse d'alkylation (impliquant le radical μ_i), s'exprime ainsi :

$$r_{al} = k_{al} \cdot [\mu H]^{1/2} \cdot [\text{alcène}] \quad (\text{éq. 3.19})$$

avec
$$k_{al} = [\mu_i \%] \cdot k_{addition} \cdot \sqrt{\frac{k_{ag}}{k_{tg}}} \quad (\text{éq. 3.20})$$

3.2.3. Conclusion

Pratiquement, pour écrire le modèle stœchiométrique de pyrolyse d'un alcane μH on opère de la façon suivante :

- on calcule la distribution des radicaux μ_i d'après les processus d'isomérisation de ces mêmes radicaux (cf. § 3.1.),
- on calcule k_{ag} selon la relation (3.5),
- on calcule k_{tg} selon la relation (3.10),
- on écrit tous les processus de craquage correspondant aux boucles de propagation de type I (figure 3.1) et impliquant les radicaux μ_i , puis on calcule les constantes cinétiques correspondantes d'après la relation (3.16),
- on écrit tous les processus d'alkylation correspondant aux boucles de propagation de type II (figure 3.1) et impliquant les radicaux μ_i , puis on calcule les constantes cinétiques correspondantes d'après la relation (3.20).

3.3. Réduction de type II : le « lumping » d'espèces

Cette méthode, développée par *Ranzi et al. (1995)*, n'était, à l'origine, applicable que dans le cas de l'oxydation d'alcanes linéaires. Elle a été modifiée, développée puis informatisée par *Bounaceur et al. (1996)* afin de traiter le cas d'alcanes quelconques. Une méthodologie identique va être appliquée aux cas de pyrolyses d'alcanes linéaires ou ramifiés.

Le principe du « lumping » réside en des regroupements d'espèces isomères de fonction : regroupement de radicaux ou de molécules. Un seul type de « lumping » va être détaillé, celui correspondant aux radicaux $\mu\cdot$. Le soin sera laissé au lecteur d'adapter les relations décrites ci-dessous aux différents cas possibles.

L'explication de la méthode sous forme généralisée est donnée en Annexe 3.5.

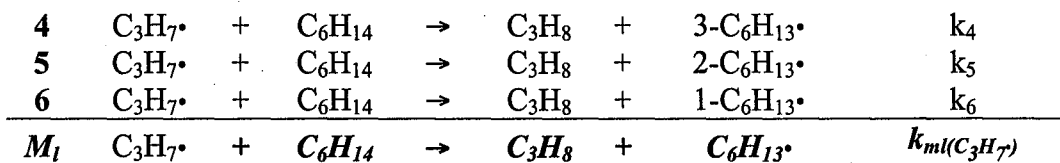
On regroupe les radicaux $\mu\cdot$ en une seule espèce, comme vu précédemment, dans le cas de l'hexane : $[C_6H_{13}\cdot] = [1-C_6H_{13}\cdot] + [2-C_6H_{13}\cdot] + [3-C_6H_{13}\cdot]$

La réduction (en terme de nombre de processus) va porter sur tous les processus impliquant des radicaux $\mu\cdot$: les métathèses, les décompositions par β -scission, les additions et les terminaisons.

3.3.1. Processus de métathèse

3.3.1.1. Exemple

Considérons les métathèses du radical $C_3H_7\cdot$ sur l'hexane :



Pour que le processus (M_1) soit équivalent aux processus (4), (5) et (6), il faut que sa vitesse soit égale à la somme des vitesses des processus (4) à (6) :

$$k_{ml(C_3H_7\cdot)} \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_3H_7\cdot] = k_4 \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_3H_7\cdot] + k_5 \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_3H_7\cdot] + k_6 \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_3H_7\cdot]$$

$$k_{ml(C_3H_7\cdot)} \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_3H_7\cdot] = (k_4 + k_5 + k_6) \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_3H_7\cdot]$$

On a ainsi :

$$\text{Flux des métathèses par le radical } C_3H_7\cdot : r_{ml} = k_{ml(C_3H_7\cdot)} \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_3H_7\cdot] \quad (\text{éq. 3.21})$$

$$\text{Constante cinétique de métathèse : } k_{ml(C_3H_7\cdot)} = k_4 + k_5 + k_6 \quad (\text{éq. 3.22})$$

3.3.1.2. Généralisation

Dans le cas général de réactions de métathèse d'un radical R_j ($1 \leq j \leq \text{nombre de radicaux}$, radicaux pouvant être des radicaux $\beta\cdot$, $\mu\cdot$ alc-plus \cdot ou β alc \cdot) sur un alcane μH on a :

Constante cinétique du processus de métathèse « lumpé » impliquant le radical R_j :

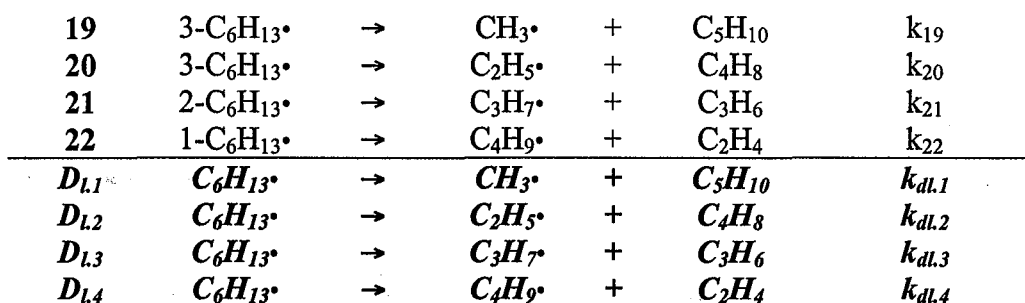
$$k_{ml}(R_j) = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} k_{\text{métathèse}(R_j)}^i \quad (\text{éq. 3.23})$$

avec $k_{\text{métathèse}(R_j)}^i$ la constante cinétique de métathèse à partir du radical R_j et formant le radical μ_i .

3.3.2. Processus de décomposition par β -scission

3.3.2.1. Exemple

Considérons les processus suivants de décomposition des radicaux μ de l'hexane :



Dans le cas de « lumping » de radicaux μ , le gain en terme de réduction du nombre des processus de décomposition est nul puisqu'on a le même nombre de réactions « lumpées » ou non. Néanmoins cette opération est nécessaire afin d'avoir un mécanisme cohérent.

Prenons par exemple le processus ($D_{l,1}$); pour qu'il soit équivalent au processus (19) il faut que ces deux processus aient la même vitesse, soit :

$$k_{dl,1} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] = k_{19} \cdot [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] \quad \text{or} \quad [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \%] = \frac{[3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]}{[\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot]}$$

$$\text{donc : } k_{dl,1} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] = k_{19} \cdot [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \%] \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot]$$

La constante cinétique du processus « lumpé » $D_{l,1}$ s'écrit donc :

$$k_{dl,1} = k_{19} \cdot [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \%] \quad (\text{éq. 3.24})$$

En opérant de façon identique sur les autres processus $D_{l,2}$, $D_{l,3}$ et $D_{l,4}$, nous obtenons les résultats suivants :

$$\text{Constante cinétique du processus « lumpé » } D_{l,2} : \quad k_{dl,2} = k_{20} \cdot [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \%] \quad (\text{éq. 3.25})$$

$$\text{Constante cinétique du processus « lumpé » } D_{l,3} : \quad k_{dl,3} = k_{21} \cdot [2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot \%] \quad (\text{éq. 3.26})$$

Constante cinétique du processus « lumpé » $D_{1,4}$: $k_{dl,4} = k_{22} \cdot [1-C_6H_{13}^\bullet \text{ \%}]$ (éq. 3.27)

Comme nous savons calculer *a priori* la distribution des radicaux μ^\bullet (cf. § 3.1.), il est facile d'en déduire les valeurs de $k_{dl,1}$ à $k_{dl,4}$.

3.3.2.2. Généralisation

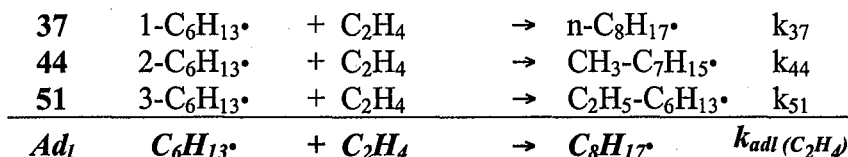
Dans le cas général il existe autant de processus de décomposition « lumpés » que de processus non « lumpés » impliquant des radicaux μ_i et la constante cinétique du processus de décomposition « lumpé » impliquant le radical μ_i s'écrit

$$k_{dl(\mu_i)} = [\mu_i \text{ \%}] \cdot k_{\text{décomposition}(\mu_i)} \quad (\text{éq. 3.28})$$

3.3.3. Processus d'addition

3.3.3.1. Exemple

Considérons, par exemple, les processus d'addition des radicaux μ^\bullet sur un alcène (comme l'éthylène) :



Dans cet exemple, il a été décidé de regrouper tous les radicaux de formule brute $C_8H_{17}^\bullet$ en une seule classe, ce qui permet de réduire d'autant le mécanisme.

Pour que le processus (Adl) soit équivalent aux processus (37), (44) et (51), il faut que la vitesse de (Adl) soit égale à la somme des vitesses des trois réactions :

$$k_{adl(C_2H_4)} \cdot [C_6H_{13}^\bullet] \cdot [C_2H_4] = k_{37} \cdot [1-C_6H_{13}^\bullet] \cdot [C_2H_4] + k_{44} \cdot [2-C_6H_{13}^\bullet] \cdot [C_2H_4] + k_{51} \cdot [3-C_6H_{13}^\bullet] \cdot [C_2H_4]$$

$$k_{adl(C_2H_4)} \cdot [C_6H_{13}^\bullet] \cdot [C_2H_4] = (k_{37} \cdot [1-C_6H_{13}^\bullet \text{ \%}] + k_{44} \cdot [2-C_6H_{13}^\bullet \text{ \%}] + k_{51} \cdot [3-C_6H_{13}^\bullet \text{ \%}]) \cdot [C_6H_{13}^\bullet] \cdot [C_2H_4]$$

La constante cinétique de la réaction d'addition « lumpée » est égale à :

$$k_{adl(C_2H_4)} = k_{37} \cdot [1-C_6H_{13}^\bullet \text{ \%}] + k_{44} \cdot [2-C_6H_{13}^\bullet \text{ \%}] + k_{51} \cdot [3-C_6H_{13}^\bullet \text{ \%}] \quad (\text{éq. 3.29})$$

La distribution des radicaux $\mu\cdot$ étant calculable *a priori* (cf. § 3.1.), il est facile d'en déduire la valeur de $k_{\text{adl}}(\text{C}_2\text{H}_4)$.

3.3.3.2. Généralisation

Dans le cas général de l'addition de radicaux $\mu\cdot$ sur un alcène, la constante cinétique est évaluée de la façon suivante :

$$k_{\text{adl}}(\text{alcène}) = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} [\mu_i \text{ \%}] \cdot k_{\text{addition}}^i(\text{alcène}) \quad (\text{éq. 3.30})$$

avec $k_{\text{addition}}^i(\text{alcène})$ la constante d'addition d'un radical μ_i sur un alcène.

3.3.4. Processus de terminaison

Ce cas a déjà été traité dans le paragraphe (3.1.1.2.), puisque calculer le flux global des terminaisons revient (dans nos conditions) à calculer le flux des terminaisons en $\mu\mu$. La relation générale (3.10) peut donc être appliquée :

$$k_{\text{tg}} = k_{\text{t}} \cdot \sum_{1 \leq i, j \leq \text{nombre de radicaux } \mu} [\mu_i \text{ \%}] \cdot [\mu_j \text{ \%}] \quad (\text{éq. 3.10})$$

3.3.5. Conclusion

Le « lumping » d'espèces est un moyen de réduire de façon notable un mécanisme radicalaire détaillé tout en conservant un maximum d'information chimique. Le « lumping » de radicaux $\mu\cdot$ vient d'être explicité mais rien n'empêche de « lumper » d'autres espèces comme des radicaux $\beta\cdot$ ou des molécules produits, et ce partiellement ou en totalité. Regrouper les radicaux $\beta\cdot$ ou les produits en une seule espèce revient à un type particulier de réduction, le modèle générique, objet du paragraphe suivant.

3.4. Réduction de type III : le modèle générique

Le modèle générique consiste en un regroupement des réactions par classes. En fait c'est un « lumping » à la fois de radicaux $\mu\cdot$, $\beta\cdot$, $\mu\cdot\text{alc-plus}$, $\beta\cdot\text{alc}$ et de molécules alcane-moins, alcane-plus, alcane.bis et alcène. Tous les types de processus sont concernés. Le principe de base consiste à écrire que tous les processus d'une même classe possèdent la même constante

cinétique. L'explication détaillée concernant la généralisation de la méthode est donnée en Annexe 3.6.

3.4.1. Ecriture des processus d'amorçage

Ce cas a déjà été traité dans le paragraphe (3.1.1.1.), puisque calculer le flux global des amorçages revient à calculer le flux du processus suivant :



Les relations générales (3.4) et (3.5) peuvent donc être appliquées :

$$\text{Flux global des amorçages :} \quad r_{ag} = k_{ag} \cdot [\mu H] \quad (\text{éq. 3.4})$$

$$\text{Constante d'amorçage globale :} \quad k_{ag} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de coupures C-C différentes}} k_{ai} \quad (\text{éq. 3.5})$$

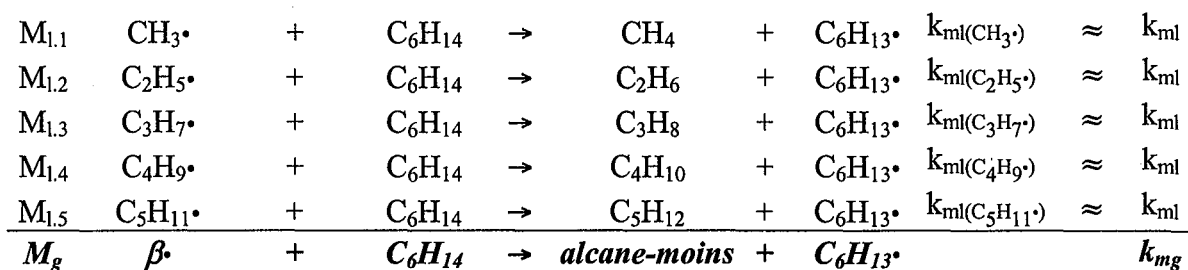
k_{ai} = constante cinétique d'amorçage du processus i ($1 \leq i \leq \text{nombre de coupures C-C différentes}$).

$$[\beta \cdot] = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \beta} [\beta \cdot_i]$$

3.4.2. Ecriture des processus de métathèse

3.4.2.1. Exemple

En regroupant les radicaux $\mu \cdot$ (cf. § 3.3.) on peut écrire les processus de métathèse « lumpés » suivants ($M_{1,1}$ à $M_{1,5}$) :



Si l'on regroupe les espèces de même nature dans une seule classe, on obtient le processus générique M_g où « alcane-moins » représente la somme de tous les alcanes primaires de taille inférieure à celle du réactif de départ et $\beta \cdot$ la somme de tous les radicaux $\beta \cdot_i$.

Les valeurs des constantes cinétiques de métathèse « lumpées » sont données par la relation

$$(3.23) : k_{ml(R_j)} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} k_{\text{métathèse } (R_j)}^i$$

Dans le cas de la pyrolyse d'un alcane linéaire (cas de notre exemple), on forme essentiellement des radicaux $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$ dont le centre radicalaire est sur un carbone secondaire. On peut donc choisir comme valeur moyenne des processus de métathèse ($k_{\text{métathèse moyenne}}$), la valeur du tableau (2.1) correspondant à $k(s,s)$:

$$k_{\text{métathèse moyenne}} = k(s,s) = k_{\text{métathèse } (R_j)}^i$$

On forme trois radicaux $\mu\cdot$ par métathèse ce qui fait que la relation (3.23) devient :

$$k_{ml(R_j)} = 3 \cdot k_{\text{métathèse moyenne}} = k_{ml} \quad (\text{quel que soit le radical } R_j)$$

La vitesse du processus (M_g), est égale à la somme des vitesses des processus ($M_{1,1}$) à ($M_{1,5}$) :

$$k_{mg} \cdot [C_6H_{14}] \cdot [\beta\cdot] = k_{ml} \cdot [C_6H_{14}] \cdot [CH_3\cdot] + k_{ml} \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_2H_5\cdot] + k_{ml} \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_3H_7\cdot] + k_{ml} \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_4H_9\cdot] + k_{ml} \cdot [C_6H_{14}] \cdot [C_5H_{11}\cdot]$$

$$k_{mg} \cdot [C_6H_{14}] \cdot [\beta\cdot] = k_{ml} \cdot [C_6H_{14}] \cdot ([CH_3\cdot] + [C_2H_5\cdot] + [C_3H_7\cdot] + [C_4H_9\cdot] + [C_5H_{11}\cdot])$$

$$\text{Comme } [\beta\cdot] = [CH_3\cdot] + [C_2H_5\cdot] + [C_3H_7\cdot] + [C_4H_9\cdot] + [C_5H_{11}\cdot]$$

$$\text{On a : } k_{mg} = k_{ml} = 3 \cdot k_{\text{métathèse moyenne}} \quad (\text{éq. 3.31})$$

3.4.2.2. Généralisation

Si l'on considère que la constante cinétique de métathèse d'un radical R_j ($1 \leq j \leq \text{nombre de radicaux}$, radicaux pouvant être des radicaux $\beta\cdot$, $\mu\text{-alc-plus}\cdot$ ou $\beta\text{-alc}\cdot$) sur un alcane μH est une constante égale à $k_{\text{métathèse moyenne}}$, la relation (3.23) se simplifie selon :

$$k_{ml(R_j)} = (\text{nombre de radicaux } \mu\cdot) \cdot k_{\text{métathèse moyenne}}$$

et de ce fait la constante générique du processus de métathèse devient égale à :

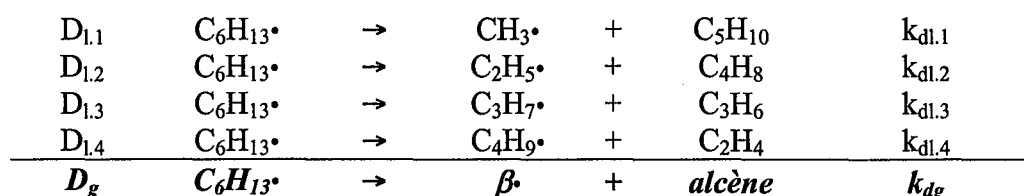
$$\boxed{k_{mg} = (\text{nombre de radicaux } \mu\cdot) \cdot k_{\text{métathèse moyenne}}} \quad (\text{éq. 3.32})$$

Remarque : dans les conditions opératoires envisagées, le choix de la constante cinétique de métathèse moyenne n'est pas crucial en ce sens qu'à basse température les métathèses ne sont pas limitantes.

3.4.3. Ecriture des processus de décomposition

3.4.3.1. Exemple

On a écrit en « lumpant » les radicaux μ les processus suivants (cf. § 3.3.2.) ($D_{1,1}$ à $D_{1,4}$) :



En regroupant les espèces de même nature en une seule classe on obtient le processus générique D_g où « alcène » représente la somme totale des alcènes.

La vitesse du processus D_g est égale à la somme des vitesses des processus $D_{1,1}$ à $D_{1,4}$:

$$k_{dg} \cdot [C_6H_{13}\cdot] = k_{d1.1} \cdot [C_6H_{13}\cdot] + k_{d1.2} \cdot [C_6H_{13}\cdot] + k_{d1.3} \cdot [C_6H_{13}\cdot] + k_{d1.4} \cdot [C_6H_{13}\cdot]$$

Ceci aboutit à : $k_{dg} = k_{d1.1} + k_{d1.2} + k_{d1.3} + k_{d1.4}$

Compte tenu de (3.24) à (3.27), on en déduit la constante cinétique du processus générique de décomposition :

$$k_{dg} = k_{19} \cdot [3-C_6H_{13}\cdot \%] + k_{20} \cdot [3-C_6H_{13}\cdot \%] + k_{21} \cdot [2-C_6H_{13}\cdot \%] + k_{22} \cdot [1-C_6H_{13}\cdot \%] \quad (\text{éq. 3.33})$$

3.4.3.2. Généralisation

Dans le cas général, la constante cinétique du processus générique de décomposition est :

$$k_{dg} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de décompositions}} [\mu_i \cdot \%] \cdot k_{\text{décomposition } (\mu_i)} \quad (\text{éq. 3.34})$$

Remarque : dans le cas de la pyrolyse d'alcane linéaires, la constante de décomposition $k_{\text{décomposition } (\mu_i)}$ est la même, quel que soit le radical μ_i , et égale à la constante $k(\mu \rightarrow p)$ du tableau (2.1) correspondant à une coupure produisant un radical dont le centre radicalaire est sur un carbone primaire (exception faite de la coupure qui conduit à un radical $CH_3\cdot$). De plus la distribution sera presque identique pour tous les radicaux μ (d'autant plus vrai que le

nombre de carbones est plus grand) et égale à l'inverse du nombre de radicaux $\mu\cdot$. Enfin, le nombre de décompositions par β -scission sera égal au nombre de carbones du réactif - 2.

La constante cinétique du processus générique de décomposition est ainsi égale à :

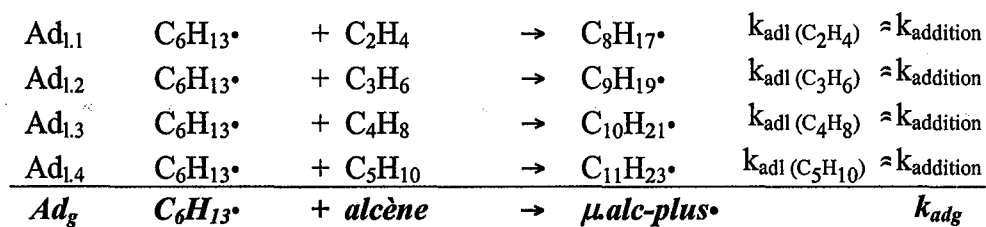
$$k_{dg} = k(\mu \rightarrow p) \cdot \frac{\text{nombre de carbones de l'alcane} - 2}{\text{nombre de radicaux } \mu\cdot} \quad (\text{éq. 3.35})$$

3.4.4. Ecriture des processus d'addition

3.4.4.1. Exemple

En opérant un « lumping » de radicaux $\mu\cdot$, les processus suivants ont été écrits (cf. § 3.3.3)

(Ad_{1,1} à Ad_{1,4}) :



En ayant regroupé les espèces de même nature en une seule classe, on obtient le processus générique Ad_g où « μ .alc-plus• » est égal à la somme de tous les radicaux formés par réactions d'addition et où « alcène » représente tous les alcènes :

$$[\text{alcène}] = [\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_3\text{H}_6] + [\text{C}_4\text{H}_8] + [\text{C}_5\text{H}_{10}]$$

La vitesse du processus (Ad_g) est égale à la somme des vitesses des processus (Ad_{1,1}) à (Ad_{1,4}) :

$$k_{adg} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] \cdot [\text{alcène}] = k_{adl}(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] + k_{adl}(\text{C}_3\text{H}_6) \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] \cdot [\text{C}_3\text{H}_6] + k_{adl}(\text{C}_4\text{H}_8) \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] \cdot [\text{C}_4\text{H}_8] + k_{adl}(\text{C}_5\text{H}_{10}) \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] \cdot [\text{C}_5\text{H}_{10}]$$

Comme pour le cas des métathèses, il est possible de définir une constante standard pour tous les types d'addition. La valeur moyenne de *Dente et Ranzi (1983)* peut être choisie, à savoir :

$$k_{addition} = 2 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(\frac{-7000}{RT}\right) \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{éq. 3.36})$$

On en déduit que :

$$k_{adg} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] \cdot [\text{alcène}] = k_{addition} \cdot [\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] \cdot ([\text{C}_2\text{H}_4] + [\text{C}_3\text{H}_6] + [\text{C}_4\text{H}_8] + [\text{C}_5\text{H}_{10}])$$

La constante cinétique générique des processus d'addition est ainsi :

$$k_{\text{adg}} = k_{\text{addition}} \quad (\text{éq. 3.37})$$

3.4.4.2. Généralisation

La constante cinétique générique des processus d'addition des radicaux $\mu\cdot$ sur un alcène est :

$$\boxed{k_{\text{adg}} = k_{\text{addition}}} \quad (\text{éq. 3.38})$$

3.4.5. Ecriture des processus de terminaison

3.4.5.1. Exemple

Ce cas a déjà été traité dans le paragraphe (3.1.1.2.), puisque calculer le flux global des terminaisons revient à calculer le flux du processus suivant :



Les relations générales (3.6) et (3.7) peuvent être appliquées :

$$\text{Flux global des terminaisons :} \quad r_t = k_{tg} \cdot [C_6H_{13}\cdot]^2 \quad (\text{éq. 3.6})$$

$$\text{Constante de terminaison globale :} \quad k_{tg} = k_t \cdot \sum_{1 \leq i, j \leq 3} [i-C_6H_{13}\cdot \%] \cdot [j-C_6H_{13}\cdot \%] \quad (\text{éq. 3.7})$$

3.4.5.2. Généralisation

Dans le cas général de la pyrolyse d'un alcane μH quelconque (linéaire ou ramifié), nous avons :

$$\text{Concentration totale des radicaux } \mu\cdot : \quad [\mu\cdot] = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} [\mu\cdot i] \quad (\text{éq. 3.8})$$

$$\text{Flux global des terminaisons :} \quad \boxed{r_t = k_{tg} \cdot [\mu\cdot]^2} \quad (\text{éq. 3.9})$$

$$\text{Constante de terminaison globale :} \quad \boxed{k_{tg} = k_t \cdot \sum_{1 \leq i, j \leq \text{nombre de radicaux } \mu} [\mu\cdot i \%] \cdot [\mu\cdot j \%]} \quad (\text{éq. 3.10})$$

3.5. Application à la pyrolyse de l'hexane

Les trois méthodes de réduction sont appliquées à la pyrolyse de l'hexane dont le mécanisme radicalaire est en Annexe 2.3. Dans chacun des cas, la comparaison entre les résultats issus de la simulation du mécanisme détaillé, et ceux issus des mécanismes réduits sera présentée. Pour l'ensemble des figures, la présentation est identique :

- des ronds (°) pour les résultats simulés issus du mécanisme de l'Annexe 2.3,
- une courbe pour les résultats simulés issus des mécanismes réduits.

Les simulations sont effectuées à 300°C, 500 bar et en réacteur fermé. Dans ces conditions, la distribution des radicaux $\mu\cdot$ est :

$$[3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot\%] = 50,6\% \quad [2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot\%] = 38,7\% \quad [1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot\%] = 10,7\%$$

3.5.1. Modèle stœchiométrique

En appliquant les règles d'écriture des réactions de craquage et d'alkylation (cf. § 3.2.) sur l'ensemble du mécanisme radicalaire primaire détaillé et secondaire partiel (Annexe 2.3), on obtient un mécanisme moléculaire composé uniquement de huit réactions stœchiométriques (figure 3.5) :

					^a A	^b E
Réactions de craquage						
1	C ₆ H ₁₄	=	C ₅ H ₁₀	+ CH ₄	3,5E+15	73981
2	C ₆ H ₁₄	=	C ₄ H ₈	+ C ₂ H ₆	8,2E+15	71681
3	C ₆ H ₁₄	=	C ₃ H ₆	+ C ₃ H ₈	1,1E+16	71681
4	C ₆ H ₁₄	=	C ₂ H ₄	+ C ₄ H ₁₀	9,9E+14	71681
Réactions d'alkylation						
5	C ₆ H ₁₄	+	C ₅ H ₁₀	=	C ₁₁ H ₂₄	3,2E+14 49981
6	C ₆ H ₁₄	+	C ₄ H ₈	=	C ₁₀ H ₂₂	3,2E+14 49981
7	C ₆ H ₁₄	+	C ₃ H ₆	=	C ₉ H ₂₀	3,2E+14 49981
8	C ₆ H ₁₄	+	C ₂ H ₄	=	C ₈ H ₁₈	1,6E+14 49981

^aA : facteur pré-exponentiel (cm³,mol,s) ^bE : énergie d'activation (cal/mol)

Figure 3.5 : Modèle stœchiométrique représentant la pyrolyse de l'hexane

Afin d'avoir une réduction maximale, il a été décidé de représenter sous un même nom l'ensemble des isomères ; par exemple C₈H₁₈ est la somme de tous les alcanes comportant 8 atomes de carbone et 18 atomes d'hydrogène.

Le modèle stœchiométrique représentant la pyrolyse de l'hexane implique ainsi :

- 8 réactions moléculaires
- 9 alcanes :
 - 1 réactif (C_6H_{14})
 - 4 alcanes primaires « alcane-moins » (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10})
 - 4 alcanes secondaires « alcane-plus » (C_8H_{18} , C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$, $C_{11}H_{24}$)
- 4 alcènes : (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10})

Les valeurs des constantes cinétiques des réactions ci-dessus découlent directement des relations (3.16) et (3.20) :

$$k_c = [\mu \cdot_i \text{ \%}] \cdot k_{\text{décomposition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{ag}}{k_{tg}}} \qquad k_{al} = [\mu \cdot_i \text{ \%}] \cdot k_{\text{addition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{ag}}{k_{tg}}}$$

L'expression de la vitesse de chaque processus est donnée par les relations (3.15) et (3.19) :

$$r_c = k_c \cdot [\mu H]^{1/2} \qquad r_{al} = k_{al} \cdot [\mu H]^{1/2} \cdot [\text{alcène}]$$

Le logiciel CHEMKIN II ne traite pas le cas de lois de vitesse avec des ordres fractionnaires. Un module externe a donc été programmé de façon à ce que le code de calcul de CHEMKIN II puisse utiliser des expressions de vitesse comme les relations (3.15) et (3.19).

La figure 3.6, montre la variation de la conversion de l'hexane en fonction du temps.

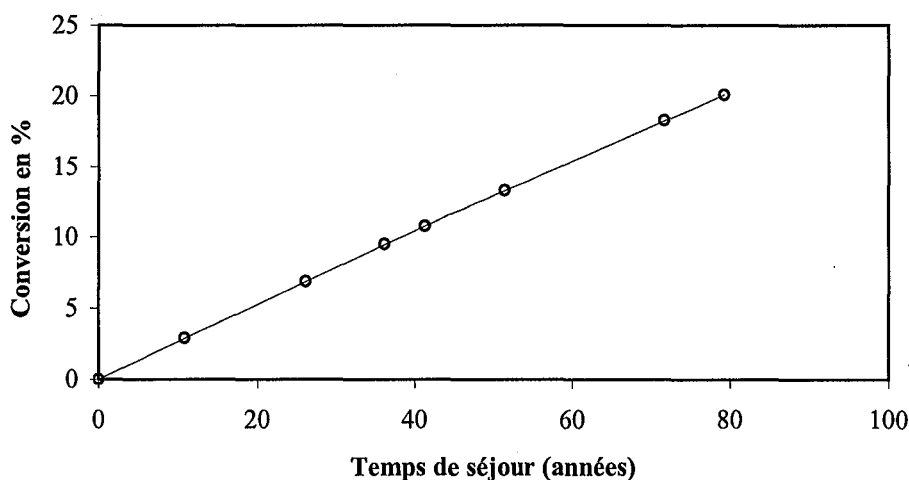


Figure 3.6 : Comparaison modèle stœchiométrique (trait plein) et mécanisme radicalaire détaillé (ronds).
Variation de la conversion de l'hexane en fonction du temps.
Pyrolyse de l'hexane, 300°C, 500 bar, réacteur fermé

Les figures (3.7), (3.8) et (3.9) présentent, respectivement, les variations de la fraction molaire (en %) en fonction du temps de l'éthane et du propane (C_2H_6 et C_3H_8), de la somme des alcanes secondaires (C_3H_{18} à $C_{11}H_{24}$, « alcane-plus ») et du butène (C_4H_8).

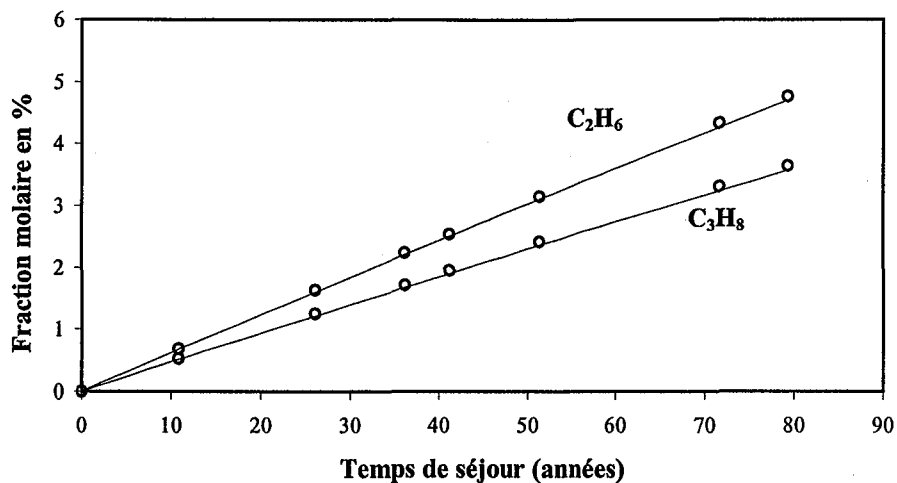


Figure 3.7 : Comparaison modèle stœchiométrique (traits pleins) et mécanisme radicalaire détaillé (ronds).
Variation de la fraction molaire en % de l'éthane et du propane en fonction du temps.
Pyrolyse de l'hexane, 300°C, 500 bar, réacteur fermé

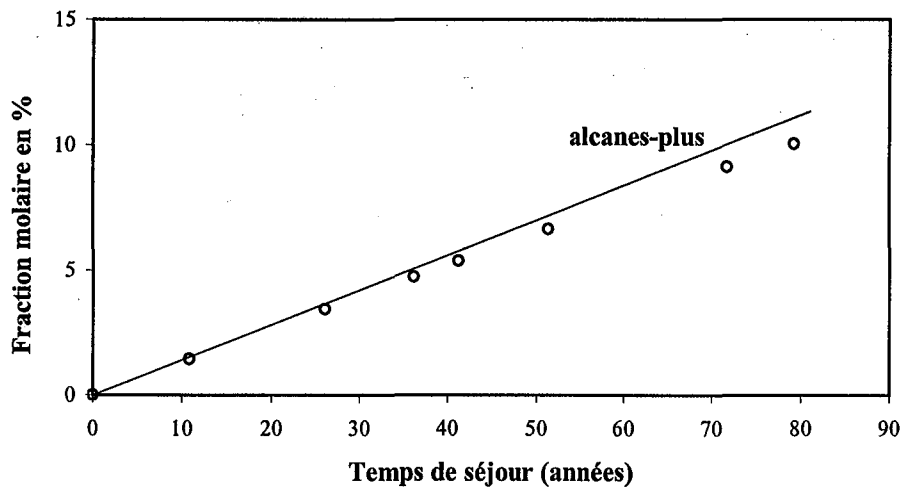


Figure 3.8 : Comparaison modèle stœchiométrique (trait plein) et mécanisme radicalaire détaillé (ronds).
Variation de la fraction molaire en % de la somme des alcanes-plus secondaires en fonction du temps.
Pyrolyse de l'hexane, 300°C, 500 bar, réacteur fermé

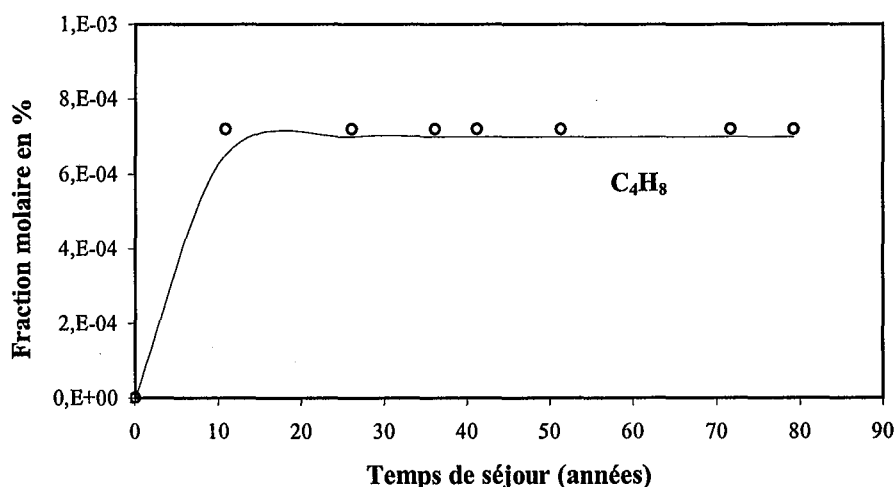


Figure 3.9 : Comparaison modèle stœchiométrique (traits pleins) et mécanisme radicalaire détaillé (ronds).
Variation de la fraction molaire en % du butène en fonction du temps.
Pyrolyse de l'hexane, 300°C, 500 bar, réacteur fermé

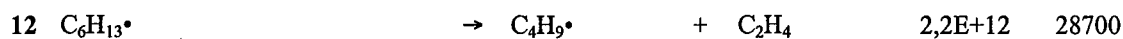
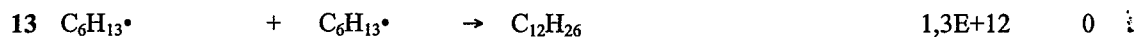
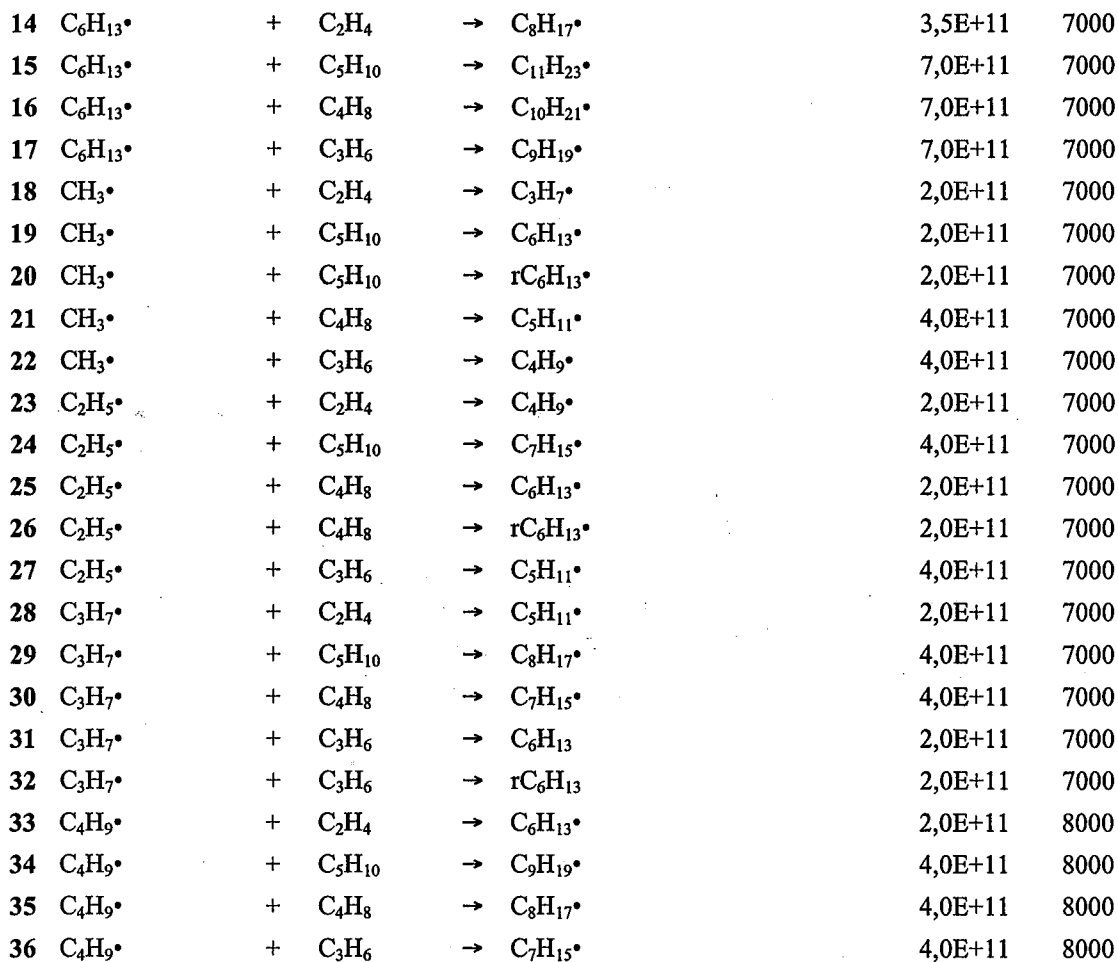
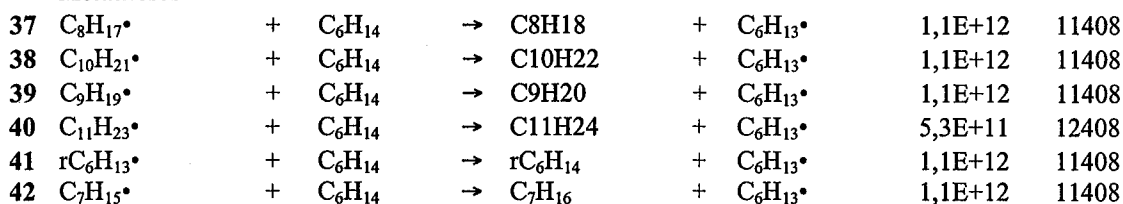
Les figures montrent un parfait accord entre les résultats simulés issus du modèle stœchiométrique et ceux provenant du mécanisme radicalaire détaillé de l'Annexe 2.3.

3.5.2. « Lumping » d'espèces

En appliquant les règles d'écriture des processus « lumpés » (cf. § 3.3.) sur l'ensemble des réactions du mécanisme radicalaire primaire détaillé et secondaire partiel (Annexe 2.3), on obtient un mécanisme radicalaire « lumpé » (figure 3.10) :

MECANISME PRIMAIRE

				^a A	^b E
<i>Amorçages</i>					
1	C_6H_{14}	\rightarrow	$C_3H_7\cdot$ + $C_3H_7\cdot$	5,3E+16	87754
2	C_6H_{14}	\rightarrow	$C_2H_5\cdot$ + $C_4H_9\cdot$	1,2E+17	85472
3	C_6H_{14}	\rightarrow	$CH_3\cdot$ + $C_5H_{11}\cdot$	1,7E+17	86982
<i>Métathèses</i>					
4	$C_3H_7\cdot$	+ C_6H_{14}	\rightarrow C_3H_8 + $C_6H_{13}\cdot$	3,4E+11	11582
5	$C_2H_5\cdot$	+ C_6H_{14}	\rightarrow C_2H_6 + $C_6H_{13}\cdot$	1,1E+12	10635
6	$C_4H_9\cdot$	+ C_6H_{14}	\rightarrow C_4H_{10} + $C_6H_{13}\cdot$	1,1E+12	11408
7	$CH_3\cdot$	+ C_6H_{14}	\rightarrow CH_4 + $C_6H_{13}\cdot$	1,8E+12	10485
8	$C_5H_{11}\cdot$	+ C_6H_{14}	\rightarrow C_5H_{12} + $C_6H_{13}\cdot$	1,1E+12	11408
<i>Décompositions par β-scission</i>					
9	$C_6H_{13}\cdot$	\rightarrow	$CH_3\cdot$ + C_5H_{10}	8,0E+12	31000
10	$C_6H_{13}\cdot$	\rightarrow	$C_2H_5\cdot$ + C_4H_8	1,8E+13	28700
11	$C_6H_{13}\cdot$	\rightarrow	$C_3H_7\cdot$ + C_3H_6	2,3E+13	28700

**Terminaisons****MECANISME SECONDAIRE****Additions****Métathèses**

^aA : facteur pré-exponentiel (cm³,mol,s) ^bE : énergie d'activation (cal/mol) rC₆H₁₃, rC₆H₁₄ : composés ramifiés

Figure 3.10 : Mécanisme radicalaire « lumpé » représentant la pyrolyse de l'hexane (« lumping » de radicaux μ^\bullet)

Le mécanisme radicalaire « lumpé » représentant la pyrolyse de l'hexane implique :

- 42 processus radicalaires « lumpés »
- 13 alcanes :
 - 1 réactif (C_6H_{14})
 - 6 alcanes primaires (CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , $C_{12}H_{26}$)
 - 6 alcanes secondaires (rC_6H_{14} , C_7H_{16} , C_8H_{18} , C_9H_{20} , $C_{10}H_{22}$, $C_{11}H_{24}$)
- 4 alcènes (C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10})
- 12 radicaux :
 - 1 radical $\mu\cdot$ ($C_6H_{13}\cdot$)
 - 5 radicaux $\beta\cdot$ ($CH_3\cdot$, $C_2H_5\cdot$, $C_3H_7\cdot$, $C_4H_9\cdot$, $C_5H_{11}\cdot$)
 - 6 radicaux issus du mécanisme secondaire ($rC_6H_{13}\cdot$, $C_7H_{15}\cdot$, $C_8H_{17}\cdot$, $C_9H_{19}\cdot$, $C_{10}H_{21}\cdot$, $C_{11}H_{23}\cdot$)

La figure (3.11) montre la variation de la conversion de l'hexane en fonction du temps.

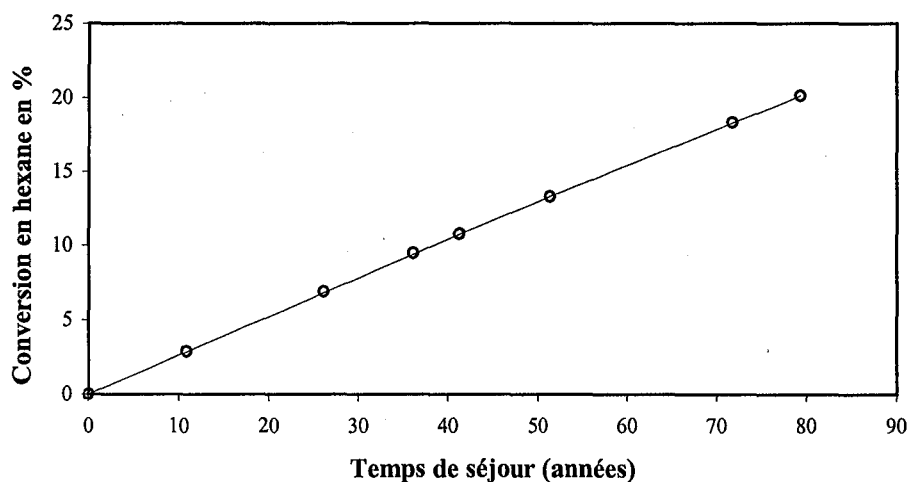


Figure 3.11 : Comparaison mécanisme radicalaire « lumpé » (trait plein) et mécanisme radicalaire détaillé (ronds).
Variation de la conversion en hexane en % en fonction du temps.
Pyrolyse de l'hexane, 300°C, 500 bar, réacteur fermé

Les figures (3.12), (3.13) et (3.14) présentent, respectivement, les variations en fonction du temps de la fraction molaire (en %) d'un alcane primaire (propane : C_3H_8), de deux alcanes secondaires (octane : C_8H_{18} et nonane : C_9H_{20}) et d'un alcène (éthylène : C_2H_4).

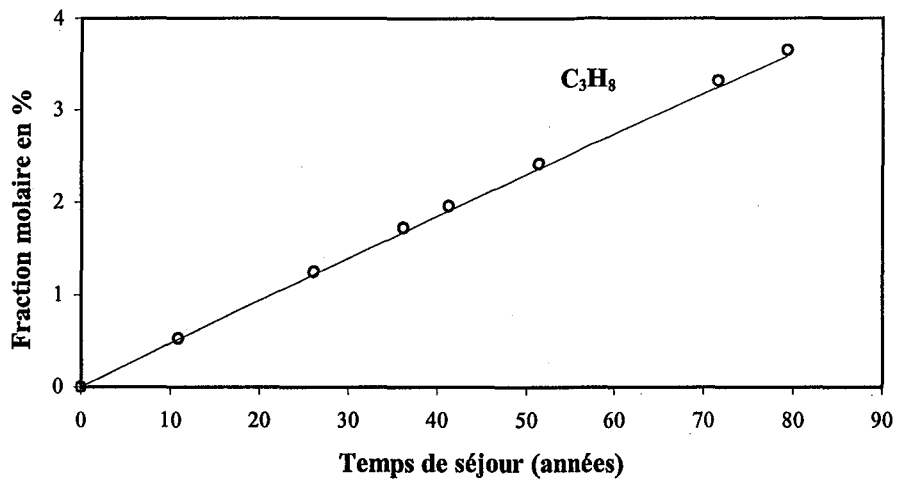


Figure 3.12 : Comparaison mécanisme radicalaire « lumpé » (trait plein) et mécanisme radicalaire détaillé (ronds),
Variation de la fraction molaire en % du propane en fonction du temps.
Pyrolyse de l'hexane, 300°C, 500 bar, réacteur fermé

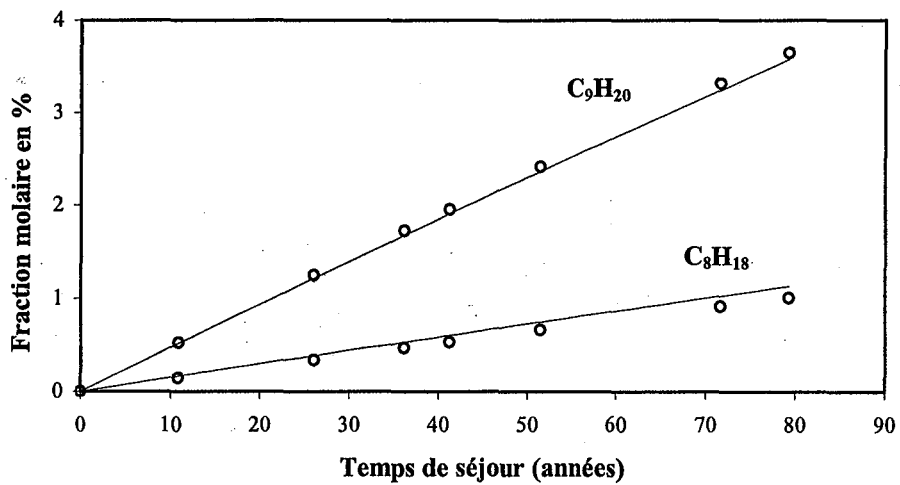


Figure 3.13 : Comparaison mécanisme radicalaire « lumpé » (traits pleins) et mécanisme radicalaire détaillé (ronds).
Variation de la fraction molaire en % de l'octane et du nonane en fonction du temps.
Pyrolyse de l'hexane, 300°C, 500 bar, réacteur fermé

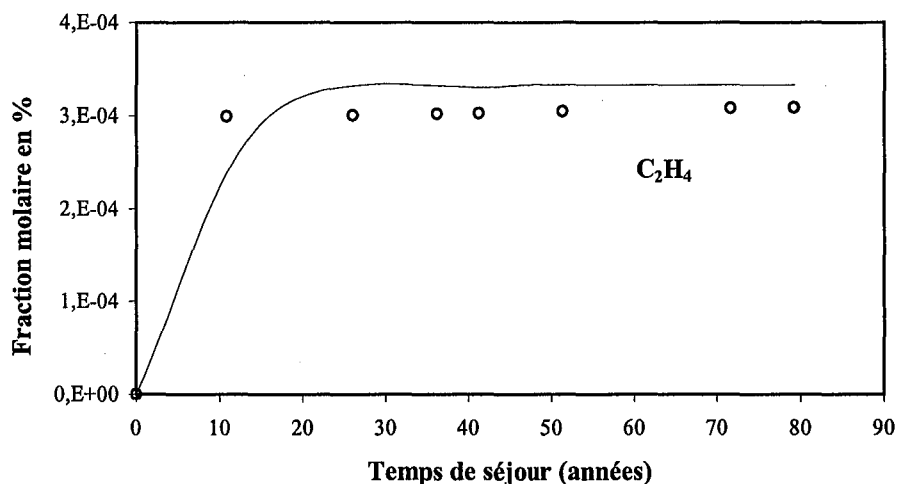


Figure 3.14 : Comparaison mécanisme radicalaire « lumpé » (trait plein) et mécanisme radicalaire détaillé (ronds),
Variation de la fraction molaire en % de l'éthylène en fonction du temps.
Pyrolyse de l'hexane, 300°C, 500 bar, réacteur fermé

Les figures montrent un parfait accord entre les résultats simulés issus du mécanisme radicalaire « lumpé » et ceux obtenus à partir du mécanisme radicalaire détaillé qui se trouve en Annexe 2.3.

3.5.3. Modèle générique

En appliquant les règles d'écriture des processus génériques (cf. § 3.4.) sur l'ensemble des réactions du mécanisme radicalaire primaire détaillé et secondaire partiel (Annexe 2.3), on obtient un mécanisme radicalaire générique (figure 3.15) :

MECANISME PRIMAIRE

			^a A	^b E
<i>Amorçage</i>				
1	C_6H_{14}	$\rightarrow \beta\cdot$	2,7E+17	85962
<i>Métathèse</i>				
2	$\beta\cdot + C_6H_{14}$	\rightarrow alcane-moins + $C_6H_{13}\cdot$	3,0E+11	11200
<i>Décomposition par β-scission</i>				
3	$C_6H_{13}\cdot$	$\rightarrow \beta\cdot +$ alcène	4,6E+13	28755
<i>Terminaison</i>				
4	$C_6H_{13}\cdot + C_6H_{13}\cdot$	$\rightarrow C_{12}H_{26}$	1,3E+12	0

MECANISME SECONDAIRE**Additions**

5	$C_6H_{13}\cdot$	+ alcène	→ μ .alc-plus•	4,0E+11	7000
6	$\beta\cdot (C_1-C_4)$	+ alcène	→ β .alc•	2,0E+11	7000

Métathèses

7	μ .alc-plus•	+ C_6H_{14}	→ alcane-plus	+ $C_6H_{13}\cdot$	3,6E+12	11473
8	β .alc•	+ C_6H_{14}	→ alcane-bis	+ $C_6H_{13}\cdot$	2,1E+12	11408

^AA : facteur pré-exponentiel (cm^3, mol, s) ^BE : énergie d'activation (cal/mol)

Figure 3.15 : Mécanisme générique représentant la pyrolyse de l'hexane

Le mécanisme générique représentant la pyrolyse de l'hexane implique :

- 8 processus génériques
- 4 alcanes :
 - 1 réactif : C_6H_{14}
 - 1 alcane primaire « alcane-moins »
 - 2 alcanes secondaires « alcane-bis » et « alcane-plus »
- 1 alcène : (« alcène »)
- 4 radicaux
 - 1 radical $\mu\cdot (C_6H_{13}\cdot)$
 - 1 radical primaire ($\beta\cdot$)
 - 2 radicaux issus du mécanisme secondaire (μ .alc-plus• et β .alc•)

La figure 3.16 représente la variation de la conversion de l'hexane en fonction du temps.

Sur la figure (3.17) on a présenté la variation de la fraction molaire en % de la somme totale des alcanes primaires en fonction du temps.

Comme dans les cas précédents on obtient un parfait accord (même remarque pour les alcènes et les alcanes secondaires) entre les résultats de simulations provenant du modèle générique et ceux issus du mécanisme radicalaire détaillé de l'Annexe 2.3.

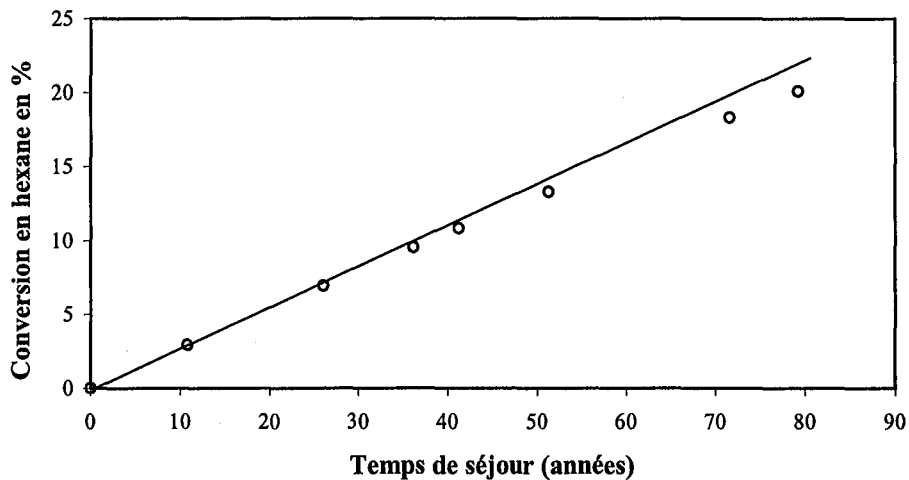


Figure 3.16 : Comparaison entre le modèle générique (trait plein) et le mécanisme radicalaire détaillé (ronds),
Conversion de l'hexane en % en fonction du temps.
Pyrolyse de l'hexane, 300°C, 500 bar, réacteur fermé

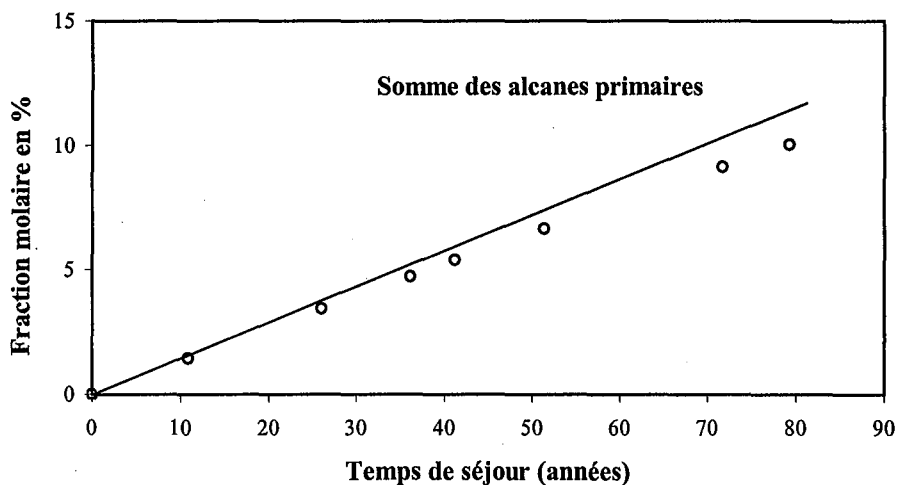


Figure 3.17 : Comparaison entre le modèle générique (trait plein) et le mécanisme radicalaire détaillé (ronds),
Variation de la fraction molaire en % de la somme totale des alcanes primaires en fonction du temps.
Pyrolyse de l'hexane, 300°C, 500 bar, réacteur fermé

3.5.4. Conclusion

Trois méthodes de réduction ont été décrites et appliquées au cas de la pyrolyse de l'hexane. Toutes trois montrent un parfait accord entre les résultats issus de la simulation des mécanismes réduits et ceux obtenus à partir du mécanisme radicalaire détaillé. Chacune d'elles présente des degrés de réduction différents accompagnés d'une perte d'information chimique plus ou moins importante selon les méthodes. Avant de comparer ces trois méthodes de réduction (cf. § 3.7.), nous allons les appliquer aux cas des mélanges (§ 3.6.).

3.6. Principes de réduction de mécanismes radicalaires de pyrolyse de mélanges d'alcane

Les trois méthodes de réduction précédentes vont être appliquées aux cas de pyrolyses de mélanges d'alcane. Comme précédemment, la présentation sera faite sur la base d'un exemple détaillé de pyrolyse d'un mélange binaire. On se rendra vite compte que la généralisation de telles méthodes à des cas de pyrolyses de mélanges d'alcane plus complexes peut aboutir à des relations extrêmement compliquées du point de vue de la formulation mathématique. Nous laisserons donc au lecteur la liberté d'appliquer les équations citées ci-dessous aux différents cas qu'il pourrait envisager.

L'exemple choisi est la pyrolyse du mélange binaire d'octane (C_8H_{18}) et de dodécane ($C_{12}H_{26}$) qui sera étudié pour plusieurs compositions à $357^\circ C$, 210 bar, réacteur fermé.

3.6.1. Détail du mécanisme radicalaire

Pour construire un mécanisme radicalaire de pyrolyse du mélange octane - dodécane, il faut :

- écrire les processus radicalaires correspondant à la pyrolyse de l'octane seul,
- écrire les processus radicalaires décrivant la pyrolyse du dodécane seul,
- écrire tous les processus croisés au niveau des métathèses, des additions et des terminaisons, seuls types de processus bimoléculaires.

Le mécanisme ainsi généré comprend plusieurs centaines de processus radicalaires ; il ne sera donc pas mis en annexe. Néanmoins la description en est donnée ci-dessous :

Nombre de réactifs :	2	C_8H_{18}	$C_{12}H_{26}$
Nombre de processus :	1974		
Nombre d'alcane :	215	{ 10 alcane primaires (« alcane-moins ») 150 alcane secondaires (« alcane-plus ») 55 alcane provenant des terminaisons	
Nombre d'alcène :	10		
Nombre de radicaux :	170	{ 4 radicaux $\mu\cdot$ issus de C_8H_{18} 6 radicaux $\mu\cdot$ issus de $C_{12}H_{26}$ 10 radicaux primaires $\beta\cdot$ 150 radicaux secondaires $\mu\cdot$ alc-plus	

MECANISME PRIMAIRE :**Amorçages :**

$$10 \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ pour } C_8H_{18} \\ 6 \text{ pour } C_{12}H_{26} \end{array} \right.$$

Isomérisations :

$$55 \left\{ \begin{array}{l} 4 \text{ de type I : } C_8H_{17}\cdot \leftrightarrow C_8H_{17}'\cdot \\ 4*3=12 \text{ de type II : } C_8H_{17}\cdot + C_8H_{18} \leftrightarrow C_8H_{18} + C_8H_{17}'\cdot \\ 9 \text{ de type I : } C_{12}H_{25}\cdot \leftrightarrow C_{12}H_{25}'\cdot \\ 6*5=30 \text{ de type II : } C_{12}H_{25}\cdot + C_{12}H_{26} \leftrightarrow C_{12}H_{26} + C_{12}H_{25}'\cdot \end{array} \right.$$

Décompositions :

$$16 \left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ pour les radicaux } \mu\cdot \text{ issus de } C_8H_{18} \\ 10 \text{ pour les radicaux } \mu\cdot \text{ issus de } C_{12}H_{26} \end{array} \right.$$

Métathèses :

$$148 \left\{ \begin{array}{l} 10*4=40 \text{ pour } C_8H_{18} + \beta\cdot \rightarrow \text{alcane-moins} + C_8H_{17}\cdot \\ 10*6=60 \text{ pour } C_{12}H_{26} + \beta\cdot \rightarrow \text{alcane-moins} + C_{12}H_{25}\cdot \\ 6*4=24 \text{ pour le couplage } C_8H_{18} + C_{12}H_{25}\cdot \rightarrow C_{12}H_{26} + C_8H_{17}\cdot \\ 4*6=24 \text{ pour le couplage } C_{12}H_{26} + C_8H_{17}\cdot \rightarrow C_8H_{18} + C_{12}H_{25}\cdot \end{array} \right.$$

Terminaisons :

$$55 \left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ pour les radicaux } C_8H_{17}\cdot \\ 21 \text{ pour les radicaux } C_{12}H_{25}\cdot \\ 6*4=24 \text{ pour le couplage entre les radicaux } C_8H_{17}\cdot \text{ et } C_{12}H_{25}\cdot \end{array} \right.$$

MECANISME SECONDAIRE :**Additions :**

$$190 \left\{ \begin{array}{l} 1*4=4 \text{ pour } C_8H_{17}\cdot + C_2H_4 \\ 9*4*2=72 \text{ pour } C_8H_{17}\cdot + \text{alcène (addition gauche et droite)} \\ 1*6=6 \text{ pour } C_{12}H_{25}\cdot + C_2H_4 \\ 9*6*2=108 \text{ pour } C_{12}H_{25}\cdot + \text{alcène (addition gauche et droite)} \end{array} \right.$$

Métathèses :

$$1500 \left\{ \begin{array}{l} 150*4=600 \text{ pour } C_8H_{18} + \mu\cdot\text{alc-plus}\cdot \rightarrow \text{alcane-plus} + C_8H_{17}\cdot \\ 150*6=900 \text{ pour } C_{12}H_{26} + \mu\cdot\text{alc-plus}\cdot \rightarrow \text{alcane-plus} + C_{12}H_{25}\cdot \end{array} \right.$$

Remarque : pour des raisons de taille de mécanisme et de gain de temps de calcul, il a été décidé de ne pas générer les processus d'addition des petits radicaux $\beta\cdot$ sur les petits alcènes. Cette simplification n'a pas de conséquence sur la validation des méthodes de réduction pour les mélanges, si l'on utilise la même simplification pour les mécanismes réduits.

3.6.2. Calcul de la distribution et de la concentration totale en radicaux $\mu\cdot$

3.6.2.1. Calcul de la distribution en radicaux $\mu\cdot$

La méthode proposée au paragraphe (3.1.1.) s'applique également aux mélanges d'alcane et permet de calculer cette distribution. A partir des processus d'isomérisation de type I, II et des métathèses croisées on peut calculer soit la distribution interne (au sein d'une même classe de radicaux : classe des $C_8H_{17}\cdot$ et classe des $C_{12}H_{25}\cdot$) soit la distribution globale (au sein de toutes les classes) en radicaux $\mu\cdot$.

Par cette méthode on obtient les résultats du tableau (3.2) :

Tableau 3.2 : Calcul de la distribution interne et globale en radicaux $\mu\cdot$ lors de la pyrolyse du mélange équimolaire octane-dodécane (357°C, 210 bar, réacteur fermé)

	Distribution interne (%)	Distribution globale (%)
$C_8H_{17}^1\cdot$	8,4	3,4
$C_8H_{17}^2\cdot$	23,5	9,5
$C_8H_{17}^3\cdot$	34,4	13,8
$C_8H_{17}^4\cdot$	33,7	13,7
	100,0	
$C_{12}H_{25}^1\cdot$	5,5	3,3
$C_{12}H_{25}^2\cdot$	20,1	12,0
$C_{12}H_{25}^3\cdot$	20,5	12,2
$C_{12}H_{25}^4\cdot$	16,8	10,0
$C_{12}H_{25}^5\cdot$	16,6	9,9
$C_{12}H_{25}^6\cdot$	20,5	12,2
	100,0	100,0

Les exposants indiquent la position du point radicalaire

Il est important de noter que la distribution globale des radicaux $\mu\cdot$ est dépendante de la composition de départ tandis que la distribution interne ne l'est pas. Ceci est dû au fait que la vitesse des métathèses croisées est bien inférieure à la vitesse des isomérisations. Le tableau (3.3), où figurent les résultats de plusieurs calculs de distributions interne et globale dans des mélanges octane - dodécane de composition variable, illustre ce propos.

3.6.2.2. Calcul de la vitesse globale des amorçages (r_{ag})

Le paragraphe (3.1.2.1.) explique comment calculer le flux global des amorçages dans le cas de la pyrolyse d'un alcane simple. Comme il n'y a pas de croisements concernant les processus d'amorçage, la vitesse globale de l'amorçage dans la pyrolyse d'un mélange de n composés est égale à la somme des vitesses globales d'amorçage des composés purs.

Dans notre cas, r_{ag} s'écrit ainsi :

$$r_{ag} = k_{ag}(C_8H_{18}) \cdot [C_8H_{18}] + k_{ag}(C_{12}H_{26}) \cdot [C_{12}H_{26}] \quad (\text{éq. 3.39})$$

$k_{ag}(\text{alcane})$ étant donnée par la relation (3.5)

Tableau 3.3 : Calcul des distributions globale et interne en radicaux μ^\bullet dans des mélanges octane-dodécane de composition variable.

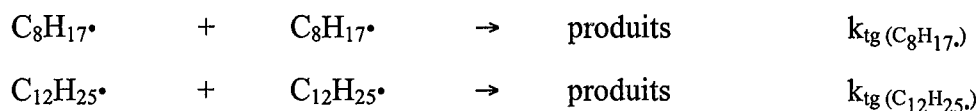
Pyrolyse des mélanges à 357°C, 210 bar, réacteur fermé

Teneur en octane %	Distribution globale									
	$C_8H_{17}^1$	$C_8H_{17}^2$	$C_8H_{17}^3$	$C_8H_{17}^4$	$C_{12}H_{25}^6$	$C_{12}H_{25}^5$	$C_{12}H_{25}^4$	$C_{12}H_{25}^3$	$C_{12}H_{25}^2$	$C_{12}H_{25}^1$
100	8,5	23,3	34,5	33,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
95	7,9	21,6	32,0	31,4	1,5	1,2	1,2	1,5	1,4	0,4
90	7,3	20,1	29,5	29,0	2,9	2,3	2,4	2,9	2,8	0,8
80	6,2	17,0	25,1	24,6	5,5	4,5	4,5	5,5	5,4	1,5
70	5,2	14,3	21,0	20,6	8,0	6,4	6,5	8,0	7,8	2,2
60	4,3	11,8	17,3	17,0	10,2	8,2	8,3	10,2	10,0	2,7
50	3,4	9,5	13,8	13,7	12,2	9,9	10,0	12,2	12,0	3,3
40	2,7	7,4	10,9	10,6	14,1	11,3	11,5	14,0	13,8	3,7
30	2,0	5,5	8,0	7,8	15,7	12,7	12,9	15,7	15,5	4,2
20	1,3	3,7	5,3	5,2	17,3	14,0	14,2	17,3	17,0	4,6
10	0,7	2,0	2,9	2,8	18,8	15,2	15,4	18,8	18,4	5,0
0,05	0,5	1,3	1,7	1,7	19,4	15,8	16,0	19,4	19,1	5,1
0	0,2	0,5	0,6	0,6	20,1	16,3	16,6	20,1	19,7	5,3

Teneur en octane %	Distribution interne									
	$C_8H_{17}^1$	$C_8H_{17}^2$	$C_8H_{17}^3$	$C_8H_{17}^4$	$C_{12}H_{25}^6$	$C_{12}H_{25}^5$	$C_{12}H_{25}^4$	$C_{12}H_{25}^3$	$C_{12}H_{25}^2$	$C_{12}H_{25}^1$
100	8,4	23,3	34,5	33,8	-	-	-	-	-	-
95	8,4	23,3	34,4	33,8	20,5	16,5	16,7	20,5	20,1	5,6
90	8,4	23,4	34,4	33,8	20,5	16,5	16,7	20,5	20,2	5,6
80	8,4	23,4	34,4	33,7	20,5	16,5	16,8	20,5	20,2	5,5
70	8,4	23,4	34,4	33,7	20,5	16,5	16,8	20,5	20,2	5,5
60	8,4	23,4	34,3	33,8	20,5	16,5	16,8	20,5	20,1	5,5
50	8,4	23,5	34,4	33,7	20,5	16,6	16,8	20,5	20,1	5,5
40	8,4	23,6	34,4	33,6	20,6	16,5	16,8	20,4	20,2	5,5
30	8,4	23,6	34,3	33,6	20,5	16,6	16,8	20,5	20,2	5,4
20	8,4	23,7	34,2	33,6	20,5	16,6	16,9	20,5	20,2	5,4
10	8,5	24,0	34,0	33,4	20,5	16,6	16,9	20,5	20,1	5,4
0,05	8,7	24,4	33,7	33,1	20,5	16,6	16,9	20,5	20,1	5,4
0	-	-	-	-	20,5	16,6	16,9	20,5	20,1	5,4

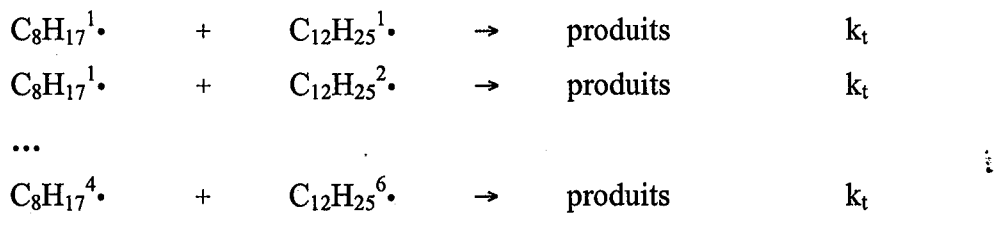
3.6.2.3. Calcul de la vitesse globale des terminaisons (r_{tg})

La relation (3.10) donne la valeur de la constante globale de terminaison dans le cas d'une pyrolyse d'alcane pur. En appliquant cette relation on obtient les flux des terminaisons suivantes :



$C_8H_{17}^\bullet$ représentant la somme de tous les radicaux μ^\bullet issus de l'octane et $C_{12}H_{25}^\bullet$ la somme des radicaux μ^\bullet issus du dodécane.

Les processus de terminaison croisée, au nombre de 24, sont les suivants :



La vitesse du processus globalisé ($T_{\text{croisées}}$) est égale à la somme des vitesses des processus ci-dessus, soit :

$$k_{\text{tg (couplage)}} \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot] = k_t \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}^1\cdot] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}^1\cdot] + k_t \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}^1\cdot] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}^2\cdot] + \dots + k_t \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}^4\cdot] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}^6\cdot]$$

Si l'on met en facteur les concentrations radicalaires $[\text{C}_8\text{H}_{17}^1\cdot]$ à $[\text{C}_8\text{H}_{17}^4\cdot]$ on a :

$$k_{\text{tg (couplage)}} \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot] = k_t \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}^1\cdot] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot] + \dots + k_t \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}^4\cdot] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot]$$

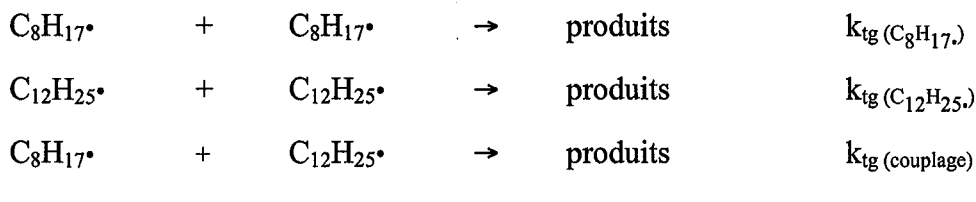
Si l'on met en facteur $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot]$ on a :

$$k_{\text{tg (couplage)}} \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot] = k_t \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot]$$

Donc la constante cinétique des processus de terminaison croisée est :

$$k_{\text{tg (couplage)}} = k_t \quad (\text{éq. 3.40})$$

On a donc les processus suivants :



Avec $[\mu\cdot] = [\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot] + [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot]$, somme de tous les radicaux $\mu\cdot$.

La vitesse du processus (T_g) est égale à la somme des vitesses des processus ci-dessus :

$$k_{\text{tg}} \cdot [\mu\cdot]^2 = k_{\text{tg (C}_8\text{H}_{17}\cdot)} \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot]^2 + k_{\text{tg (C}_{12}\text{H}_{25}\cdot)} \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot]^2 + k_{\text{tg (couplage)}} \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot] \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot]$$

La distribution globale en radicaux se définit de la façon suivante :

$$[C_8H_{17} \cdot \%]_{\text{global}} = \frac{[C_8H_{17} \cdot]}{[C_8H_{17} \cdot] + [C_{12}H_{25} \cdot]} \quad [C_{12}H_{25} \cdot \%]_{\text{global}} = \frac{[C_{12}H_{25} \cdot]}{[C_8H_{17} \cdot] + [C_{12}H_{25} \cdot]}$$

On en déduit que :

$$k_{\text{tg}} \cdot [\mu \cdot]^2 = (k_{\text{tg}}(C_8H_{17}) \cdot [C_8H_{17} \cdot \%]_{\text{global}}^2 + k_{\text{tg}}(C_{12}H_{25}) \cdot [C_{12}H_{25} \cdot \%]_{\text{global}}^2 + k_{\text{tg}}(\text{couplage}) \cdot [C_8H_{17} \cdot \%]_{\text{global}} \cdot [C_{12}H_{25} \cdot \%]_{\text{global}}) \cdot ([C_8H_{17} \cdot] + [C_{12}H_{25} \cdot])$$

On a donc :

$$\text{Flux total des terminaisons : } \quad \boxed{r_{\text{tg}} = k_{\text{tg}} \cdot [\mu \cdot]^2} \quad (\text{éq. 3.41})$$

Constante de terminaison globale :

$$\boxed{k_{\text{tg}} = \frac{k_{\text{tg}}(C_8H_{17}) \cdot [C_8H_{17} \cdot \%]_{\text{global}}^2 + k_{\text{tg}}(C_{12}H_{25}) \cdot [C_{12}H_{25} \cdot \%]_{\text{global}}^2 + k_{\text{tg}}(\text{couplage}) \cdot [C_8H_{17} \cdot \%]_{\text{global}} \cdot [C_{12}H_{25} \cdot \%]_{\text{global}}}{[C_8H_{17} \cdot] + [C_{12}H_{25} \cdot]}} \quad (\text{éq. 3.42})$$

La distribution globale des radicaux pouvant se calculer *a priori*, le calcul de k_{tg} ne présente pas de difficulté.

3.6.2.4. Calcul de la concentration totale en radicaux μ

A partir de l'AEQS, relation (3.1), on a :

$$r_{\text{ag}} = r_{\text{tg}}$$

Ces deux vitesses sont calculées par les relations (3.39) et (3.41), soit :

$$k_{\text{ag}}(C_8H_{18}) \cdot [C_8H_{18}] + k_{\text{ag}}(C_{12}H_{26}) \cdot [C_{12}H_{26}] = k_{\text{tg}} \cdot [\mu \cdot]^2$$

d'où la relation donnant la concentration totale en radicaux μ :

$$\boxed{[\mu \cdot] = \sqrt{\frac{k_{\text{ag}}(C_8H_{18}) \cdot [C_8H_{18}] + k_{\text{ag}}(C_{12}H_{26}) \cdot [C_{12}H_{26}]}{k_{\text{tg}}}}} \quad (\text{éq. 3.43})$$

3.6.3. Réduction de type I : le modèle stœchiométrique

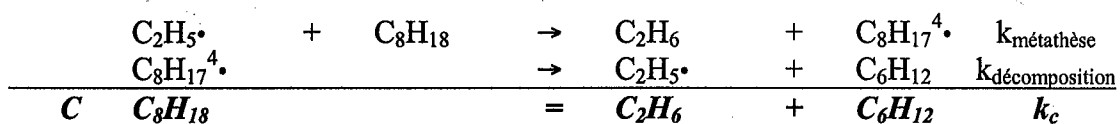
Le modèle stœchiométrique ne s'intéresse qu'aux boucles de propagation; or les seuls processus qui bouclent sont les suivants :

- les décompositions et les métathèses non croisées correspondantes (propagations I),
- les additions et les métathèses correspondantes (propagations II).

Les métathèses croisées ne bouclant pas, construire un mécanisme stœchiométrique d'un mélange d'alcane revient à faire l'addition de plusieurs sous-mécanismes stœchiométriques correspondants aux composés simples. La difficulté va résider dans l'écriture correcte de la loi de vitesse.

3.6.3.1. Réactions de craquage

Considérons la boucle de propagation primaire suivante (propagation de type I) :



On a déjà montré que la vitesse du processus (C) est contrôlée par le processus de décomposition (cf. § 3.2.), et donc que :

$$r_c = k_{\text{décomposition}} \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}^4\cdot]$$

Compte tenu du fait qu'il n'est pas possible de calculer la concentration totale des radicaux $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot$, il faut (contrairement au cas de la pyrolyse d'un composé pur) utiliser la distribution globale en radicaux $\mu\cdot$, soit :

$$[\text{C}_8\text{H}_{17}^4\cdot \%]_{\text{global}} = \frac{[\text{C}_8\text{H}_{17}^4\cdot]}{[\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot] + [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot]} \quad (\text{éq. 3.44})$$

$$\text{Donc : } r_c = k_{\text{décomposition}} \cdot [\text{C}_8\text{H}_{17}^4\cdot \%]_{\text{global}} \cdot ([\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot] + [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot])$$

D'après la relation (3.43) on peut exprimer la concentration totale en radicaux $\mu\cdot$ selon :

$$[\mu\cdot] = \sqrt{\frac{k_{\text{ag}}(\text{C}_8\text{H}_{18}) \cdot [\text{C}_8\text{H}_{18}] + k_{\text{ag}}(\text{C}_{12}\text{H}_{26}) \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{26}]}{k_{\text{tg}}}}$$

$$[\mu\cdot] = [\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot] + [\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot]$$

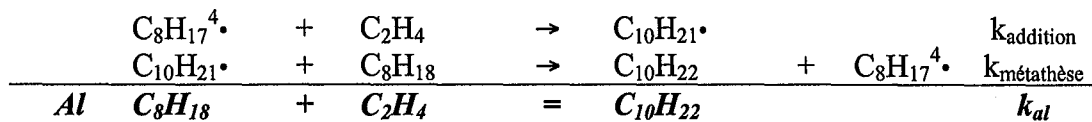
La vitesse de craquage s'exprime donc de la façon suivante :

$$r_c = [C_8H_{17}^{4\bullet}]_{\text{global}} \cdot k_{\text{décomposition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{ag}}(C_8H_{18}) \cdot [C_8H_{18}] + k_{\text{ag}}(C_{12}H_{26}) \cdot [C_{12}H_{26}]}{k_{\text{tg}}}}$$

On opère de façon identique sur l'ensemble des boucles de propagation du mécanisme primaire.

3.6.3.2. Réactions d'alkylation

Considérons la boucle de propagation secondaire suivante (propagation de type II) :



On a déjà montré que la vitesse du processus (Al) est contrôlée par le processus d'addition (cf. § 3.2.), donc :

$$r_{\text{al}} = k_{\text{addition}} \cdot [C_8H_{17}^{4\bullet}] \cdot [C_2H_4]$$

A l'aide des relations (3.43) et (3.44) on peut écrire :

$$r_{\text{al}} = [C_8H_{17}^{4\bullet}]_{\text{global}} \cdot k_{\text{addition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{ag}}(C_8H_{18}) \cdot [C_8H_{18}] + k_{\text{ag}}(C_{12}H_{26}) \cdot [C_{12}H_{26}]}{k_{\text{tg}}}} \cdot [C_2H_4]$$

On généralise l'opération sur l'ensemble du mécanisme secondaire.

Remarques :

- on retrouve sous la racine l'expression des concentrations des alcanes ce qui est l'équivalent d'un ordre $\frac{1}{2}$ dans le cas de la pyrolyse d'un composé seul,
- le fait de ne pouvoir calculer directement la concentration en radicaux $\mu\bullet$ issus d'un alcane rend les relations ci-dessus plus complexes,
- il faut modifier, une fois de plus, les lois de vitesse prises en compte par le logiciel CHEMKIN II.

3.6.3.3. Application au mélange octane – dodécane

Le modèle stœchiométrique représentant la pyrolyse du mélange octane - dodécane est donné ci-dessous (figure 3.18) :

				^a α	^b E
Réactions de crauage					
1	C ₁₂ H ₂₆	=	CH ₄ + C ₁₁ H ₂₂	2,4E+06	31000
2	C ₁₂ H ₂₆	=	C ₂ H ₆ + C ₁₀ H ₂₀	2,0E+06	28700
3	C ₁₂ H ₂₆	=	C ₃ H ₈ + C ₉ H ₁₈	2,0E+06	28700
4	C ₁₂ H ₂₆	=	C ₄ H ₁₀ + C ₈ H ₁₆	2,4E+06	28700
5	C ₁₂ H ₂₆	=	C ₅ H ₁₂ + C ₇ H ₁₄	2,4E+06	28700
6	C ₁₂ H ₂₆	=	C ₆ H ₁₄ + C ₆ H ₁₂	2,0E+06	28700
7	C ₁₂ H ₂₆	=	C ₇ H ₁₆ + C ₅ H ₁₀	2,0E+06	28700
8	C ₁₂ H ₂₆	=	C ₈ H ₁₈ + C ₄ H ₈	2,4E+06	28700
9	C ₁₂ H ₂₆	=	C ₉ H ₂₀ + C ₃ H ₆	2,4E+06	28700
10	C ₁₂ H ₂₆	=	C ₁₀ H ₂₂ + C ₂ H ₄	6,3E+05	28700
Réactions d'alkylation					
11	C ₈ H ₁₈	=	CH ₄ + C ₇ H ₁₄	2,4E+06	31000
12	C ₈ H ₁₈	=	C ₂ H ₆ + C ₆ H ₁₂	1,7E+06	28700
13	C ₈ H ₁₈	=	C ₃ H ₈ + C ₅ H ₁₀	1,7E+06	28700
14	C ₈ H ₁₈	=	C ₄ H ₁₀ + C ₄ H ₈	2,4E+06	28700
15	C ₈ H ₁₈	=	C ₅ H ₁₂ + C ₃ H ₆	2,4E+06	28700
16	C ₈ H ₁₈	=	C ₆ H ₁₄ + C ₂ H ₄	5,9E+05	28700
17	C ₁₂ H ₂₆ + C ₁₁ H ₂₂	=	C ₂₃ H ₄₈	5,5E+04	7000
18	C ₁₂ H ₂₆ + C ₁₀ H ₂₀	=	C ₂₂ H ₄₆	5,5E+04	7000
19	C ₁₂ H ₂₆ + C ₉ H ₁₈	=	C ₂₁ H ₄₄	5,5E+04	7000
20	C ₁₂ H ₂₆ + C ₈ H ₁₆	=	C ₂₀ H ₄₂	5,5E+04	7000
21	C ₁₂ H ₂₆ + C ₇ H ₁₄	=	C ₁₉ H ₄₀	5,5E+04	7000
22	C ₁₂ H ₂₆ + C ₆ H ₁₂	=	C ₁₈ H ₃₈	5,5E+04	7000
23	C ₁₂ H ₂₆ + C ₅ H ₁₀	=	C ₁₇ H ₃₆	5,5E+04	7000
24	C ₁₂ H ₂₆ + C ₄ H ₈	=	C ₁₆ H ₃₄	5,5E+04	7000
25	C ₁₂ H ₂₆ + C ₃ H ₆	=	C ₁₅ H ₃₂	5,5E+04	7000
26	C ₁₂ H ₂₆ + C ₂ H ₄	=	C ₁₄ H ₃₀	2,8E+04	7000
27	C ₈ H ₁₈ + C ₁₁ H ₂₂	=	C ₁₉ H ₄₀	5,9E+04	7000
28	C ₈ H ₁₈ + C ₁₀ H ₂₀	=	C ₁₈ H ₃₈	5,9E+04	7000
29	C ₈ H ₁₈ + C ₉ H ₁₈	=	C ₁₇ H ₃₆	5,9E+04	7000
30	C ₈ H ₁₈ + C ₈ H ₁₆	=	C ₁₆ H ₃₄	5,9E+04	7000
31	C ₈ H ₁₈ + C ₇ H ₁₄	=	C ₁₅ H ₃₂	5,9E+04	7000
32	C ₈ H ₁₈ + C ₆ H ₁₂	=	C ₁₄ H ₃₀	5,9E+04	7000
33	C ₈ H ₁₈ + C ₅ H ₁₀	=	C ₁₃ H ₂₈	5,9E+04	7000
34	C ₈ H ₁₈ + C ₄ H ₈	=	rC ₁₂ H ₂₆ ^c	5,9E+04	7000
35	C ₈ H ₁₈ + C ₃ H ₆	=	C ₁₁ H ₂₄	5,9E+04	7000
36	C ₈ H ₁₈ + C ₂ H ₄	=	C ₁₀ H ₂₂	2,9E+04	7000

^aα : voir ci-dessous, ^bE = cal/mol, c : alcane ramifié

Figure 3.18 : Mécanisme stœchiométrique de la pyrolyse du mélange octane-dodécane

Les lois de vitesse des réactions de crauage et d'alkylation sont (par exemple) les suivantes :

$$\text{Réactions 12 et 13} \quad r_c = [\text{C}_8\text{H}_{17}^{\bullet} \%]_{\text{global}} \cdot k_{\text{décomposition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{ag}}(\text{C}_8\text{H}_{18}) \cdot [\text{C}_8\text{H}_{18}] + k_{\text{ag}}(\text{C}_{12}\text{H}_{26}) \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{26}]}{k_{\text{tg}}}}$$

$$\text{Réaction 36} \quad r_{\text{al}} = [\text{C}_8\text{H}_{17}^{\bullet} \%]_{\text{global}} \cdot k_{\text{addition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{ag}}(\text{C}_8\text{H}_{18}) \cdot [\text{C}_8\text{H}_{18}] + k_{\text{ag}}(\text{C}_{12}\text{H}_{26}) \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_{26}]}{k_{\text{tg}}}} \cdot [\text{C}_2\text{H}_4]$$

Il n'existe pas de constante cinétique au sens d'Arrhenius. Les valeurs α et E données dans le mécanisme ci-dessus sont en fait ($[\alpha]=\text{mol},\text{cm}^3,\text{s}$) :

$$\alpha = \frac{[\mu \cdot \%]_{\text{global}} \cdot A_{\text{décomposition ou addition}}}{\sqrt{k_{\text{tg}}}} \quad \text{et} \quad E = E_{\text{décomposition ou addition}}$$

les valeurs α sont données pour les conditions suivantes :

- mélange équimolaire
- 357°C
- 210 bar

Remarques :

- les paramètres cinétiques donnés dans le mécanisme stœchiométrique ci-dessus n'ont aucun sens physique global (par exemple $E_{\text{décomposition}}$ n'est pas l'énergie d'activation globale de la réaction stœchiométrique dont la vitesse est r_c),
- comme la distribution globale en radicaux $\mu \cdot$ dépend de la composition de départ, les valeurs de α dépendent de cette composition.

Le modèle stœchiométrique fait intervenir :

- 36 réactions moléculaires
- 26 alcanes
 - 2 réactifs
 - 10 alcanes primaires
 - 14 alcanes secondaires
- 10 alcènes

La légende utilisée pour les graphes suivants est :

- ronds : résultats de simulations issus du mécanisme détaillé
- courbes : résultats de simulations correspondant au modèle stœchiométrique

La figure (3.19) montre la variation de la fraction molaire en % des deux réactifs en fonction du temps de séjour.

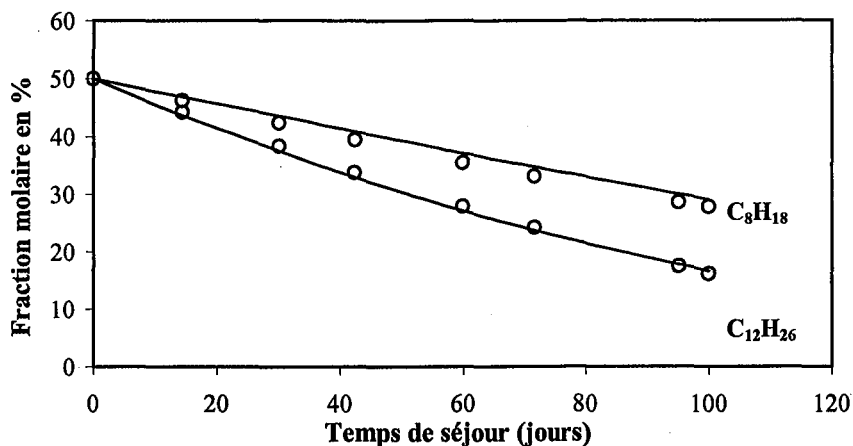


Figure 3.19 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle stœchiométrique (courbes).
Variation de la fraction molaire (en %) de l'octane et du dodécane en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange équimolaire octane-dodécane, 357°C, 210 bar

Les figures suivantes (3.20) et (3.21), montrent, respectivement, la variation de la fraction molaire (en %) de deux alcanes primaires (butane : C_4H_{10} et décane : $C_{10}H_{22}$), et de deux alcanes secondaires ($C_{14}H_{30}$ et $C_{23}H_{48}$).

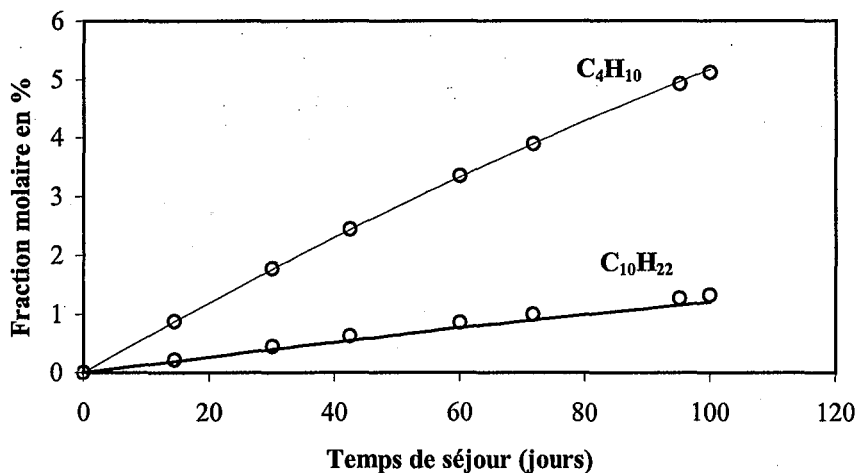


Figure 3.20 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle stœchiométrique (courbes),
Variation de la fraction molaire (en %) du butane et du décane en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange équimolaire octane-dodécane, 357°C, 210 bar

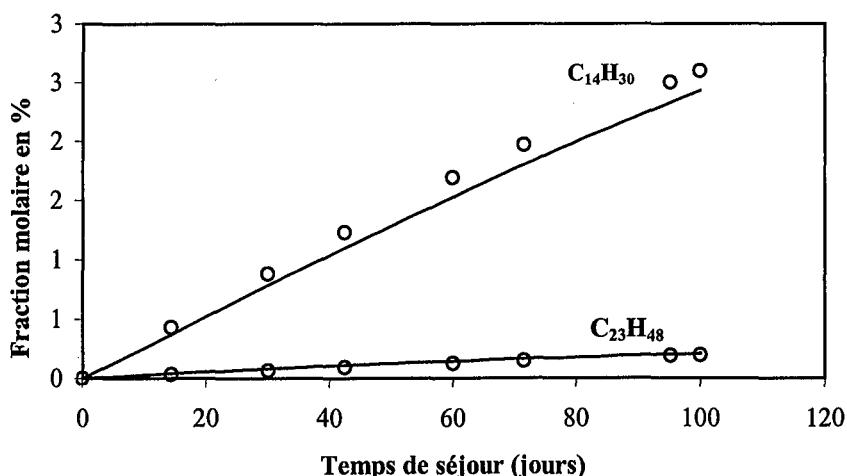


Figure 3.21 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle stœchiométrique (courbes),
Variation de la fraction molaire (en %) de $C_{14}H_{30}$ et $C_{23}H_{48}$ en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange équimolaire octane-dodécane, 357°C, 210 bar

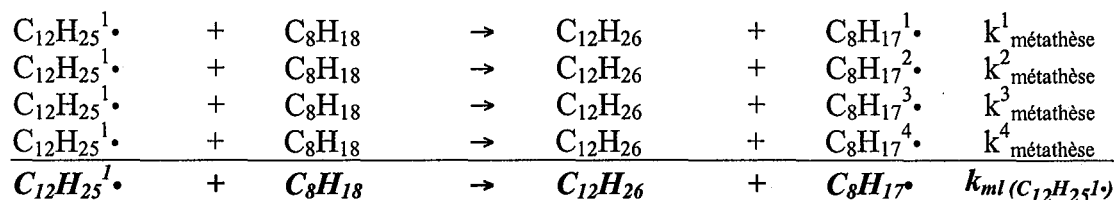
Les figures (3.19), (3.20) et (3.21) montrent un très bon accord entre les résultats simulés issus du mécanisme détaillé et ceux provenant du modèle stœchiométrique.

3.6.4. Réduction de type II : le « lumping » d'espèces

Un mécanisme radicalaire détaillé de pyrolyse d'un mélange d'alcane est en fait la réunion de plusieurs mécanismes radicalaires détaillés de pyrolyse de composés simples complétée par des processus de couplage. Les règles exposées au paragraphe (3.3.) peuvent être appliquées aux composés simples. En ce qui concerne les couplages ils sont de trois types : des métathèses, des additions et des terminaisons.

3.6.4.1. Cas des métathèses croisées

Prenons par exemple les métathèses d'un radical $C_{12}H_{25}^{\bullet}$ avec l'octane :



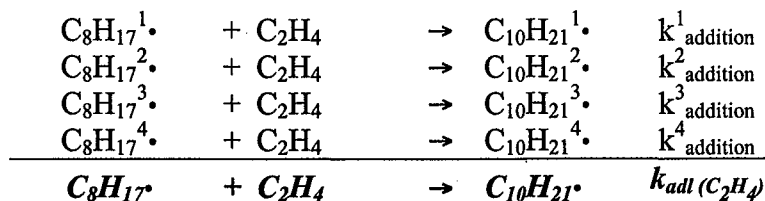
La relation (3.23) peut être appliquée, ce qui conduit à :

$$k_{ml}(C_{12}H_{25}^{\bullet 1}) = k^1_{\text{métathèse}} + k^2_{\text{métathèse}} + k^3_{\text{métathèse}} + k^4_{\text{métathèse}}$$

Un raisonnement identique peut être fait sur l'ensemble des radicaux μ^{\bullet} et des réactifs.

3.6.4.2. Cas des additions

Considérons les additions suivantes :



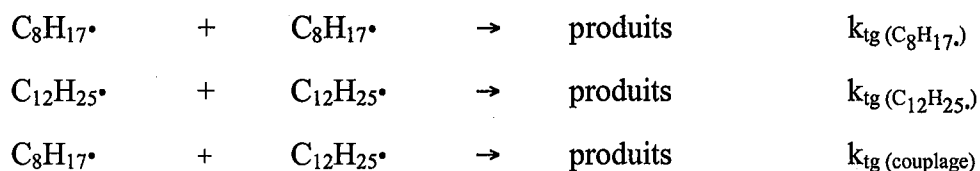
En utilisant la relation (3.30) on obtient (% internes) :

$$\begin{aligned}
 k_{\text{adl}}(\text{C}_2\text{H}_4) = & [\text{C}_8\text{H}_{17}^{\cdot 1} \cdot \%] \cdot k_{\text{addition}}^1 + [\text{C}_8\text{H}_{17}^{\cdot 2} \cdot \%] \cdot k_{\text{addition}}^2 + \\
 & [\text{C}_8\text{H}_{17}^{\cdot 3} \cdot \%] \cdot k_{\text{addition}}^3 + [\text{C}_8\text{H}_{17}^{\cdot 4} \cdot \%] \cdot k_{\text{addition}}^4
 \end{aligned}$$

On opère de façon identique sur l'ensemble des processus d'addition. On notera que dans ce cas $k_{\text{adl}}(\text{C}_2\text{H}_4)$ correspond à la constante cinétique du processus d'addition du radical $\text{C}_8\text{H}_{17}^{\cdot}$ sur l'alcène C_2H_4 . De façon identique, on définira une autre constante cinétique $k_{\text{adl}}(\text{C}_2\text{H}_4)$ pour l'addition du radical $\text{C}_{12}\text{H}_{25}^{\cdot}$ sur l'alcène C_2H_4 .

3.6.4.3. Cas des terminaisons

Ce cas a déjà été traité au paragraphe (3.6.2.3.). On a donc :



On sait calculer les différentes constantes cinétiques de terminaison (cf. § 3.3.4.). Il faut remarquer que seule la distribution interne des radicaux μ^{\cdot} est nécessaire. Or on sait calculer *a priori* cette distribution qui, de plus, est indépendante de la composition de départ. Cette particularité fait que le « lumping » d'espèces sera particulièrement bien adapté aux cas des pyrolyses de mélanges d'alcanes.

Remarque : on peut faire la même constatation pour les processus de décomposition par β -scission (cf. § 3.3.2.) : c'est bien la distribution interne des radicaux μ^{\cdot} qui est nécessaire pour calculer la constante cinétique de décomposition par β -scission.

3.6.4.4. Application au mélange octane – dodécane

Le mécanisme radicalaire « lumpé » ci-dessous modélise la pyrolyse du mélange octane-dodécane (figure 3.22) :

MECANISME PRIMAIRE

				^a A	^b E
Amorçages					
1	C ₈ H ₁₈	→	CH ₃ • + C ₇ H ₁₅ •	1,7E+17	86969
2	C ₈ H ₁₈	→	C ₂ H ₅ • + C ₆ H ₁₃ •	1,0E+17	85524
3	C ₈ H ₁₈	→	C ₃ H ₇ • + C ₅ H ₁₁ •	1,0E+17	86597
4	C ₈ H ₁₈	→	C ₄ H ₉ • + C ₄ H ₉ •	6,2E+16	85259
5	C ₁₂ H ₂₆	→	CH ₃ • + C ₁₁ H ₂₃ •	1,6E+17	86975
6	C ₁₂ H ₂₆	→	C ₂ H ₅ • + C ₁₀ H ₂₁ •	9,2E+16	85559
7	C ₁₂ H ₂₆	→	C ₃ H ₇ • + C ₉ H ₁₉ •	9,0E+16	86620
8	C ₁₂ H ₂₆	→	C ₄ H ₉ • + C ₈ H ₁₇ •	9,4E+16	85413
9	C ₁₂ H ₂₆	→	C ₅ H ₁₁ • + C ₇ H ₁₅ •	9,0E+16	85502
10	C ₁₂ H ₂₆	→	C ₆ H ₁₃ • + C ₆ H ₁₃ •	4,4E+16	85463
Métathèses					
11	CH ₃ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + CH ₄	1,6E+12	12200
12	C ₂ H ₅ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + C ₂ H ₆	1,6E+12	12200
13	C ₃ H ₇ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + C ₃ H ₈	1,6E+12	12200
14	C ₄ H ₉ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + C ₄ H ₁₀	1,6E+12	12200
15	C ₅ H ₁₁ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + C ₅ H ₁₂	1,6E+12	12200
16	C ₆ H ₁₃ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + C ₆ H ₁₄	1,6E+12	12200
17	C ₇ H ₁₅ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + C ₇ H ₁₆	1,6E+12	12200
18	C ₉ H ₁₉ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + C ₉ H ₂₀	1,6E+12	12200
19	C ₁₀ H ₂₁ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + C ₁₀ H ₂₂	1,6E+12	12200
20	C ₁₁ H ₂₃ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + C ₁₁ H ₂₄	1,6E+12	12200
21	CH ₃ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + CH ₄	2,4E+12	12200
22	C ₂ H ₅ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₂ H ₆	2,4E+12	12200
23	C ₃ H ₇ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₃ H ₈	2,4E+12	12200
24	C ₄ H ₉ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₄ H ₁₀	2,4E+12	12200
25	C ₅ H ₁₁ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₅ H ₁₂	2,4E+12	12200
26	C ₆ H ₁₃ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₆ H ₁₄	2,4E+12	12200
27	C ₇ H ₁₅ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₇ H ₁₆	2,4E+12	12200
28	C ₉ H ₁₉ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₉ H ₂₀	2,4E+12	12200
29	C ₁₀ H ₂₁ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₁₀ H ₂₂	2,4E+12	12200
30	C ₁₁ H ₂₃ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₁₁ H ₂₄	2,4E+12	12200
Métathèses croisées					
31	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₈ H ₁₈	→	C ₈ H ₁₇ • + C ₁₂ H ₂₆	1,6E+12	11200
32	C ₈ H ₁₇ • + C ₁₂ H ₂₆	→	C ₁₂ H ₂₅ • + C ₈ H ₁₈	2,4E+12	11200
Décompositions par β-scissions					
33	C ₈ H ₁₇ •	→	CH ₃ • + C ₇ H ₁₄	6,9E+12	31000
34	C ₈ H ₁₇ •	→	C ₂ H ₅ • + C ₆ H ₁₂	4,7E+12	28700
35	C ₈ H ₁₇ •	→	C ₃ H ₇ • + C ₅ H ₁₀	4,7E+12	28700
36	C ₈ H ₁₇ •	→	C ₄ H ₉ • + C ₄ H ₈	6,9E+12	28700
37	C ₈ H ₁₇ •	→	C ₅ H ₁₁ • + C ₃ H ₆	6,7E+12	28700
38	C ₈ H ₁₇ •	→	C ₆ H ₁₃ • + C ₂ H ₄	1,7E+12	28700
39	C ₁₂ H ₂₅ •	→	CH ₃ • + C ₁₁ H ₂₂	4,1E+12	31000
40	C ₁₂ H ₂₅ •	→	C ₂ H ₅ • + C ₁₀ H ₂₀	3,4E+12	28700

41	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$		\rightarrow	$C_3H_7^{\bullet}$	+	C_9H_{18}	3,4E+12	28700
42	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$		\rightarrow	$C_4H_9^{\bullet}$	+	C_8H_{16}	4,1E+12	28700
43	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$		\rightarrow	$C_5H_{11}^{\bullet}$	+	C_7H_{14}	4,1E+12	28700
44	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$		\rightarrow	$C_6H_{13}^{\bullet}$	+	C_6H_{12}	3,4E+12	28700
45	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$		\rightarrow	$C_7H_{15}^{\bullet}$	+	C_5H_{10}	3,4E+12	28700
46	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$		\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	C_4H_8	4,1E+12	28700
47	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$		\rightarrow	$C_9H_{19}^{\bullet}$	+	C_3H_6	4,0E+12	28700
48	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$		\rightarrow	$C_{10}H_{21}^{\bullet}$	+	C_2H_4	1,0E+12	28700

Terminaisons

49	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_8H_{17}^{\bullet}$	\rightarrow	$C_{16}H_{34}$	1,0E+12	0
50	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	\rightarrow	$C_{24}H_{50}$	7,6E+11	0
51	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_8H_{17}^{\bullet}$	\rightarrow	$C_{20}H_{42}$	2,9E+12	0

MECANISME SECONDAIRE**Additions**

52	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	C_2H_4	\rightarrow	$C_{10}H_{21}^{\bullet}$	6,0E+10	7000
53	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	C_3H_6	\rightarrow	$C_{11}H_{23}^{\bullet}$	1,2E+11	7000
54	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	C_4H_8	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	1,2E+11	7000
55	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	C_5H_{10}	\rightarrow	$C_{13}H_{27}^{\bullet}$	1,2E+11	7000
56	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	C_6H_{12}	\rightarrow	$C_{14}H_{29}^{\bullet}$	1,2E+11	7000
57	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	C_7H_{14}	\rightarrow	$C_{15}H_{31}^{\bullet}$	1,2E+11	7000
58	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	C_8H_{16}	\rightarrow	$C_{16}H_{33}^{\bullet}$	1,2E+11	7000
59	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	C_9H_{18}	\rightarrow	$C_{17}H_{35}^{\bullet}$	1,2E+11	7000
60	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{10}H_{20}$	\rightarrow	$C_{18}H_{37}^{\bullet}$	1,2E+11	7000
61	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{11}H_{22}$	\rightarrow	$C_{19}H_{39}^{\bullet}$	1,2E+11	7000
62	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	C_2H_4	\rightarrow	$C_{14}H_{30}$	6,0E+10	7000
63	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	C_3H_6	\rightarrow	$C_{15}H_{32}$	1,2E+11	7000
64	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	C_4H_8	\rightarrow	$C_{16}H_{34}$	1,2E+11	7000
65	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	C_5H_{10}	\rightarrow	$C_{17}H_{36}$	1,2E+11	7000
66	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	C_6H_{12}	\rightarrow	$C_{18}H_{38}$	1,2E+11	7000
67	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	C_7H_{14}	\rightarrow	$C_{19}H_{40}$	1,2E+11	7000
68	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	C_8H_{16}	\rightarrow	$C_{20}H_{42}$	1,2E+11	7000
69	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	C_9H_{18}	\rightarrow	$C_{21}H_{44}$	1,2E+11	7000
70	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{10}H_{20}$	\rightarrow	$C_{22}H_{46}$	1,2E+11	7000
71	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{11}H_{22}$	\rightarrow	$C_{23}H_{48}$	1,2E+11	7000

Métathèses

72	$C_{13}H_{27}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{13}H_{28}$	1,6E+12	12200
73	$C_{14}H_{29}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{14}H_{30}$	1,6E+12	12200
74	$C_{15}H_{31}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{15}H_{32}$	1,6E+12	12200
75	$C_{16}H_{33}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{16}H_{34}$	1,6E+12	12200
76	$C_{17}H_{35}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{17}H_{36}$	1,6E+12	12200
77	$C_{18}H_{37}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{18}H_{38}$	1,6E+12	12200
78	$C_{19}H_{39}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{19}H_{40}$	1,6E+12	12200
79	$C_{20}H_{41}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{20}H_{42}$	1,6E+12	12200
80	$C_{21}H_{43}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{21}H_{44}$	1,6E+12	12200
81	$C_{22}H_{45}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{22}H_{46}$	1,6E+12	12200
82	$C_{23}H_{47}^{\bullet}$	+	C_8H_{18}	\rightarrow	$C_8H_{17}^{\bullet}$	+	$C_{23}H_{48}$	1,6E+12	12200
83	$C_{13}H_{27}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{13}H_{28}$	2,4E+12	12200
84	$C_{14}H_{29}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{14}H_{30}$	2,4E+12	12200
85	$C_{15}H_{31}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{15}H_{32}$	2,4E+12	12200
86	$C_{16}H_{33}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{16}H_{34}$	2,4E+12	12200
87	$C_{17}H_{35}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{17}H_{36}$	2,4E+12	12200
88	$C_{18}H_{37}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{18}H_{38}$	2,4E+12	12200
89	$C_{19}H_{39}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{19}H_{40}$	2,4E+12	12200
90	$C_{20}H_{41}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{20}H_{42}$	2,4E+12	12200
91	$C_{21}H_{43}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{21}H_{44}$	2,4E+12	12200

92	$C_{22}H_{45}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{22}H_{46}$	$2,4E+12$	12200
93	$C_{23}H_{47}^{\bullet}$	+	$C_{12}H_{26}$	\rightarrow	$C_{12}H_{25}^{\bullet}$	+	$C_{23}H_{48}$	$2,4E+12$	12200

^aA : facteur pré-exponentiel en mol,cm³,s, ^bE : énergie d'activation en cal/mol

Figure 3.22 : Mécanisme « lumpé » représentant la pyrolyse du mélange octane-dodécane

Le mécanisme « lumpé » fait intervenir :

- 93 processus radicalaires « lumpés »
- 23 alcanes
 - 2 réactifs
 - 10 alcanes primaires
 - 11 alcanes secondaires
- 10 alcènes
- 23 radicaux
 - 2 radicaux μ^{\bullet}
 - 10 radicaux β^{\bullet}
 - 11 radicaux issus du mécanisme secondaire

Les figures (3.23) et (3.24) présentent, respectivement, les variations de la fraction molaire (en %) des deux réactifs et de la somme de tous les alcanes en fonction du temps.

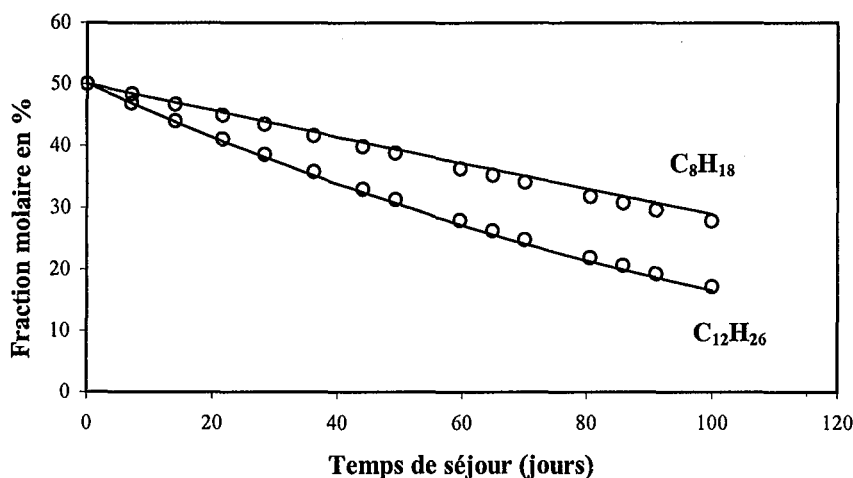


Figure 3.23 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle « lumpé » (courbes).
Variation de la fraction molaire (en %) des deux réactifs en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange équimolaire octane-dodécane, 357°C, 210 bar

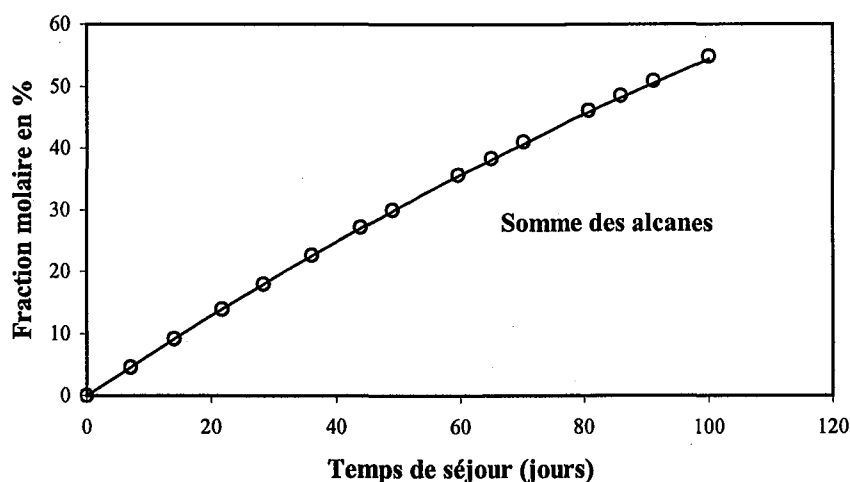


Figure 3.24 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle « lumpé » (courbe).
Variation de la fraction molaire (en %) de la somme de tous les alcanes en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange équimolaire octane-dodécane, 357°C, 210 bar

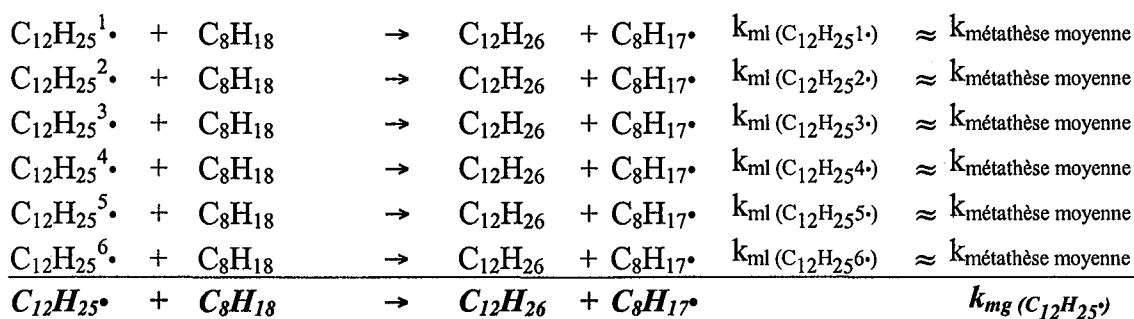
On observe un parfait accord entre les résultats issus de la simulation du mécanisme « lumpé » et ceux provenant du mécanisme détaillé.

3.6.5. Réduction de type III : le modèle générique

Le modèle générique est un « lumping » d'espèces radicalaires et moléculaires à la fois. Il suffit donc de faire la somme des deux sous-mécanismes génériques complétés par des processus croisés. Ceux-ci concernent les métathèses, les additions et les terminaisons.

3.6.5.1. Cas des métathèses croisées

Prenons par exemple les métathèses croisées suivantes :



Avec $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\bullet =$ somme des radicaux $\mu\bullet$ issus du dodécane

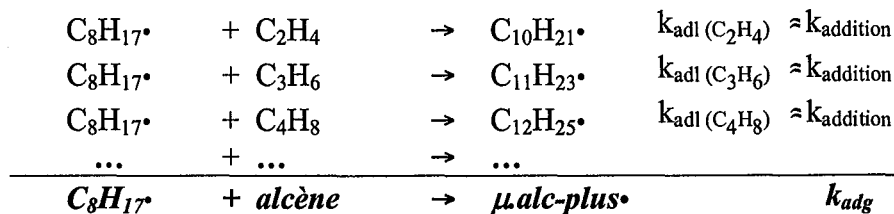
En appliquant la relation (3.32) on a :

$$k_{\text{mg}}(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\bullet) = 6 \cdot k_{\text{métathèse moyenne}} \quad \text{avec } k_{\text{métathèse moyenne}} = k(\text{s,s}) \text{ (valeur du tableau 2.1)}$$

On opère de façon identique sur l'ensemble des autres processus de métathèses croisées.

3.6.5.2. *Cas des additions*

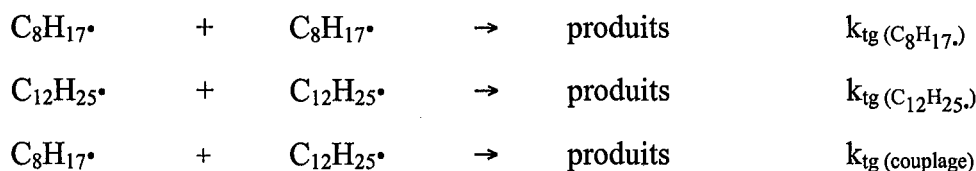
Considérons les additions suivantes :



La relation (3.38) fournit le résultat suivant : $k_{\text{adg}} = k_{\text{addition}}$

3.6.5.3. *Cas des terminaisons croisées*

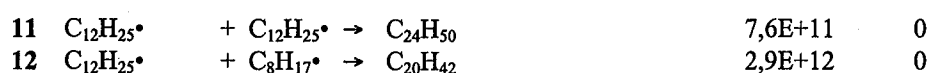
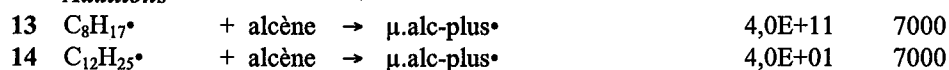
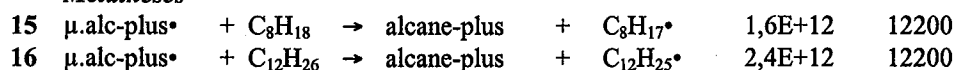
Ce cas est identique à celui du paragraphe (3.6.4.3) ; on écrit donc les processus suivants :

3.6.5.4. *Application au mélange octane – dodécane*

Le mécanisme générique ci-dessous modélise la pyrolyse du mélange octane - dodécane (figure 3.25).

MECANISME PRIMAIRE

				^a A	^b E
Amorçages					
1	C_8H_{18}	$\rightarrow \beta\cdot$	+ $\beta\cdot$	3,7E+17	85901
2	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	$\rightarrow \beta\cdot$	+ $\beta\cdot$	5,1E+17	85788
Métathèses					
3	$\beta\cdot$	+ C_8H_{18}	\rightarrow alcane-moins + $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot$	1,6E+12	12200
4	$\beta\cdot$	+ $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	\rightarrow alcane-moins + $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot$	2,4E+12	12200
Métathèses croisées					
5	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot$	+ C_8H_{18}	\rightarrow $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot$ + $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	1,6E+12	11200
6	$\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot$	+ $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	\rightarrow $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot$ + C_8H_{18}	2,4E+12	11200
Décompositions par β-scission					
7	$\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot$	$\rightarrow \beta\cdot$	+ alcène	3,0E+13	28700
8	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot$	$\rightarrow \beta\cdot$	+ alcène	3,0E+13	28700
9	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\cdot$	$\rightarrow \text{C}_8\text{H}_{17}\cdot$	+ alcène	4,3E+12	28700
Terminaisons					
10	$\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot$	+ $\text{C}_8\text{H}_{17}\cdot$	$\rightarrow \text{C}_{16}\text{H}_{34}$	1,0E+12	0

**MECANISME SECONDAIRE***Additions**Métathèses*

^aA : facteur pré-exponentiel en mol,cm³,s ^bE : énergie d'activation en cal/mol

Figure 3.25 : Mécanisme générique représentant la pyrolyse du mélange octane-dodécane

Le mécanisme générique implique :

- 16 processus génériques
- 7 alcanes
 - 2 réactifs
 - 4 alcanes primaires
 - 1 alcane secondaire
- 1 alcène
- 4 radicaux
 - 2 radicaux $\mu\cdot$
 - 1 radical $\beta\cdot$
 - 1 radical issu du mécanisme secondaire ($\mu.alc-plus\cdot$)

Les figures (3.26) et (3.27) présentent, respectivement, les variations de la fraction molaire (en %) des deux réactifs et de la somme de tous les alcanes en fonction du temps.

On retrouve, dans ce cas également, un très bon accord entre les résultats issus de la simulation du mécanisme générique et ceux calculés à partir du mécanisme détaillé.

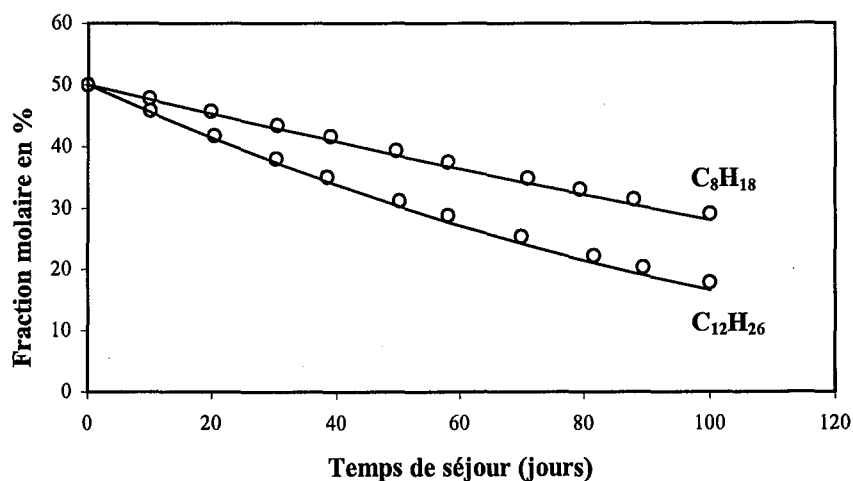


Figure 3.26 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle générique (courbe).
Variation de la fraction molaire (en %) des deux réactifs en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange équimolaire octane-dodécane, 357°C, 210 bar

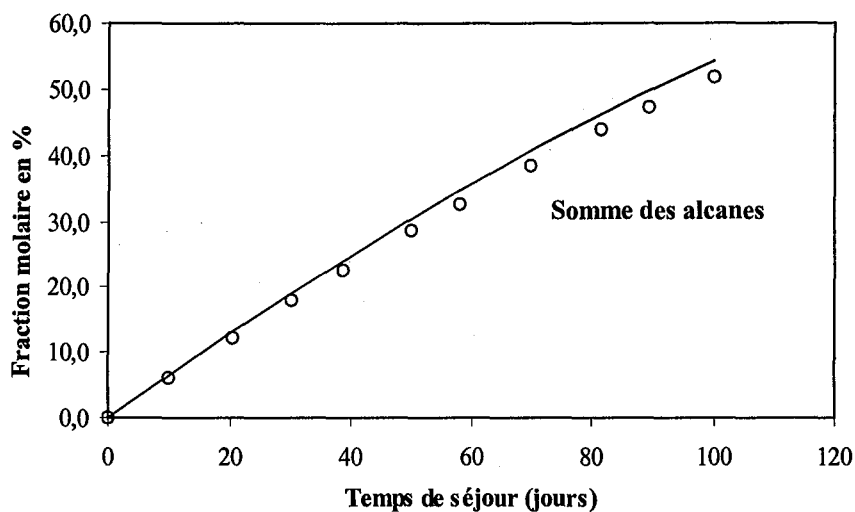
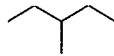
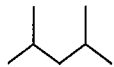



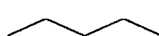



Figure 3.27 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle générique (courbe).
Variation de la fraction molaire (en %) de la somme de tous les alcanes en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange équimolaire octane-dodécane, 357°C, 210 bar

3.7. Application à deux pyrolyses de mélanges d'alcanes

Les méthodes de réduction vont être appliquées à deux mélanges d'alcanes. Un mélange n°1 composé de deux alcanes ramifiés et un mélange n°2 comprenant cinq alcanes dont deux sont ramifiés.

Composition des mélanges :

<u>Mélange n°1 :</u>	3-méthylpentane à 60 % molaire		rC ₆ H ₁₄	:
	2,4-diméthylpentane à 40 % molaire		rC ₇ H ₁₆	
<u>Mélange n°2 :</u>	pentane à 40 % molaire		C ₅ H ₁₂	
	hexane à 20 % molaire		C ₆ H ₁₄	
	heptane à 10 % molaire		C ₇ H ₁₆	
	3-méthylpentane à 20 % molaire		rC ₆ H ₁₄	
	2,4-diméthylpentane à 10 % molaire		rC ₇ H ₁₆	

Pour chaque mélange on comparera les résultats de simulation issus du mécanisme détaillé et ceux provenant des mécanismes réduits. Les simulations seront faites à 357°C, 210 bar, réacteur fermé.

3.7.1. Pyrolyse du mélange binaire n°1

Le mécanisme radicalaire primaire détaillé et secondaire partiel représentant la pyrolyse du mélange n°1 comporte 1099 processus dont la description est donnée en Annexe 3.7.

3.7.1.1. Réduction de type I : le modèle stœchiométrique

Le modèle stœchiométrique représentant la pyrolyse du mélange n°1 est donné en Annexe 3.7 ; il comporte 19 réactions moléculaires.

La figure (3.28) présente la variation de la fraction molaire en réactifs en fonction du temps.

La figure (3.29) montre la variation de la fraction molaire de deux alcanes primaires (éthane et butane) et de la somme des alcanes secondaires.

Les figures (3.28) et (3.29) prouvent la robustesse de la méthode sur un mélange de deux alcanes non linéaires.

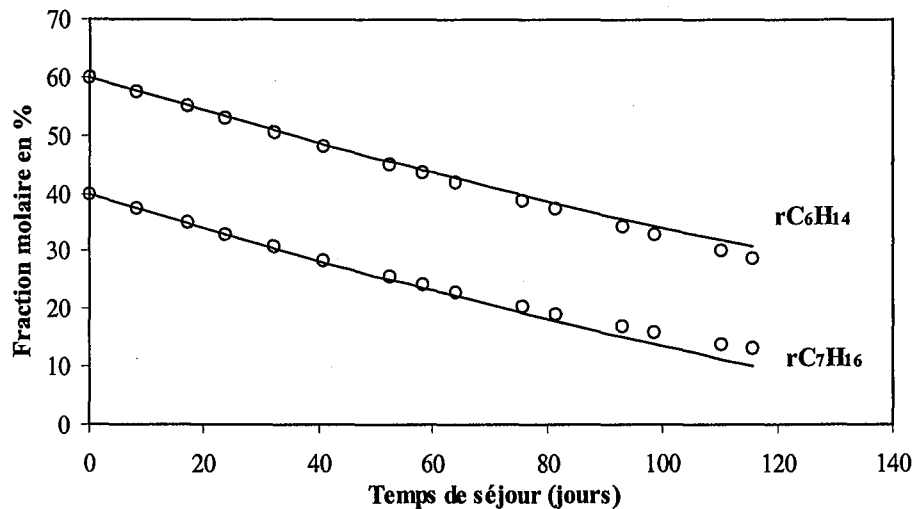


Figure 3.28 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle stœchiométrique (courbes).
Variation de la fraction molaire en % des réactifs en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°1, 357°C, 210 bar

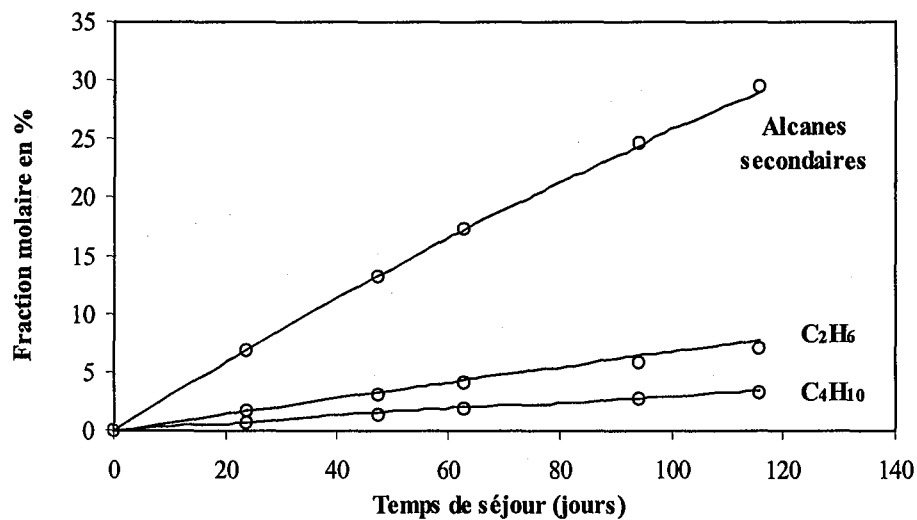


Figure 3.29 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle stœchiométrique (courbes).
Variation de la fraction molaire en % de deux alcanes primaires (éthane, butane) et de la somme des alcanes secondaires en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°1, 357°C, 210 bar

3.7.1.2. Réduction de type II : le « lumping » d'espèces

Le mécanisme « lumpé » représentant la pyrolyse du mélange n°1, est donné en Annexe 3.7; il implique 67 processus.

Les figures (3.30) et (3.31) montrent, respectivement, les variations de la fraction molaire en % des deux réactifs et de la somme des alcanes secondaires.

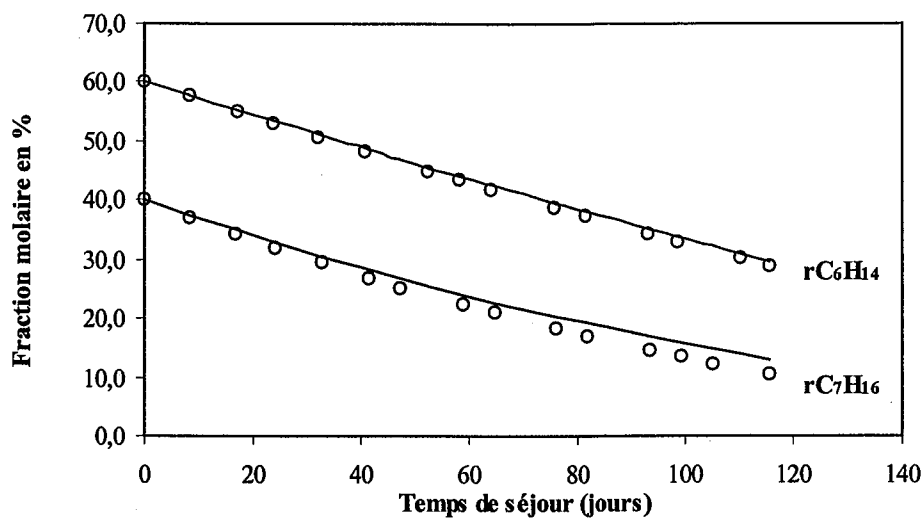


Figure 3.30 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le mécanisme « lumpé » (courbes).
Variation de la fraction molaire (en %) des réactifs en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°1, 357°C, 210 bar

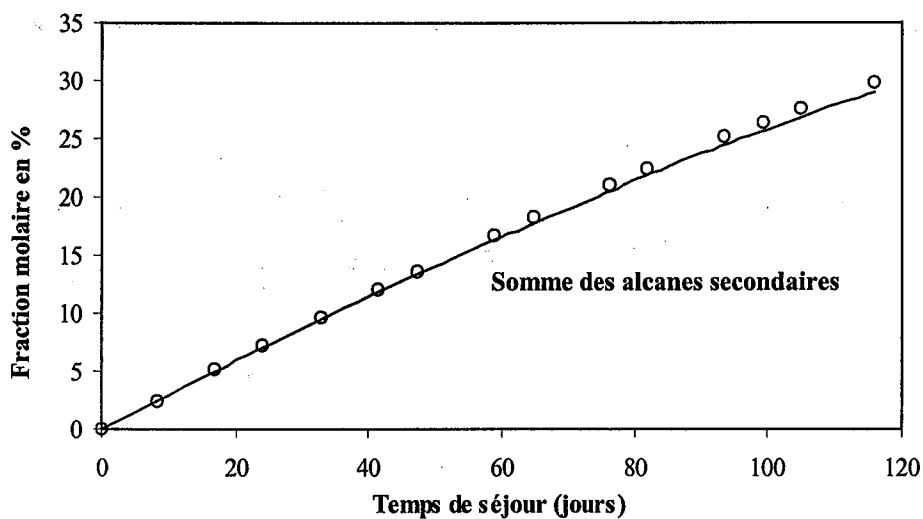


Figure 3.31 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le mécanisme « lumpé » (courbe).
Variation de la fraction molaire (en %) de la somme des alcanes secondaires en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°1, 357°C, 210 bar

Il est clair que le « lumping » d'espèces s'applique également parfaitement au mélange de deux alcanes ramifiés.

3.7.1.3. Réduction de type III : le modèle générique

Le modèle générique représentant la pyrolyse du mélange n°1 est donné en Annexe 3.7 ; il comporte 22 processus.

Les figures (3.32) et (3.33) présentent, respectivement, les variations de la fraction molaire en % des deux réactifs et de la quantité totale en alcane.

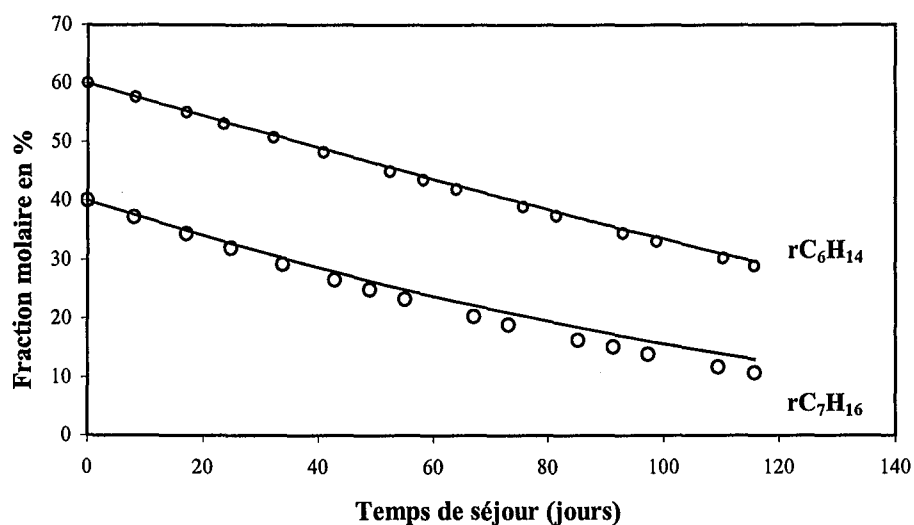


Figure 3.32 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le mécanisme générique (courbes).
Variation de la fraction molaire (en %) des réactifs en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°1, 357°C, 210 bar

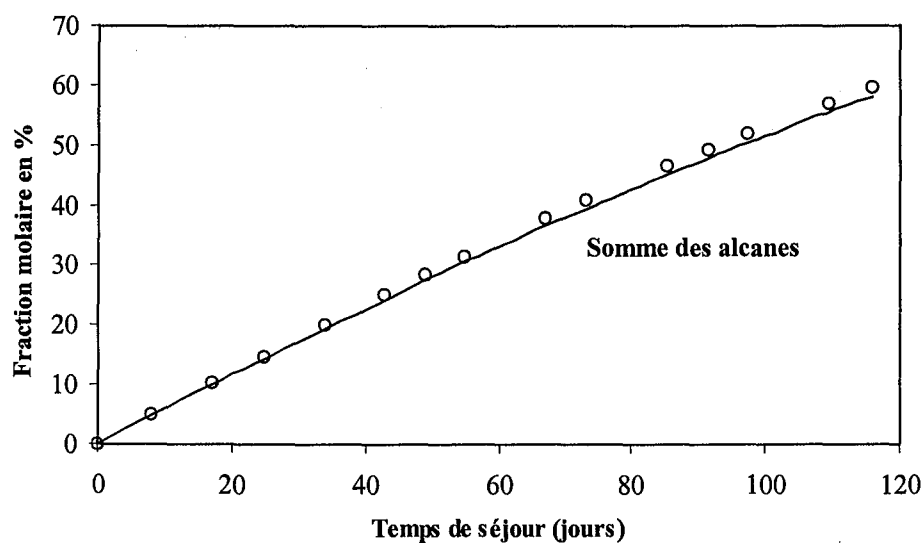


Figure 3.33 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le mécanisme générique (courbes),
Variation de la fraction molaire (en %) de la somme totale des alcanes en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°1, 357°C, 210 bar

On a un accord parfait entre les résultats issus de la simulation du mécanisme détaillé et ceux provenant du mécanisme réduit générique.

3.7.2. Pyrolyse du mélange n°2 à cinq alcanes

La description qualitative du mécanisme primaire détaillé et secondaire partiel correspondant à la pyrolyse de cinq alcanes (mélange n°2) se trouve en Annexe 3.8 ; ce mécanisme implique 7673 processus.

3.7.2.1. Réduction de type I : le modèle stœchiométrique

Le mécanisme stœchiométrique modélisant la pyrolyse du mélange n°2 est donné en Annexe 3.8 ; il comporte 46 réactions moléculaires.

Les deux figures (3.34) montrent la variation de la fraction molaire en % des cinq réactifs en fonction du temps.

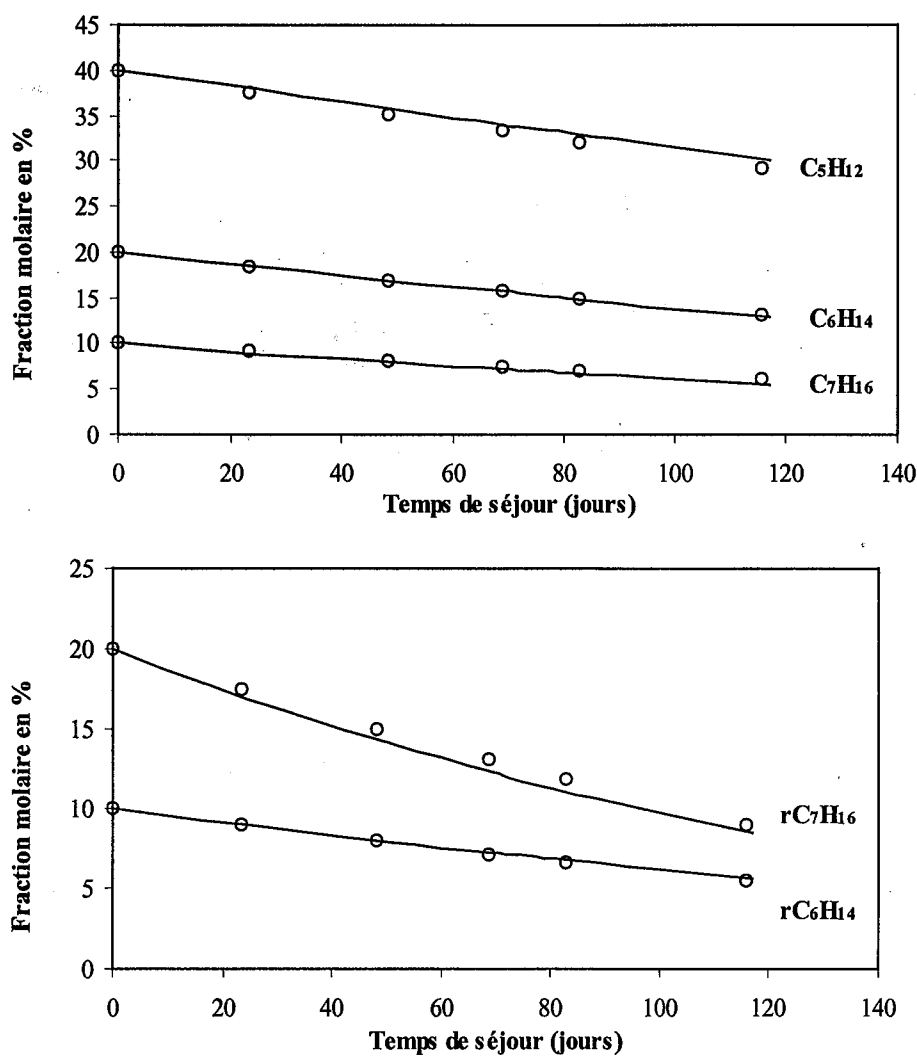


Figure 3.34 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle stœchiométrique (courbes).
Variation de la fraction molaire (en %) des réactifs en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°2, 357°C, 210 bar

Les figures (3.35) et (3.36) présentent la variation des fractions molaires de deux alcanes primaires (CH_4 et C_2H_6), de la somme des alcanes secondaires et de la somme de tous les alcanes (primaires et secondaires).

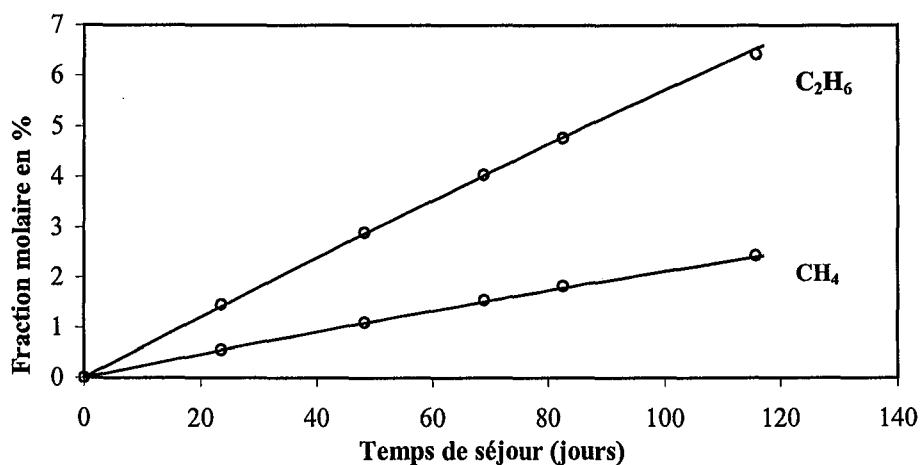


Figure 3.35 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle stœchiométrique (courbes).
Variation de la fraction molaire (en %) de deux alcanes primaires (méthane, éthane) en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°2, 357°C, 210 bar

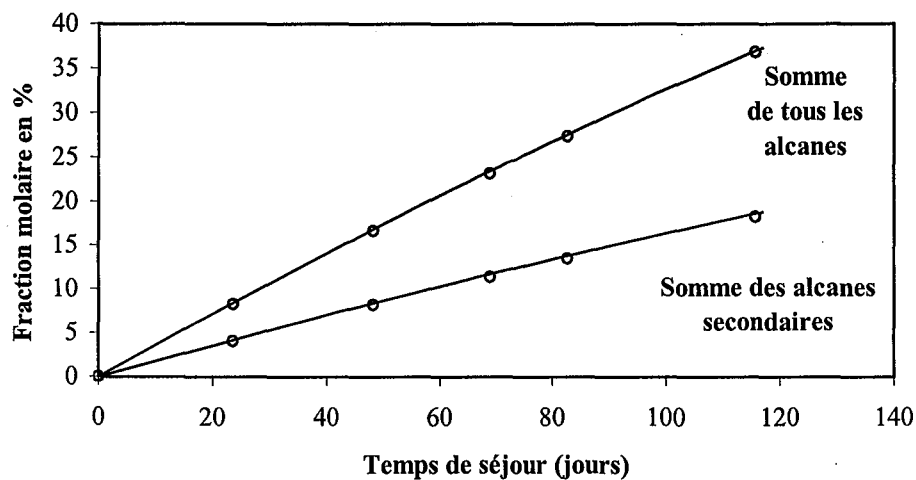


Figure 3.36 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le modèle stœchiométrique (courbes).
Variation de la fraction molaire (en %) de la somme totale des alcanes et de la somme des alcanes secondaires en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°2, 357°C, 210 bar

On observe un excellent accord entre les résultats de simulation issus du modèle stœchiométrique et ceux provenant du mécanisme détaillé.

3.7.2.2. Réduction de type II : le « lumping » d'espèces

Le mécanisme « lumpé » est donné en Annexe 3.8 ; il comporte 144 processus radicalaires.

La figure (3.37) présente la variation de la fraction molaire en % des réactifs au cours du temps.

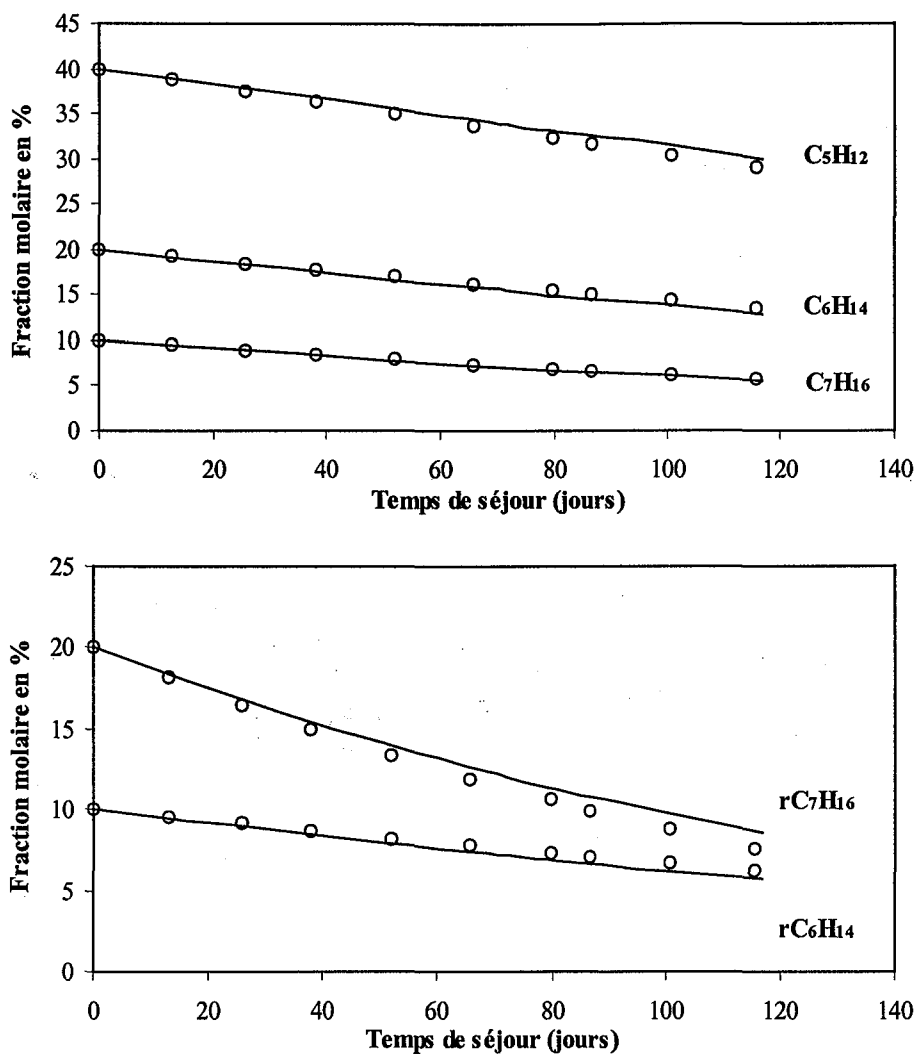


Figure 3.37 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le mécanisme « lumpé » (courbes).
Variation de la fraction molaire (en %) des réactifs en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°2, 357°C, 210 bar

La figure (3.38) montre la variation de la fraction molaire du butane, du propane et des alcanes secondaires.

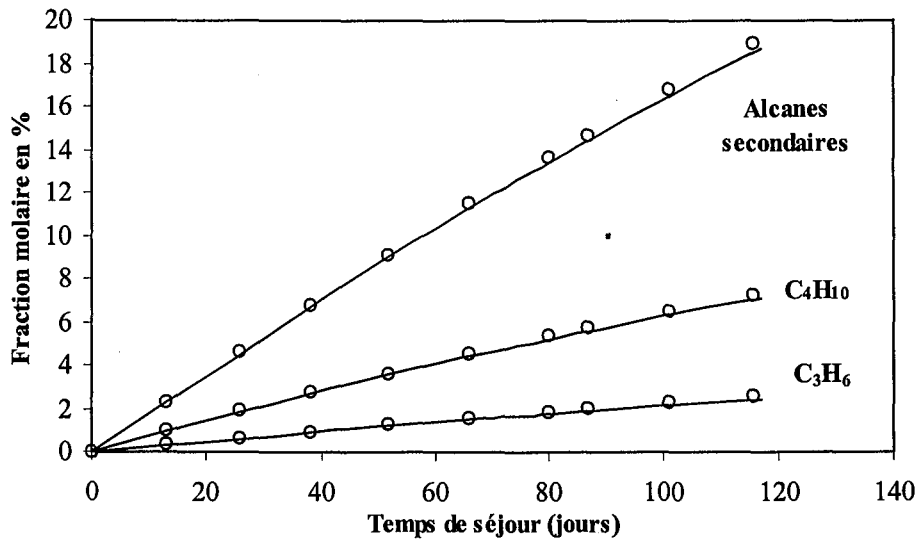


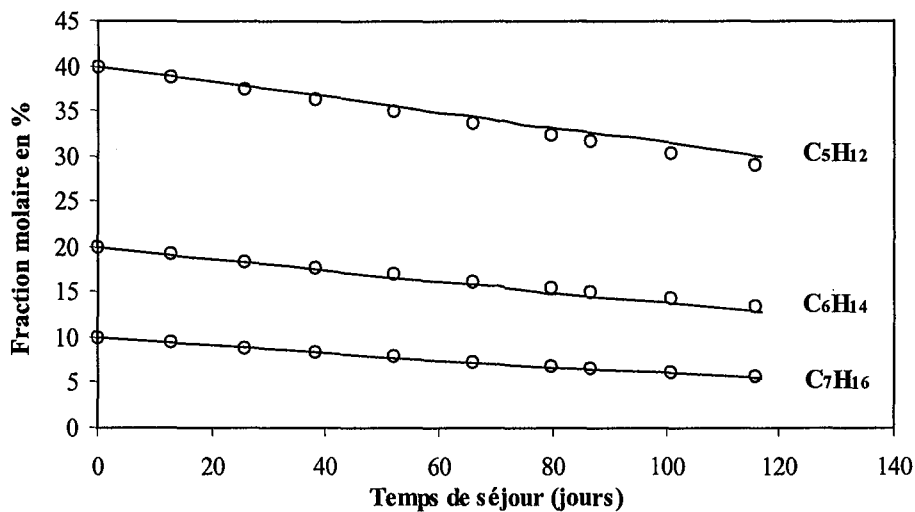
Figure 3.38 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le mécanisme « lumpé » (courbes).
Variation de la fraction molaire (en %) du propane, du butane et de la somme des alcanes secondaires en
fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°2, 357°C, 210 bar

A nouveau, on obtient un très bon accord entre les résultats de simulation provenant du modèle réduit par « lumping » d'espèces et ceux issus du mécanisme détaillé.

3.7.2.3. Réduction de type III : le modèle générique

Le mécanisme correspondant est donné en Annexe 3.8; il comporte 61 processus génériques.

La figure (3.39) montre la variation de la fraction molaire en % des réactifs au cours du temps.



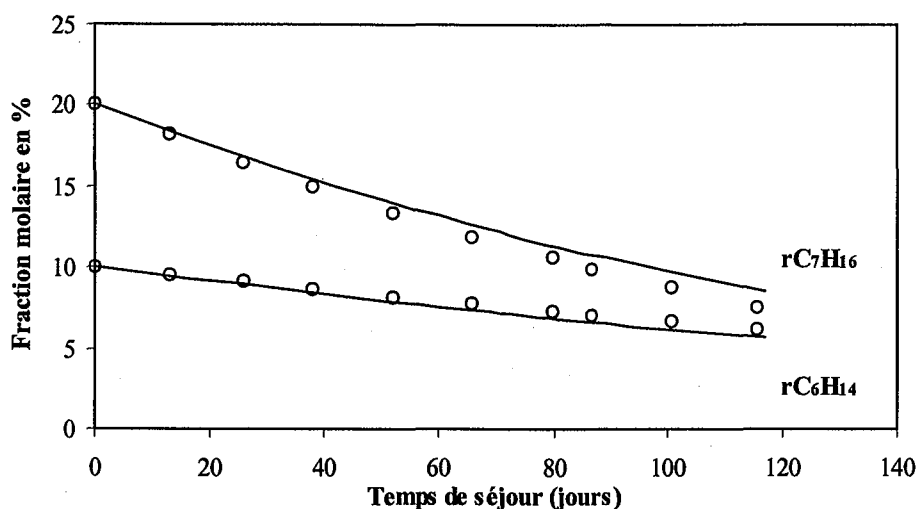


Figure 3.39 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le mécanisme générique (courbes).
Variation de la fraction molaire (en %) des réactifs en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°2, 357°C, 210 bar

La figure (3.40) montre la variation de la fraction molaire de la somme des alcanes primaires et secondaires.

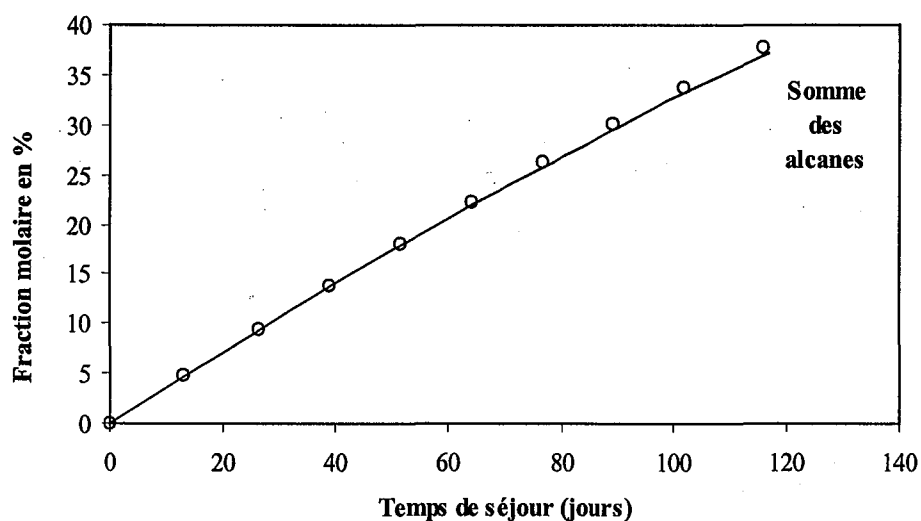


Figure 3.40 : Comparaison entre le mécanisme détaillé (ronds) et le mécanisme générique (courbe).
Variation de la fraction molaire (en %) de la somme totale des alcanes en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange n°2, 357°C, 210 bar

On a un parfait accord entre les résultats de simulation obtenus à partir du modèle générique et ceux issus du mécanisme détaillé.

3.8. Conclusion

Trois méthodes de réduction ont été développées et appliquées à différents cas de pyrolyses d'alcanes. Par comparaison entre les résultats de simulation issus du mécanisme détaillé et ceux provenant d'un mécanisme réduit de type I, II ou III, on a montré la validité de ces méthodes.

Ces trois méthodes fournissent des informations ainsi que des degrés de réduction différents. Le tableau 3.4 regroupe le nombre de processus et d'espèces impliqués dans les divers mécanismes détaillés et réduits étudiés dans ce chapitre.

Tableau 3.4 : Récapitulation du nombre de processus et d'espèces dans les différentes pyrolyses d'alcanes étudiées précédemment

Pyrolyses étudiées	<i>Nombre de processus</i>			
	Mécanisme Détaillé	Modèle stœchiométrique	« Lumping » d'espèces	Modèle Générique
Hexane	214	8	42	8
Octane-Dodécane	1974	36	93	16
Mélange n°1	1099	19	67	22
Mélange n°2	7673	46	144	61
<i>Nombre d'espèces (moléculaires et radicalaires)</i>				
Hexane	85	13	29	9
Octane-Dodécane	395	36	56	12
Mélange n°1	298	17	41	10
Mélange n°2	988	22	61	17

Les méthodes de réduction développées permettent de réduire le nombre de processus mais également le nombre d'espèces et ceci a une incidence directe sur le temps de calcul. Il est important de remarquer que les réductions sont basées sur des principes chimiques et non mathématiques et donc que les réactions écrites et les constantes cinétiques utilisées ont un réel sens physique. L'excellent accord entre les résultats provenant du mécanisme détaillé et ceux issus des mécanismes réduits prouve la validité des diverses approches.

Le modèle stœchiométrique est très intéressant puisqu'il permet de réduire considérablement les mécanismes tout en gardant un maximum d'information chimique. Néanmoins trois inconvénients majeurs subsistent, qui sont les suivants :

- il est nécessaire de connaître la distribution globale en radicaux $\mu\cdot$; or cette distribution dépend de la composition de départ (ceci impose de recalculer, à chaque nouvelle composition, le paramètre α),
- il est nécessaire de disposer d'un simulateur capable de prendre en compte des lois de vitesse de formulation complexe (modification délicate de CHEMKIN II),
- les constantes cinétiques de chaque réaction n'ont pas directement de sens physique mais elles sont issues de vraies constantes cinétiques.

Le « lumping » d'espèces est très facile à mettre en œuvre puisqu'il ne nécessite de connaître que la distribution interne des radicaux $\mu\cdot$, distribution que l'on peut calculer *a priori* et qui est indépendante de la composition initiale du mélange. Il fournit un maximum d'information chimique et ne nécessite pas de changement dans les lois de vitesse. Néanmoins la réduction en terme de nombre de processus et d'espèces est moins importante qu'avec les deux autres méthodes.

Le modèle générique, pour les mêmes raisons que le « lumping » d'espèces, est très facile à écrire. On réduit de façon importante le nombre de processus ; néanmoins, on perd énormément d'informations chimiques puisque toutes les espèces de même type sont regroupées dans une seule classe (les alcanes primaires ensemble, les alcènes ensemble, ...).

Le tableau (3.5) regroupe les principales caractéristiques des différentes méthodes de réduction.

Tableau 3.5 : Comparaison des différentes méthodes de réduction

	Stœchiométrique	« Lumping »	Générique
Type de réactions	moléculaire	radicalaire	radicalaire
Ordre	fractionnaire	moléculaireité (entier)	moléculaireité (entier)
Perte d'informations chimiques	pas d'information sur les radicaux	pas d'information sur la répartition des isomères	pas d'information sur la distribution des composés
Réduction du nombre de processus	très forte	forte	très forte
Réduction du nombre d'espèces	très forte	forte	très forte
Distribution des radicaux $\mu\cdot$	distribution globale	distribution interne	distribution interne
Prise en compte de co-réactions avec des produits autres que des alcanes	impossible	possible	possible

Compte tenu de ce qui précède, pour modéliser la pyrolyse d'un mélange complexe d'alcane on utilisera préférentiellement la méthode de réduction de type II puisque c'est la méthode qui offre une réduction acceptable tout en gardant le maximum d'information chimique.

Le « lumping » exposé dans ce chapitre est un « lumping » de radicaux μ uniquement. Le modèle générique est un regroupement poussé de tous les radicaux et de toutes les molécules. La méthode de réduction la plus efficace sera donc une méthode mixte type II - type III. Par un regroupement judicieux d'espèces radicalaires et moléculaires, on obtiendra un modèle qui offrira une réduction maximale tout en gardant le maximum d'information chimique.

Des composés ayant un effet inhibiteur ou accélérateur sur la décomposition des alcanes sont présents dans les pétroles. L'objectif des deux chapitres suivants sera donc l'étude de tels composés.

Chapitre 4

Inhibition de la pyrolyse des alcanes

Malgré le nombre conséquent d'études tant expérimentales que théoriques, la transformation thermique des pétroles reste encore mal comprise. Bien qu'il soit admis que les alcanes se décomposent en alcanes plus petits et en alcènes (cinétique primaire) et que par des réactions d'addition sur les alcènes on obtienne des alcanes plus lourds (cinétique secondaire, cf. chapitre 2.), l'influence chimique et cinétique des autres composés présents dans les pétroles n'a pas encore été clairement élucidée. Certains d'entre eux peuvent en effet avoir une influence inhibitrice ou accélératrice sur la décomposition thermique des alcanes. Ainsi, les composés hydroaromatiques, tels que la tétraline (1,2,3,4 tétrahydronaphtalène), sont reconnus comme ayant un effet inhibiteur sur la pyrolyse des alcanes (*McMillen et al. 1987a*, *Song et al. 1994*). De telles molécules sont qualifiées de « donneurs d'hydrogène » par les géochimistes.

Nous étudierons dans ce chapitre deux inhibiteurs : la tétraline (molécule présente dans les pétroles et les charbons), et le toluène qui est un inhibiteur classique en cinétique radicalaire.

4.1. Etude de deux inhibiteurs (« donneurs d'hydrogène ») : la tétraline et le toluène

Avant d'étudier l'effet cinétique d'un inhibiteur (ou « donneur d'hydrogène ») sur la pyrolyse d'alcanes, il est nécessaire de connaître avant tout le mécanisme de décomposition de la molécule seule. C'est pourquoi le présent paragraphe est essentiellement consacré à l'étude de la pyrolyse de la tétraline pure (§ 4.1.1. à 4.1.6.). La décomposition thermique du toluène sera évoquée rapidement en fin de paragraphe (§ 4.1.7.).

4.1.1. Pyrolyse de la tétraline pure

La tétraline (1,2,3,4 dihydronaphtalène, schéma 4.1) est reconnue depuis longtemps comme un bon « donneur d'hydrogène » (*McMillen et al. 1987a*). C'est un composé modèle de la famille des hydroaromatiques, intervenant en particulier dans la liquéfaction des charbons (*Curran et al. 1967*, *Vernon 1980*, *De Viegler et al. 1984*). La tétraline est un « donneur d'hydrogène » car la liaison C-H en α du cycle saturé est très faible (85 kcal/mol, cf. Annexe 4.1) au lieu de 98 kcal/mol environ pour un hydrogène secondaire dans un alcane.

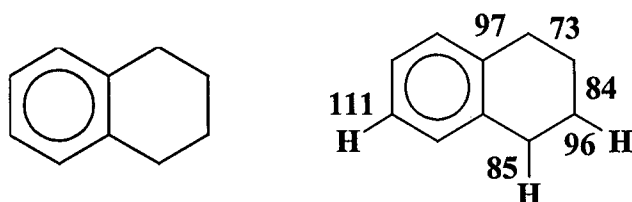


Schéma 4.1 : Formule semi-développée et énergies de liaison (en kcal/mol) de la tétraline

Plusieurs études ont montré que la décomposition de la tétraline implique des processus radicalaires (exemple *Poutsma 1990*), mais aucune de ces études ne fournit de mécanisme détaillé de la pyrolyse. Une brève revue bibliographique sur la transformation thermique de la tétraline conduit aux résultats suivants.

Hooper et al. (1978) ont pyrolysé de la tétraline sur des périodes de 2 à 6 heures et sur une plage de température comprise entre 300 et 450°C. Le produit principal est le 1-méthylindane et les produits mineurs sont le naphthalène, le n-butylbenzène, l'éthylbenzène, le propylbenzène, l'indane ou l'indène et le toluène. Initialement la formation du naphthalène était expliquée à l'aide de réactions de dismutation (*Yen et al. 1976*), mais, selon Hooper, le fait de détecter la présence de dihydrogène gazeux prouve que le naphthalène est formé par des processus de déshydrogénation. L'auteur interprète la formation de l'éthylbenzène, du propylbenzène et du toluène par un craquage de la chaîne alkyle du n-butylbenzène.

Suite à une revue bibliographique, *Poutsma (1990)* pensait que la pyrolyse de la tétraline s'effectuait selon 4 types de réactions : (1) une contraction de cycle pour former le 1-méthylindane, l'indane et l'indène, (2) des déshydrogénations pour générer le 1,2-dihydronaphthalène et le naphthalène, (3) une ouverture de cycle pour former le n-butylbenzène, (4) une perte de 2 carbones ainsi que des coupures C-C pour conduire au benzocyclobutène, au styrène et aux alkylbenzènes. En phase liquide et pour des températures autour de 400°C, ces réactions sont dans l'ordre d'importance suivant : (1) > (2) > (3) >> (4).

Grigor'eva et al. (1991a, 1991b, 1991c) ont étudié la pyrolyse de la tétraline entre 350 et 510°C. Le 1-méthylindane, le naphthalène et le n-butylbenzène furent trouvés majoritaires, tandis que l'éthylbenzène, le toluène et l'orthoxylène se révélèrent être des produits mineurs. Les auteurs ont proposé un modèle cinétique représentant la formation des espèces majoritaires mais les valeurs des constantes cinétiques sont obtenues par la résolution

mathématique d'un système différentiel basé sur une trentaine d'expériences. Sur la plage de température étudiée, une énergie d'activation moyenne de 59 kcal/mol a été trouvée.

Un certain nombre d'expériences ont été menées par *Khorasheh et Gray (1993b)* sur la tétraline pure, dans les conditions expérimentales suivantes : 430-450°C et temps de séjours d'une heure environ. Les composés majoritaires sont les mêmes que dans les études précédentes. En ce qui concerne les produits mineurs, deux types de composés spécifiques ont été identifiés : des composés en C₁₀ comme le méthyl-phényl-propène résultant de la décomposition d'un radical tétralyle (provenant de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur la tétraline), ainsi que des composés en C₂₀ résultant probablement de la recombinaison de radicaux tétralyle ou de l'addition de ces mêmes radicaux sur le 1,2-dihydronaphtalène (*Frantz et al. 1984*). Pour expliquer la formation de n-butylbenzène, les auteurs ont proposé des réactions de transfert d'hydrogène (« RHT : Radical Hydrogen Transfer »), réactions où un radical libère un hydrogène en position β, qui va se fixer sur une molécule insaturée. Proposé à l'origine, entre autres, par *McMillen et al. (1987a, 1987b, 1989)*, ces réactions sont, semble-t-il, à l'origine de processus de scission dans la pyrolyse du charbon et notamment du clivage de liaisons C_{aryl}-C_{alkyl} lors de la pyrolyse de composés polyaromatiques (*Savage et al. 1989, Smith et Savage 1991, 1992a, 1992b*).

Malgré le nombre conséquent d'études sur la transformation thermique de la tétraline pure, le mécanisme de décomposition reste peu clair. L'objectif des paragraphes suivants consiste à élucider ce mécanisme en construisant un modèle cinétique le plus exhaustif possible et en confrontant ce modèle à certains résultats expérimentaux.

4.1.2. Construction du modèle cinétique

Un modèle cinétique radicalaire de la transformation thermique de la tétraline a été élaboré. On a utilisé une approche systématique pour expliquer la formation des composés primaires et un certain nombre de processus secondaires ont été ajoutés. Considérons les différents types de processus élémentaires pris en compte :

Remarque : les numéros des réactions n'ont aucun rapport avec ceux des réactions correspondantes en Annexe 4.2.

MECANISME PRIMAIRE

Le mécanisme primaire comprend les types de réactions suivants : amorçages, RHT, métathèses, isomérisations, contractions de cycle, décompositions, additions et terminaisons (dismutations et recombinaisons). La figure 4.1 montre quelques exemples de réactions présentes dans le modèle.

Réactions d'amorçage : (réactions 1 et 2), les réactions d'amorçage correspondent à des homolyses monomoléculaires. Un calcul thermodynamique (cf. Annexe 4.1) conduit à l'estimation des différentes énergies de liaison dans la tétraline (cf. Schéma 4.1). Compte tenu des valeurs obtenues, les amorçages les plus importants impliquent la rupture de la liaison C-C en β du cycle benzénique, conduisant au biradical (réaction 1), ainsi que la rupture de la liaison C-H en α du cycle benzénique, produisant le radical 1-tétralyle (réaction 2).

Réactions de RHT : (réaction 3), ces réactions impliquent le transfert d'un atome d'hydrogène d'un radical (formant ainsi un alcène) sur un site accepteur d'une molécule et ont été l'objet de nombreuses controverses. Par le biais d'un calcul quantique, *Frantz et al. (1994)* ont montré que ces réactions étaient négligeables, tandis que *Savage (1995)* estimait que la pyrolyse du 1-dodécylpyrène ne pouvait être correctement modélisée sans les réactions de RHT. Bien qu'une bonne concordance entre des résultats simulés et expérimentaux ne soit pas un gage de certitude, nous avons décidé d'inclure ce type de processus, sur la base des résultats de *Savage* et le succès rencontré par *Malhotra et McMillen (1990)* qui ont utilisé des RHT dans la modélisation de la pyrolyse d'hydroaromatiques.

Réactions de métathèse : (réaction 4), les réactions où un radical arrache un hydrogène de la tétraline sont prises en compte. Dans la majorité des cas on aboutit à la formation des radicaux 1-tétralyle et 2-tétralyle.

Réactions d'isomérisation : (réaction 5), la réaction d'isomérisation la plus importante est l'isomérisation bimoléculaire qui transforme le radical 1-tétralyle en 2-tétralyle (*Poutsma, 1990*).

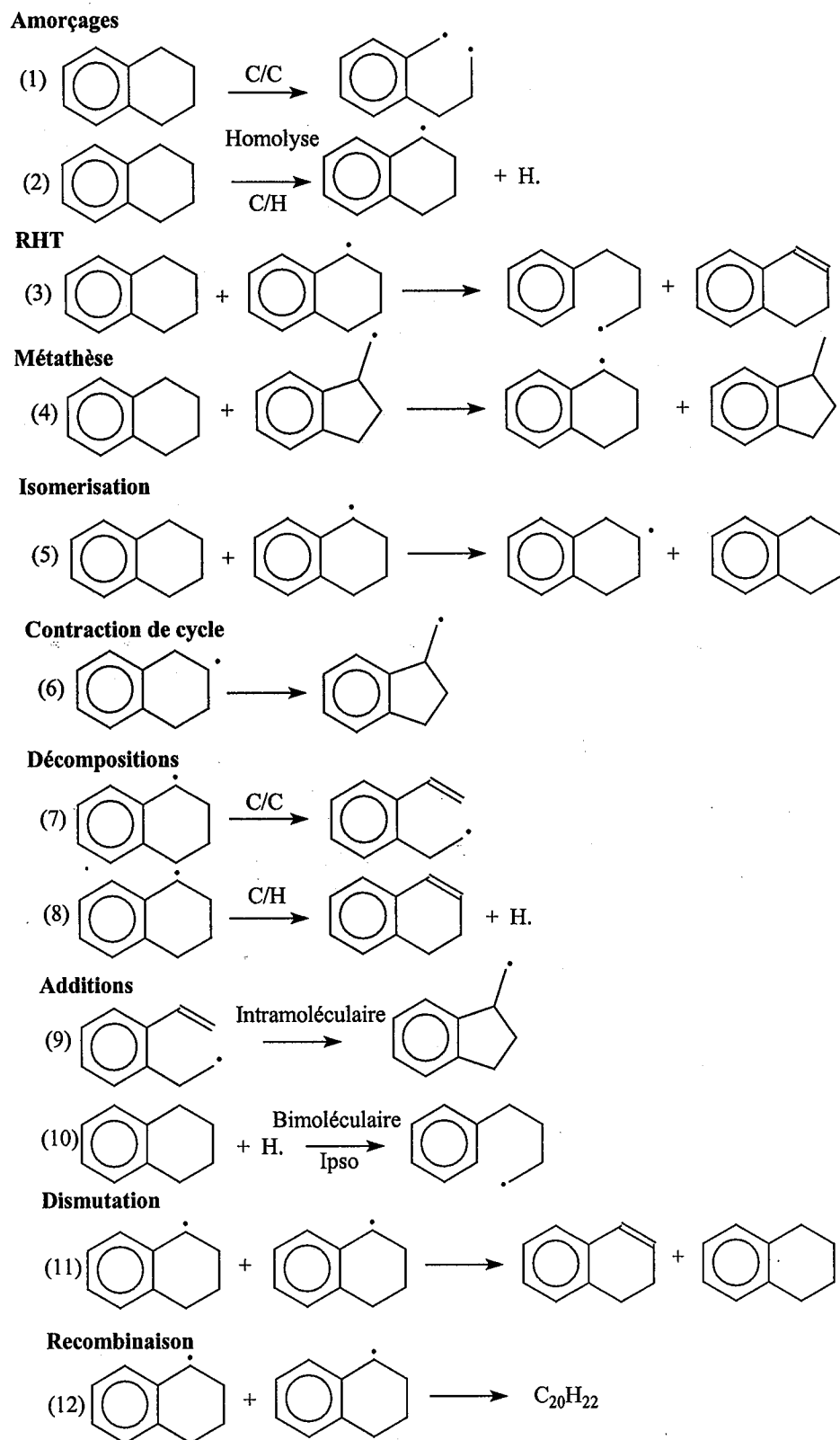


Figure 4.1 : Types de réactions impliquées dans le mécanisme primaire du craquage thermique de la tétraline

Réactions de contraction de cycle : (réaction 6), ces réactions, étudiées par *Frantz et Camaioni (1980)*, sont des isomérisations radicalaires suivies d'un réarrangement conduisant au radical 1-méthylindane.

Réactions de décomposition : nous prenons en considération les décompositions C-C (réaction 7) et C-H (réaction 8) de tous les radicaux formés dans le mécanisme primaire.

Réactions d'addition : différents types d'additions sont pris en compte, des additions intramoléculaires (réaction 9) conduisant au radical 1-méthylindyle, et des ipso-additions (réaction 10) d'un atome d'hydrogène suivi d'une α -scission de la liaison $C_{\text{aryl}}-C_{\text{alkyl}}$ conduisant au radical n-butylbenzyle (*McMillen et al. 1987a*).

Réactions de terminaison par dismutations et recombinaisons : la plupart des réactions impliquant les radicaux 1-tétralyle et 2-tétralyle ont été prises en compte (réactions 11 et 12).

MECANISME SECONDAIRE

Les réactions secondaires sont du même type que les réactions primaires mais elles impliquent des molécules formées dans le mécanisme primaire. Nous avons décidé de faire intervenir les réactions du 1-méthylindane, du 1,2-dihydronaphtalène et du n-butylbenzène pour expliquer la formation de produits tels que le naphtalène ou l'indane. La figure 4.2 montre quelques exemples de réactions génériques utilisées dans le modèle.

Réactions d'amorçage : les principales réactions d'amorçage sont des réactions bimoléculaires du type RRD (inverse d'une dismutation, «RRD = Radical Reverse Disproportionation»). Il a été nécessaire de considérer ces réactions pour tenir compte de l'effet de certains composés comme le naphtalène et le 1,2-dihydronaphtalène présents en tant qu'impuretés dans la tétraline et qui peuvent jouer un rôle important de précurseur de radicaux (réactions 13 et 14).

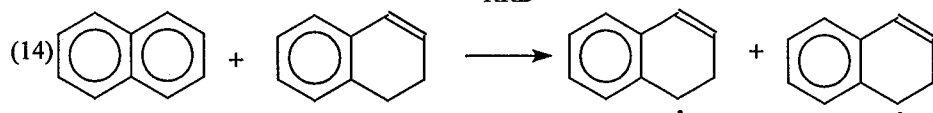
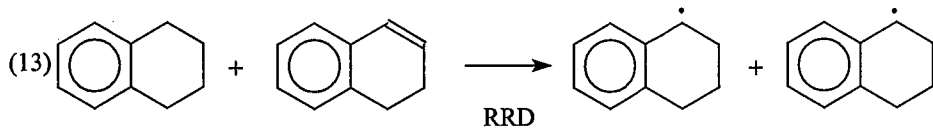
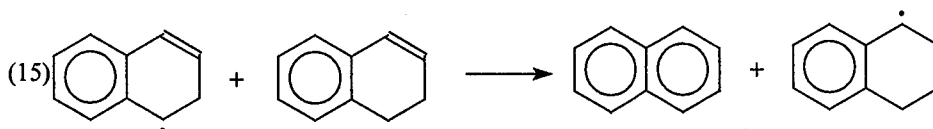
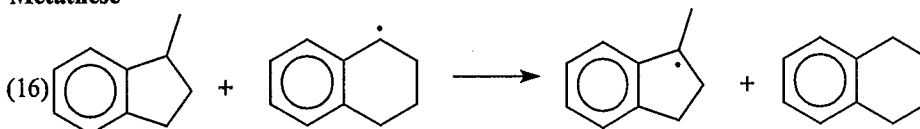
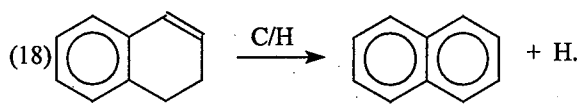
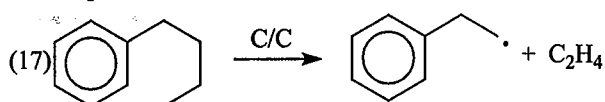
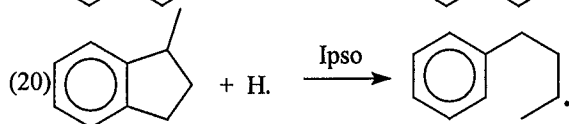
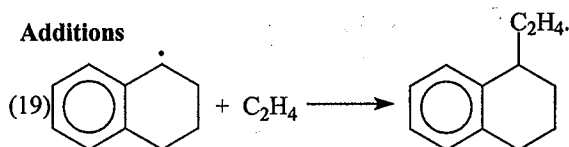
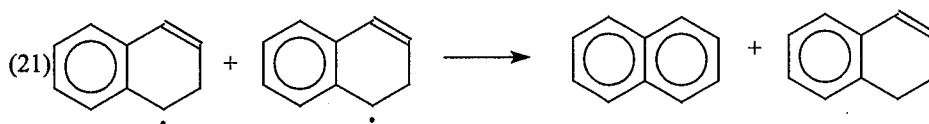
Amorçages**RHT****Métathèse****Décompositions****Additions****Dismutation**

Figure 4.2 : Exemples de réactions impliquées dans le mécanisme secondaire

Radical Hydrogen Transfer, RHT : (réaction 15), cf. mécanisme primaire.

Réactions de métathèse : (réaction 16), cf. mécanisme primaire.

Réactions de décomposition : (réactions 17 et 18), cf. mécanisme primaire.

Réactions d'addition : les additions sur des alcènes (réaction 19) conduisant à des alkyltétralines et des ipso-additions (réaction 20) ont été incluses.

Réactions de dismutation : (réaction 21), cf. mécanisme primaire. On notera que ces réactions peuvent régénérer du 1,2-dihydronaphtalène impliqué dans les réactions de RRD et expliquer ainsi un phénomène d'auto-accélération.

En utilisant les règles d'écriture ci-dessus, on obtient un mécanisme radicalaire détaillé de la pyrolyse de la tétraline pure comprenant 132 processus. Ce mécanisme est donné en Annexe 4.2. Il permet d'expliquer la formation des espèces moléculaires listées dans la table 4.1.

Tableau 4.1 : Espèces formées dans le mécanisme

1-méthylindane	indène	indane	benzocyclobutane
naphtalène	1,2-dihydronaphtalène	éthyltétraline	propyltétraline
n-butylbenzène	propylbenzène	éthylbenzène	toluène
o-propyltoluène	o-propényltoluène	o-éthylstyrène	o-xylène
phénylbutène	propénylbenzène	styrène	composés en C ₂₀
CH ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈	C ₂ H ₄ , C ₃ H ₆	H ₂	

4.1.3. Estimation des données cinétiques – Thermochimie des espèces

4.1.3.1. Estimation des données cinétiques

L'estimation des données cinétiques de la plupart des processus élémentaires du mécanisme radicalaire donné en Annexe 4.2 est faite en utilisant les approches explicitées au chapitre 2. Ces dernières font appel à la compilation d'*Allara et Shaw (1980)*, à la base de données *NIST (1998)*, à certaines analogies, et au logiciel *KINGAS (Bloch-Michel 1995)*. Pour les processus impliquant des molécules ou radicaux cycliques, la relation empirique d'*Evans-Polanyi (1938)* modifiée par *Malhotra et McMillen (1990)* ou *Walter et Klein (1995)* a été utilisée. Cette relation, basée sur le concept LFER (Linear Free Energy Relationship, *Neurock et al.*

1993, Korre et Klein 1994), relie l'énergie d'activation à l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$. Dans le cas d'une réaction endothermique, la relation peut s'écrire :

$$E_1 = E_0 + (1-\alpha) \cdot \Delta_r H^\circ \quad (\text{éq. 4.1})$$

Dans le cas d'une réaction exothermique, elle devient :

$$E_{-1} = E_0 - \alpha \cdot \Delta_r H^\circ \quad (\text{éq. 4.2})$$

avec :

E_0 : énergie d'activation de la réaction thermoneutre

α : paramètre d'Evans-Polanyi

Les paramètres E_0 et α dépendent du type de réaction. Le tableau 4.2 résume les différentes valeurs utilisées.

Tableau 4.2 : Paramètres cinétiques pour différents types de processus, Malhotra et McMillen (1990)

Type de réactions	A l,mol,s	E kcal/mol	Commentaires
RRD	$10^{9.5}$ (RPD/8)	$9 + 0.82 * \Delta_r H^\circ$	Si $\Delta_r H^\circ \geq 50 \Rightarrow E = \Delta_r H^\circ$
RD	$10^{9.4}$ (RPD/4)	$9 - 0.18 * \Delta_r H^\circ$	Si $\Delta_r H^\circ \leq 50 \Rightarrow E = 0$
RHT	$10^{8.1}$ (RPD/2)	$16.5 + 0.65 * \Delta_r H^\circ$	endothermique
		$16.5 - 0.35 * (-\Delta_r H^\circ)$	exothermique
Métathèse (par H•)	$10^{10.4}$ (RPD)	$13.25 + 0.25 * \Delta_r H^\circ$	exothermique
Métathèse (par R•)	$10^{8.5}$ (RPD/3)	$16 + 0.65 * \Delta_r H^\circ$	endothermique
		$16 - 0.35 * (-\Delta_r H^\circ)$	exothermique
Métathèse (par CH ₃ •)	$10^{10.3}$ (RPD)	$13.7 + 0.75 * \Delta_r H^\circ$	endothermique
		$13.7 - 0.25 * (-\Delta_r H^\circ)$	exothermique
Addition d'hydrogène H	$10^{13.9}$ (RPD/2)	$6.52 + 0.113 * \Delta_r H^\circ$	
Décomposition C/H	$10^{8.5}$ (RPD/3)	$9.04 + 0.78 * \Delta_r H^\circ - RT$	
Décomposition C/C	$10^{14.0}$	20.00	
Amorçage	$10^{15.5}$ (RPD)	$\Delta_r H^\circ$	

RPD = Reaction Path Degeneracy.

4.1.3.2. Thermochimie des espèces

L'enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ$ et l'entropie standard S° de toutes les espèces (moléculaires ou radicalaires) présentes dans le mécanisme donné en Annexe 4.2 sont listées en Annexe 4.3. Pour obtenir ces valeurs, les techniques explicitées au chapitre 2. ont été utilisées, à savoir le logiciel THERGAS (Muller et al. 1995), le calcul par l'énergie de liaison (« BDE : Bond Dissociation Energies » Berkowitz et al. 1994) qui nous permet d'accéder à la valeur de l'enthalpie de réaction, l'extrapolation à partir de composés analogues ainsi que certaines valeurs issues de la littérature.

4.1.4. Validations expérimentales

Une validation du mécanisme de pyrolyse de la tétraline pure a été faite en comparant les résultats d'une simulation avec les résultats expérimentaux de *Khorasheh et Gray (1993b)* obtenus en réacteur fermé, à des températures comprises entre 430 et 450°C et pour un temps de passage d'environ 1 heure. Les auteurs ne fournissent que des résultats relatifs, à savoir le rapport de la fraction molaire d'un constituant i (X_i) sur la fraction molaire du n-butylbenzène (X_{but}). Sans autres informations, nos simulations ont été effectuées à 440°C, temps de séjour de 70 minutes. Dans le tableau 4.3 on compare les rapports X_i/X_{but} expérimental et simulé (deuxième et troisième colonnes). Après un léger ajustement de certaines constantes (cf. Annexe 4.2) on obtient un bon accord entre les valeurs expérimentales et simulées.

Tableau 4.3 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et simulées

Composés	99 mole % de tétraline 1 mole % de naphthalène		100 mole % de tétraline
	(X_i/X_{but}) expérimental	(X_i/X_{but}) simulé	(X_i/X_{but}) simulé
1-méthylindane	28.70	28.00	25.70
naphthalène	3.34	6.30	0.65
n-butylbenzène	1.00	1.00	1.00
indane	0.63	0.50	0.86
éthylbenzène	0.48	0.41	0.51
toluène	0.13	0.10	0.26
styrène	0.04	0.03	0.04
propénylbenzène	0.03	0.03	0.04
C ₂₀	0.85	0.80	1.15

Le tableau 4.3 montre que seul le naphthalène a une valeur double de la valeur expérimentale. L'explication vient probablement de la nature du réactif utilisé. En effet, le réactif de départ comportait près de 1% massique d'impuretés, constituées essentiellement de naphthalène, de 1,2-dihydronaphthalène et de cis- et trans-décaline. Pour notre simulation, nous avons considéré que dans la tétraline de départ était présent 1% massique de naphthalène. Une simulation dans les mêmes conditions expérimentales mais en utilisant de la tétraline pure, conduit aux valeurs de la quatrième colonne du tableau 4.3. Il est clair que la connaissance de la teneur en impuretés est nécessaire puisque dans ces conditions, à 70 minutes de pyrolyse, la teneur en naphthalène devient égale à 0,65 (à comparer avec 6,30).

Dans le paragraphe 4.1.5.5. nous étudierons l'influence des impuretés sur la vitesse de consommation de la tétraline.

Un deuxième test a été effectué en comparant les résultats issus du modèle avec ceux, expérimentaux, de *Yu et Eser (1998)* autour de 450°C et pour une pression de 40 bar. Les auteurs ont utilisé une composition de départ de 98,7 %pds de tétraline et 1,3 %pds d'impuretés composées de naphthalène, 1,2-dihydronaphtalène, décaline, toluène et benzène. Pour les simulations une composition de 99 % molaire de tétraline et 1 % de naphthalène a été choisie. Les auteurs ont présenté les résultats sous forme de sélectivité (nombre de mole produites/100 moles qui ont réagi). CHEMKIN II ne nous fournissant que des fractions molaires, il a été décidé de comparer les variations des rapports $X_{1\text{-méthylindane}}/X_{\text{naphthalène}}$ et $X_{\text{naphthalène}}/X_{\text{n-butylbenzène}}$ en fonction du temps. La figure 4.3 présente la variation des rapports définis ci-dessus en fonction du temps, à 450°C et 40 bar.

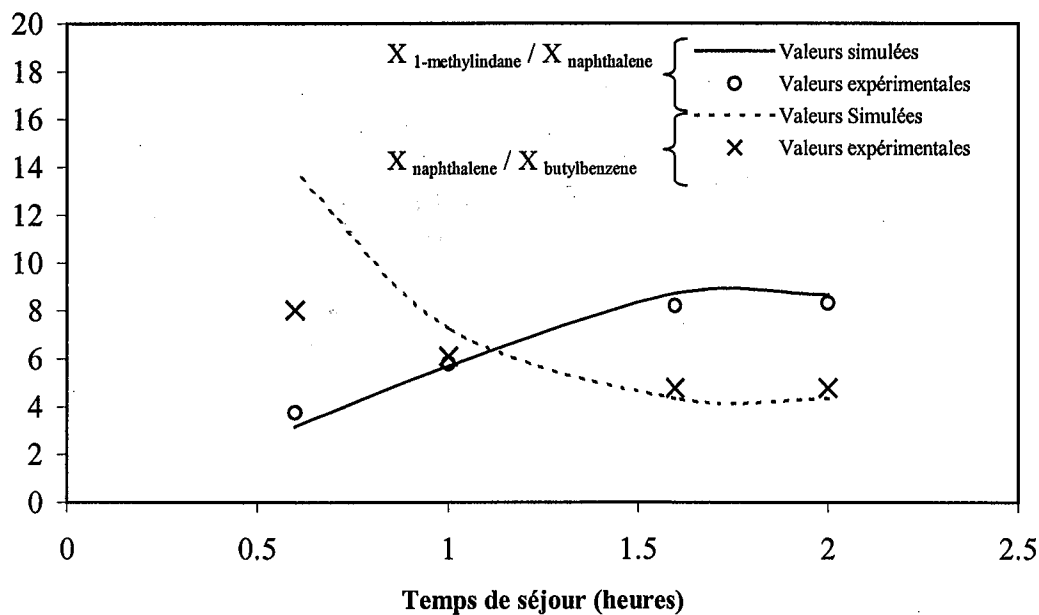


Figure 4.3 : Variation du rapport des fractions molaires en fonction du temps.
Pyrolyse de la tétraline, 450°C, 40 bar

En ce qui concerne les composés majoritaires, on observe un bon accord entre les résultats simulés et expérimentaux. Pour ce qui est des produits mineurs, aucun résultat valable n'est disponible dans la littérature.

La figure 4.4 présente la variation des mêmes rapports en fonction de la température.

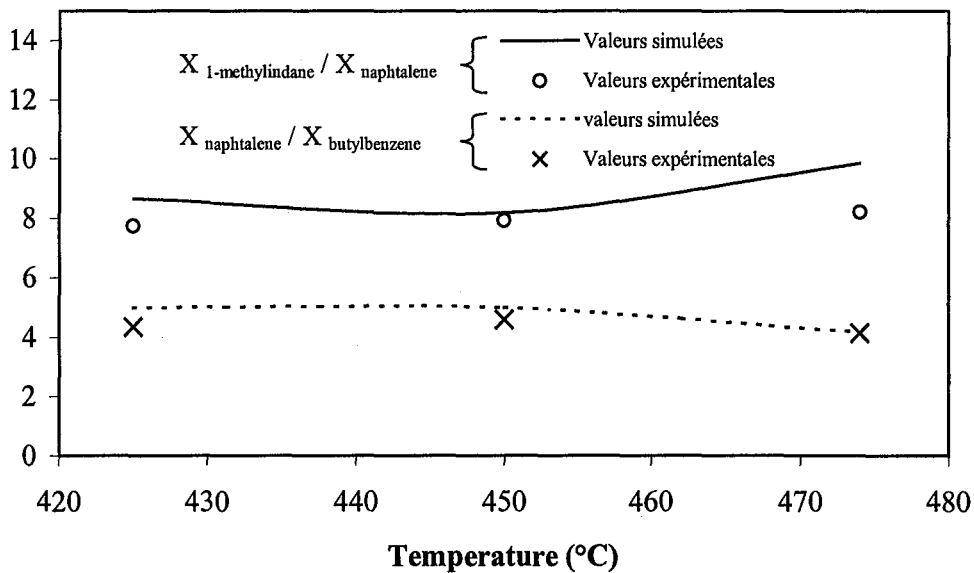


Figure 4.4 : Variation des rapports des fractions molaires en fonction de la température. Pyrolyse de la tétraline, conversion de 6%, 40 bar

Les deux figures précédentes montrent que le modèle cinétique fournit une bonne représentation de l'évolution de la répartition des principaux produits en fonction du temps et de la température.

Une autre validation expérimentale a été effectuée en comparant l'énergie d'activation globale de consommation de la tétraline mesurée expérimentalement par *Grigor'eva et al. (1991a, 1991b, 1991c)* entre 350 et 550°C et pour une conversion d'environ 1% et celle calculée par la simulation. La figure 4.4 représente la variation de la vitesse simulée de consommation de la tétraline en fonction de la température.

Sur la plage de température comprise entre 360 et 450°C on trouve une énergie d'activation globale de 57,6 kcal/mol, valeur très proche des 59 kcal/mol trouvés expérimentalement.

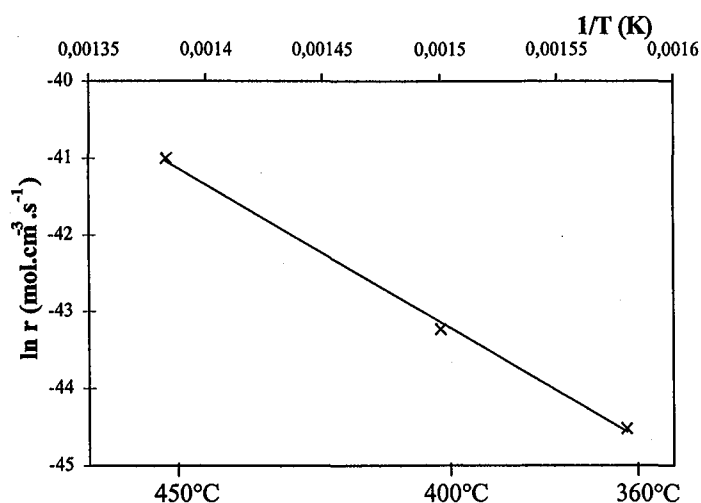


Figure 4.5 : Vitesse de pyrolyse de la tétraline, obtenue par simulation, en fonction de 1/T

4.1.5. Analyse du modèle cinétique

4.1.5.1. Distribution des flux

Une simulation a été effectuée à 440°C et 70 minutes de temps de séjour, ce qui correspond à une conversion en tétraline de 3%. Les résultats ont été étudiés de façon détaillée afin de déterminer les chemins réactionnels préférentiels (Figure 4.6). En considérant un flux de consommation de la tétraline égal à 100, on a calculé tous les autres flux de consommation ou de production des différentes espèces moléculaires. Sur la figure 4.6 les flèches indiquent l'importance relative des flux, et les nombres, l'importance relative des différentes voies de formation (**en gras**) ou de disparition (*en italiques*) d'une espèce.

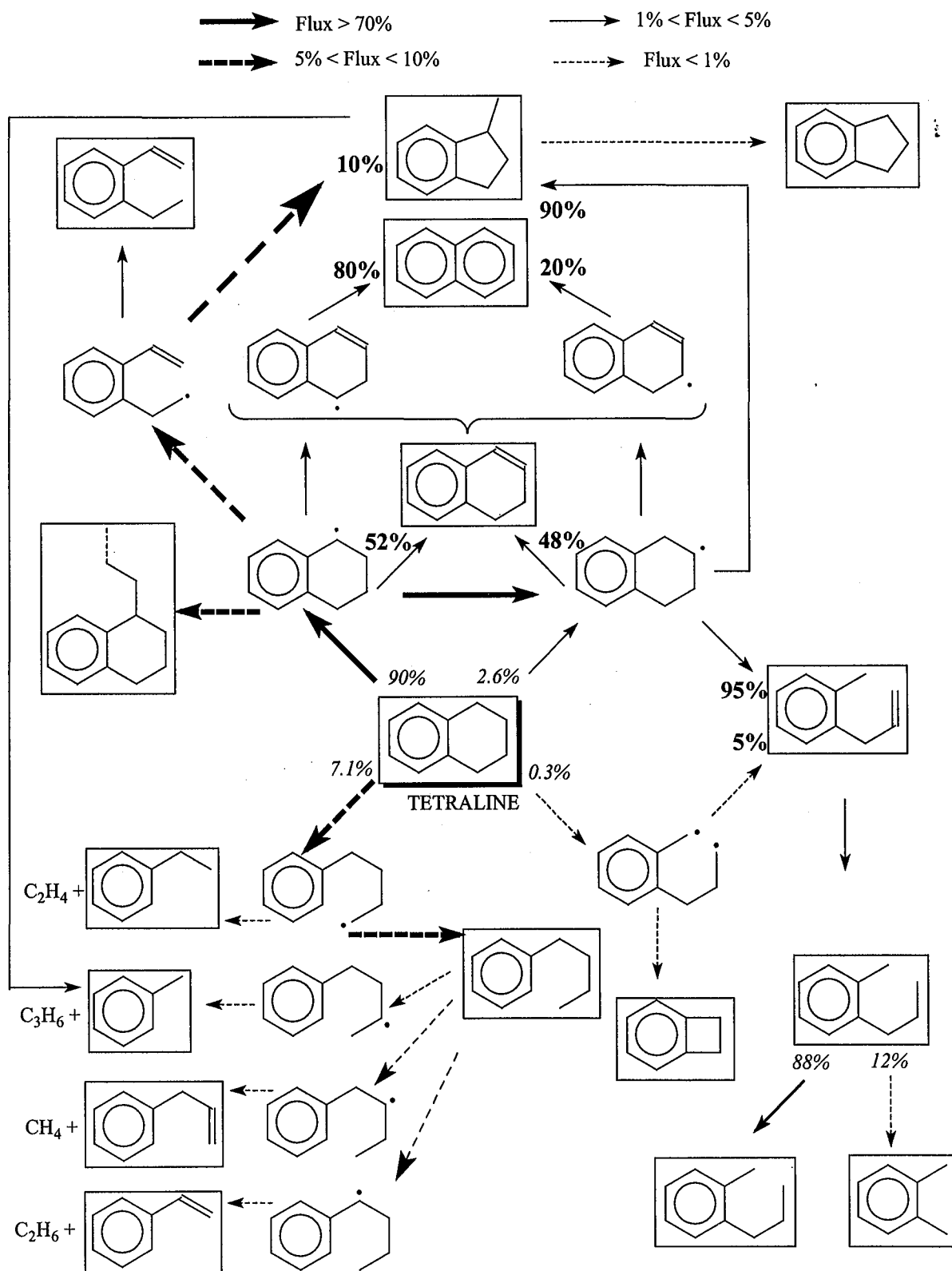
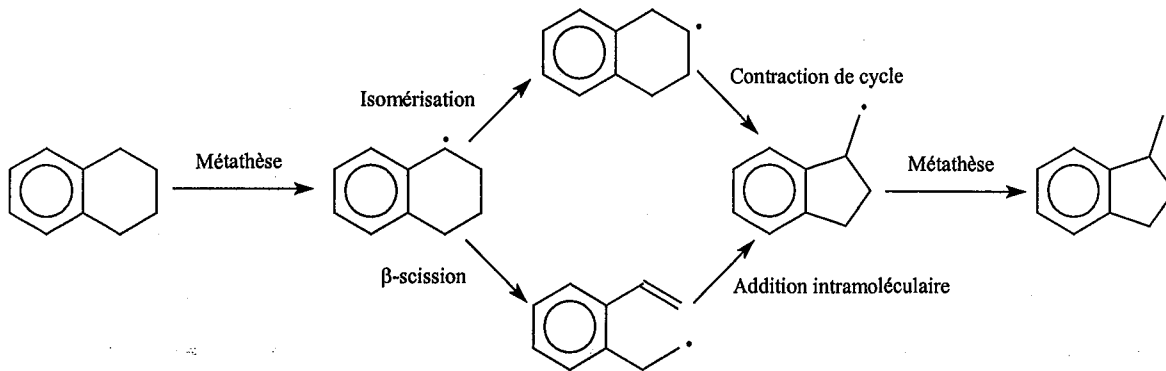


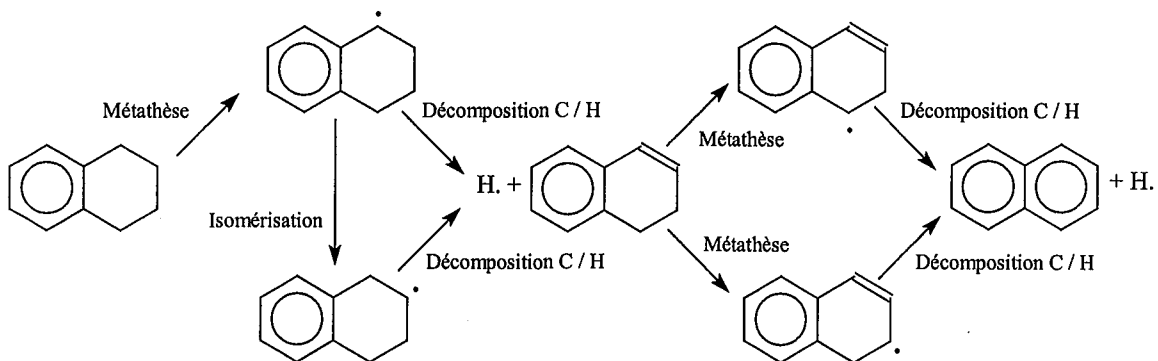
Figure 4.6 : Importance des chemins réactionnels pour la pyrolyse de la tétraline à 400°C, 70 min, 3% de conversion

4.1.5.2. Voies de formation des espèces principales

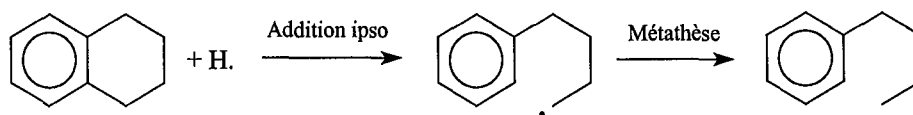
A partir de la figure 4.6, on peut déterminer les différentes voies de formation de certaines espèces moléculaires.

1-méthylindane :

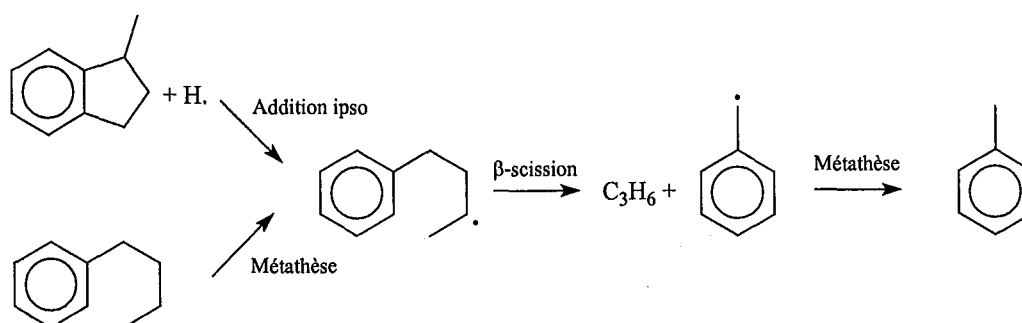
90% du 1-méthylindane est formé par contraction de cycle et seulement 10% par addition intramoléculaire.

Naphtalène :

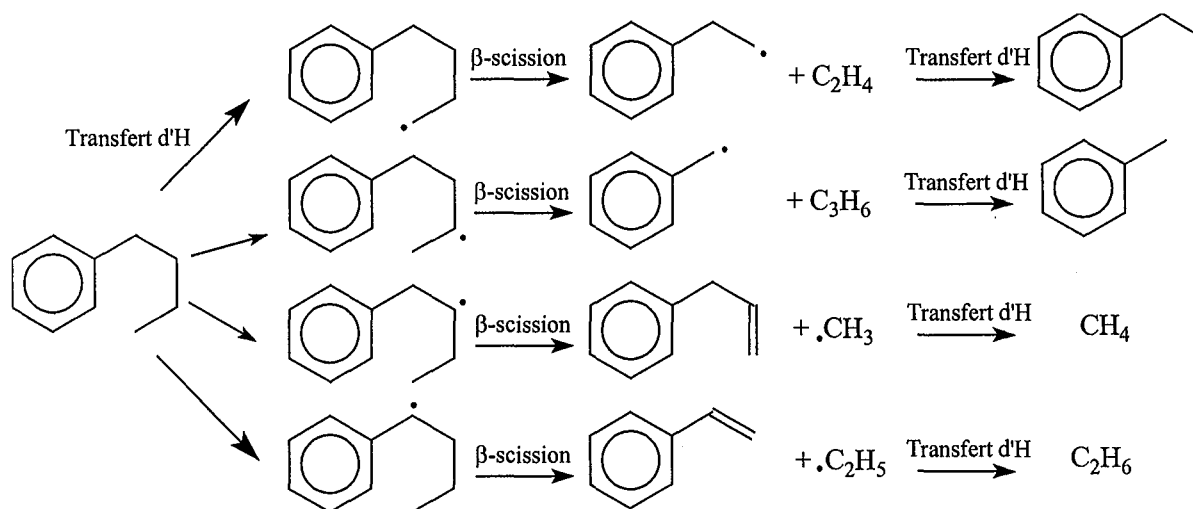
Le naphtalène ne se forme que par des réactions de déshydrogénation.

n-butylbenzène :

La formation du n-butylbenzène se fait principalement par l'addition en ipso d'un hydrogène sur la tétraline. Dans nos conditions opératoires les RHT ont un rôle insignifiant.

Toluène :

90% du toluène est formé via l'addition en ipso d'un hydrogène sur le 1-méthylindane et seulement 10% via un processus de métathèse sur le butylbenzène.

Alcanes (CH_4 et C_2H_6), alcènes (C_2H_4 et C_3H_6), alkylbenzènes :

Les alcanes et les alcènes proviennent de la décomposition de la chaîne alkyle du n-butylbenzène.

4.1.5.3. Courbes de consommation du réactif et de production des principaux produits

Une simulation a été menée en réacteur fermé, à 450°C, et pour un temps de passage de 8 heures. La figure 4.7 présente la courbe de consommation de la tétraline en fonction du temps et les courbes de production du 1-méthylindane, du n-butylbenzène et du naphthalène en fonction de la conversion en tétraline. Le 1-méthylindane et le n-butylbenzène sont des produits primaires et leurs courbes de production passent par un maximum. Le 1-méthylindane se décompose en indane tandis que le n-butylbenzène conduit au toluène, à l'éthylbenzène, au styrène, au propénylbenzène et aux alcanes et alcènes. Le naphthalène est un produit secondaire dont la concentration ne cesse d'augmenter avec le temps. Il est à noter qu'à forte conversion de la tétraline les résultats sont peut-être plus qualitatifs que quantitatifs, le mécanisme secondaire étant alors certainement plus complexe que celui pris en compte.

4.1.5.4. Influence de la température

Différentes simulations ont été effectuées pour étudier l'influence de la température sur la conversion de la tétraline. En partant de 99% de tétraline et 1% de naphthalène, on étudie le temps qu'il faut pour atteindre 30% de conversion, en réacteur fermé, à 300, 400, 500 et 600°C (Figure 4.8). La figure 4.9 représente les courbes de formation des principaux produits de la réaction à 300, 400 et 500°C.

On observe que la quantité de 1-méthylindane diminue quand la température augmente, tandis que les quantités de n-butylbenzène et de naphthalène croissent quand la température augmente. *Yu et Esser (1998)* avaient déjà obtenu de tels résultats expérimentaux.

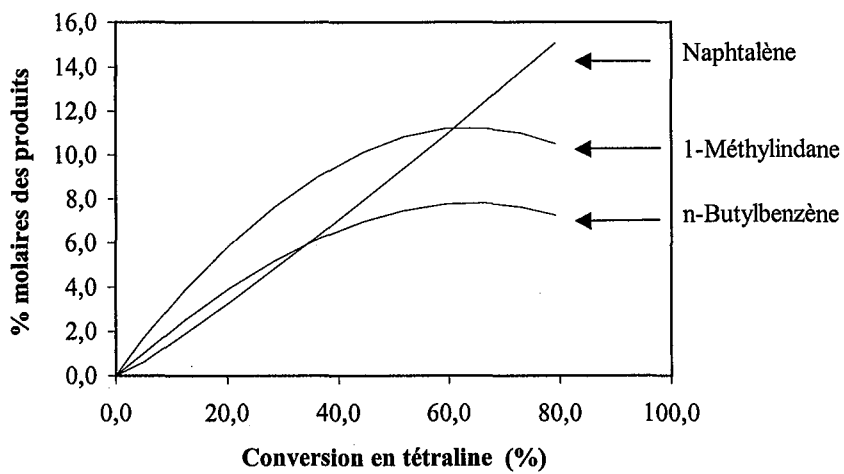
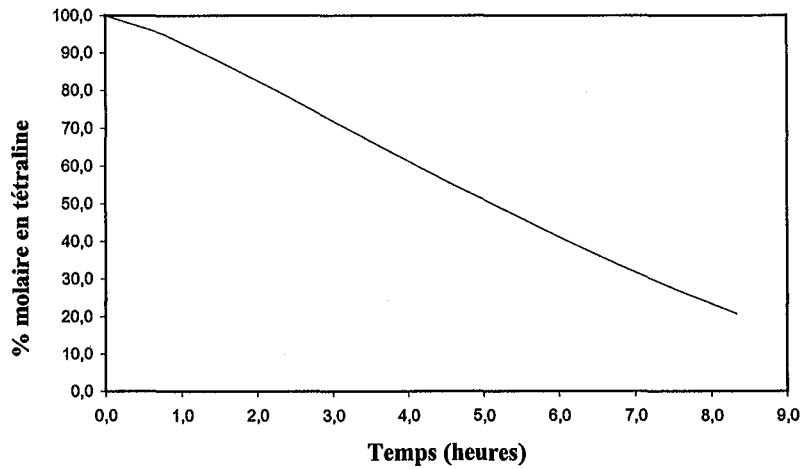


Figure 4.7 : Courbes de consommation de la tétraline et de production du 1-méthylindane, du n-butylbenzène et du naphtalène à 450°C, réacteur fermé.

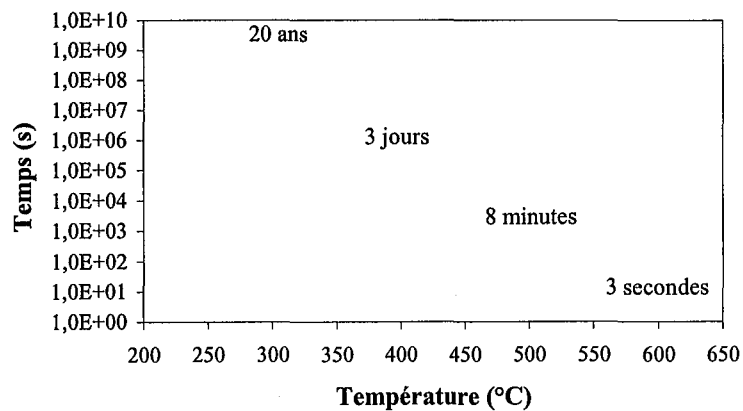


Figure 4.8 : Temps pour atteindre 30% de conversion en tétraline

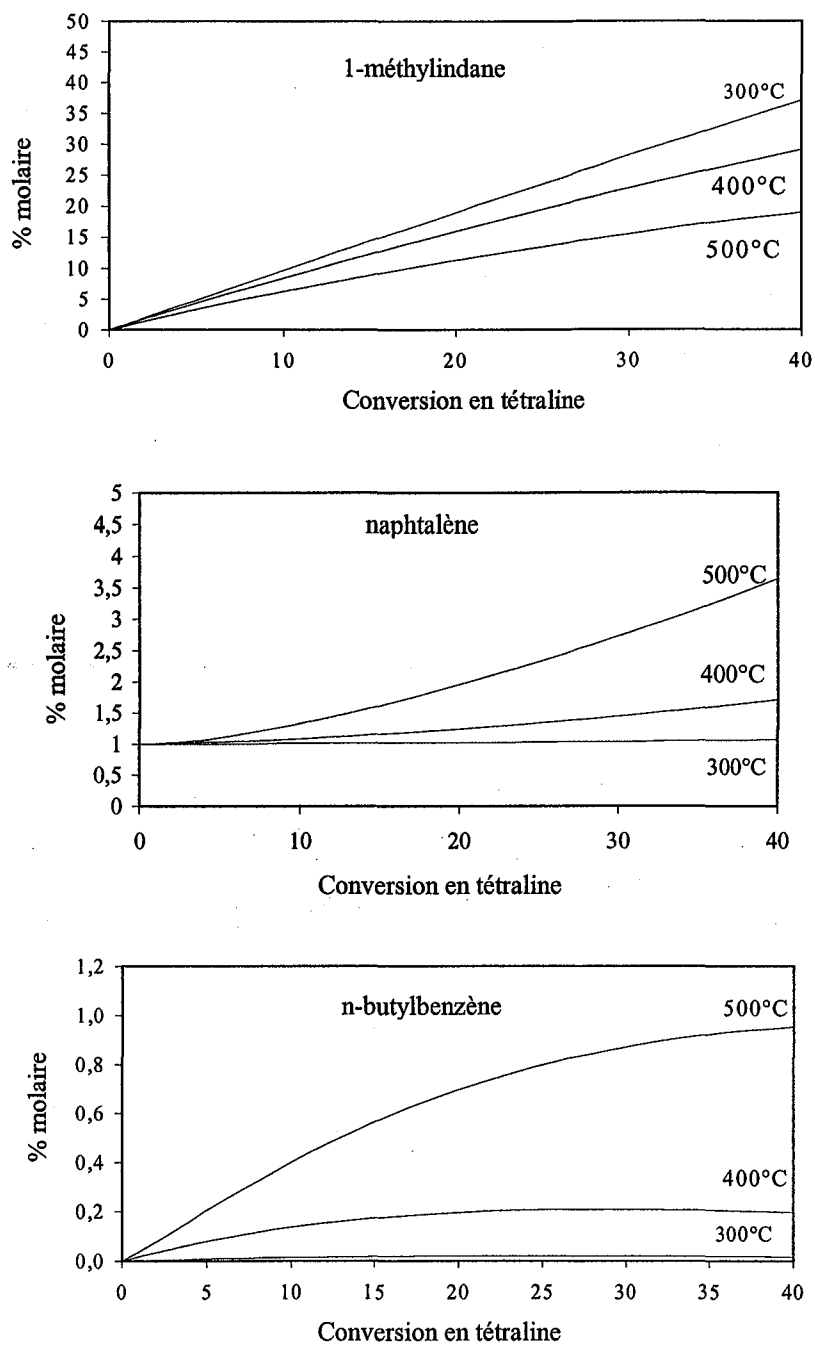


Figure 4.9 : Formation des produits principaux en fonction de la conversion en tétraline

4.1.5.5. Influence des impuretés

Une série de simulations a été effectuée pour comparer la vitesse de consommation de la tétraline en partant, respectivement, de tétraline pure, de tétraline plus 1% de 1,2-dihydronaphtalène et de tétraline plus 3% de 1,2-dihydronaphtalène, à 440°C et pour un temps de séjour allant jusqu'à 4 heures. La figure 4.10 met l'accent sur l'importance des impuretés dans la tétraline de départ utilisée.

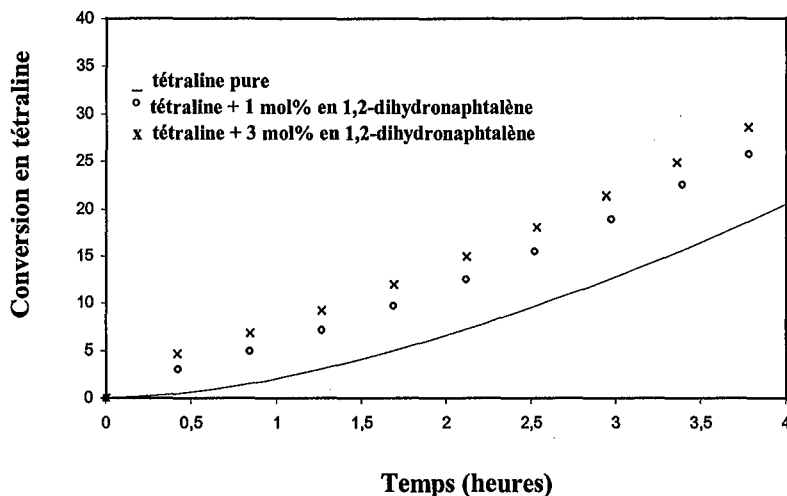


Figure 4.10 : Conversion de la tétraline en fonction du temps à 440°C

4.1.5.6. Etude des RHT

Le mécanisme radicalaire, en Annexe 4.2, montre que les RHT sont une autre voie de formation des composés tels que le naphthalène, le 1,2-dihydronaphtalène ou les alcènes. La figure 4.6 (calcul des flux) permet de conclure que les RHT sont, dans nos conditions opératoires, des processus négligeables. En effet la vitesse de production des produits ci-dessus est d'environ 1.10^{-10} mol/cm³.s à comparer avec la vitesse moyenne d'une RHT égale à environ 1.10^{-13} mol/cm³.s.

4.1.5.7. Longueur de chaîne λ

La longueur de chaîne λ est définie comme le rapport de la vitesse de propagation sur la vitesse d'amorçage (éq. 2.1)

$$\lambda = \frac{\text{Vitesse de propagation}}{\text{Vitesse d'amorçage}}$$

En réacteur fermé, à 440°C, pour un temps de séjour de 70 minutes et en utilisant un mélange de 99% molaire de tétraline et 1% molaire de naphthalène on obtient une longueur de chaîne de $\lambda = 5$. Cette valeur très faible souligne le fait que la pyrolyse de la tétraline est principalement contrôlée par les processus d'amorçage.

4.1.6. Conclusion sur la pyrolyse de la tétraline pure

Un mécanisme comprenant 132 processus radicalaires a été écrit pour représenter la pyrolyse de la tétraline pure. Ce modèle cinétique a été validé sur les résultats expérimentaux de Grigor'eva (1991a, 1991b, 1991c), de Khorasheh et Gray (1993b) et de Yu et Esser (1998).

L'analyse cinétique aboutit aux conclusions suivantes :

- la longueur de chaîne λ est petite et voisine de 5 (réacteur fermé, 440°C, 70 min),
- la pyrolyse de la tétraline est influencée par la teneur en impuretés (1,2-dihydronaphtalène ou naphthalène principalement)
- dans nos conditions opératoires les RHT sont des processus négligeables,
- la production de 1-méthylindane se fait essentiellement par un processus de contraction de cycle,
- le naphthalène provient majoritairement des processus de déshydrogénation,
- la production de n-butylbenzène met en œuvre principalement un processus d'addition ipso d'un atome d'hydrogène sur la molécule de tétraline,
- la production de toluène se fait essentiellement par un processus d'addition ipso d'un atome d'hydrogène sur la molécule de 1-méthylindane suivi de réactions de décomposition,
- les alcanes et les alcènes proviennent de la décomposition de la chaîne alkyle du n-butylbenzène,
- quand la température augmente, la formation de 1-méthylindane décroît, tandis que celle de n-butylbenzène et de naphthalène augmente.

Ces résultats ont fait l'objet d'une publication (Bounaceur et al. 2000).

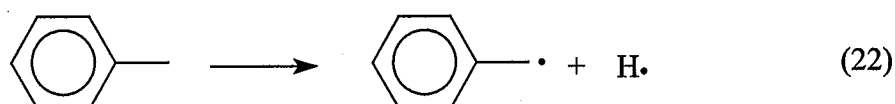
4.1.7. Pyrolyse du toluène pur

Comme la tétraline, le toluène possède un hydrogène mobile qui peut être arraché et conduire au radical benzyle stabilisé par résonance. La pyrolyse du toluène s'effectue selon un mécanisme radicalaire (e.g. Yamada et Amano 1983) donnant comme produits principaux du benzène, du méthane, du dihydrogène ainsi que du biphenyle. Il n'existe pas de données

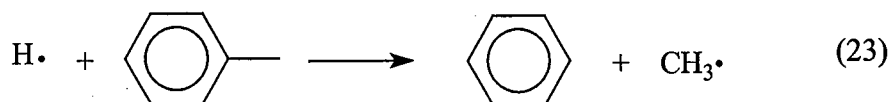
expérimentales exploitables concernant la pyrolyse du toluène à basse température ; le mécanisme radicalaire sera donc écrit de façon à expliquer la présence des produits observés mais non validé quantitativement.

Construction du modèle cinétique

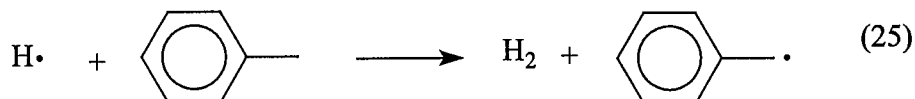
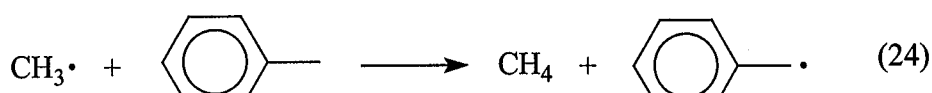
La réaction d'amorçage correspond à la rupture de la liaison benzylique C-H (85 kcal/mol) (réaction 22) et non pas la rupture de la liaison $C_{\text{aryl}}-C_{\text{alkyl}}$ (97 kcal/mol) :



La formation du benzène s'explique par une ipso addition d'un atome d'hydrogène sur le toluène (réaction 23) :



Le méthane et le dihydrogène proviennent des réactions de métathèse (réactions 24 et 25).



Enfin, la formation du biphenyle s'explique par une réaction de recombinaison de deux radicaux benzyle (réaction 26).



Le mécanisme complet est donné en Annexe 4.4 ; il comprend 10 processus radicalaires, dont les constantes cinétiques sont calculées comme indiqué au paragraphe 4.2.3. Les données thermodynamiques sont, elles, disponibles en Annexe 4.3.

4.2. Pyrolyse de mélanges hexadécane-tétraline et hexadécane-toluène

Dans cette partie, nous allons étudier l'influence, sur la vitesse de pyrolyse d'un alcane (comme l'hexadécane), de deux inhibiteurs (la tétraline et le toluène). Pour chacun nous écrirons un mécanisme radicalaire de pyrolyse de mélange binaire que nous validerons sur des résultats expérimentaux.

4.2.1. Construction du modèle cinétique

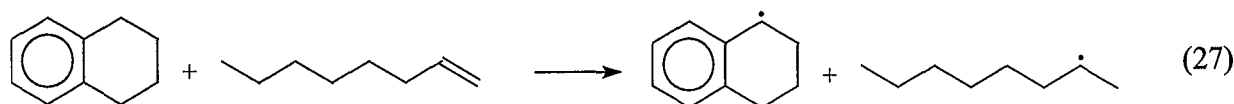
4.2.1.1. Mécanisme radicalaire de pyrolyse de l'hexadécane pur

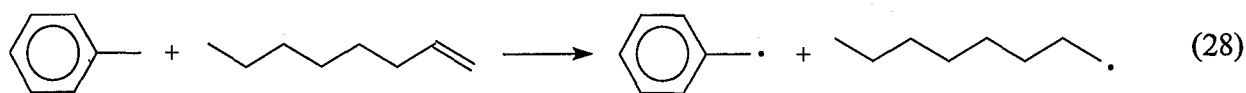
Dans le cas de la pyrolyse de l'hexadécane pur, un mécanisme réduit de type III a été écrit. Il s'agit d'un mécanisme « lumpé » de 10 processus. La façon de le construire a été expliquée au chapitre 3., et il figure en Annexe 4.4.

4.2.1.2. Réactions croisées entre l'hexadécane, la tétraline ou le toluène

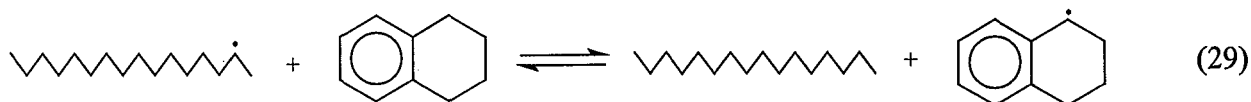
Le mécanisme radicalaire de pyrolyse de la tétraline et du toluène pur a été détaillé au paragraphe 4.1. Pour étudier l'effet inhibiteur de la tétraline ou du toluène sur l'hexadécane, il est nécessaire d'inclure dans le modèle toutes les réactions croisées entre la tétraline, le toluène et l'hexadécane. Ces réactions concernent les processus d'amorçage, de métathèse, d'addition et de terminaison.

Réactions d'amorçage : les seuls croisements possibles ne peuvent se faire que par des processus bimoléculaires du type RRD (réactions 27 et 28) :

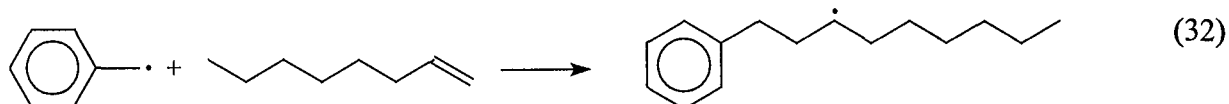




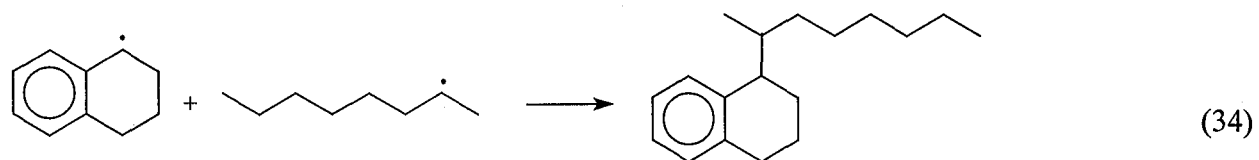
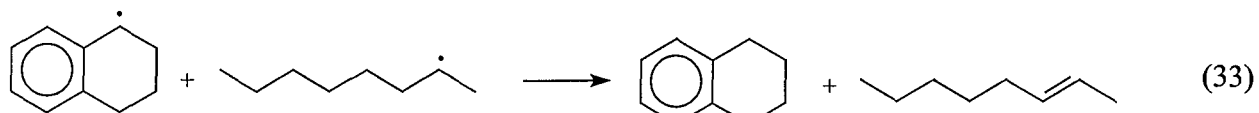
Réactions de métathèse : elles consistent en l'attaque d'un réactif par un radical issu d'un autre réactif, comme dans les cas suivants (réactions 29 et 30) :

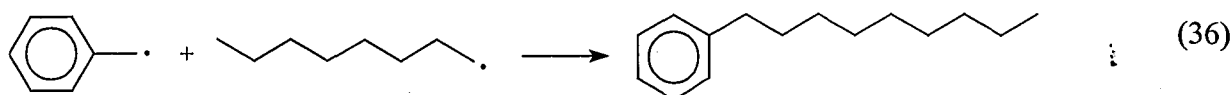
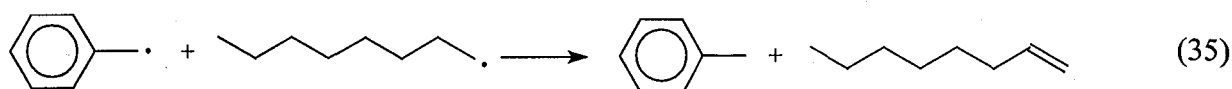


Réactions d'addition : les additions entre un alcène, provenant de la décomposition de l'hexadécane, et un radical tétralyle ou benzyle, provenant de la décomposition de la tétraline ou du toluène, ont été incluses (réactions 31 et 32); le résultat est une alkyltétraline ou un alkylbenzène :



Réactions de terminaison : différentes réactions de terminaison (recombinaison ou dismutation) ont été écrites entre les radicaux alkyle, tétralyle et benzyle (réactions 33, 34, 35 et 36) :





Le mécanisme radicalaire complet de la pyrolyse de l'hexadécane en mélange avec la tétraline et/ou le toluène se trouve en Annexe 4.4. Il comprend 224 processus élémentaires dont les constantes cinétiques ont été calculées selon les méthodes exposées au paragraphe 4.1.3.1. ainsi qu'au chapitre 2.

4.2.2. Validations expérimentales

4.2.2.1. Mélange hexadécane-tétraline

Plusieurs validations expérimentales ont été effectuées afin de tester le mécanisme écrit en Annexe 4.4. Les résultats expérimentaux proviennent de deux origines différentes : une étude réalisée par *Dessort (1996)* et des expériences provenant de *Khorasheh et Gray (1993b)*.

A. Première étude (*Dessort, 1996*)

Deux mélanges différents et plusieurs conditions expérimentales ont été utilisés. Le tableau 4.4 regroupe ces différentes conditions.

Tableau 4.4 : Conditions expérimentales utilisées pour la pyrolyse du mélange hexadécane-tétraline

Mélanges (% molaires)	Conditions expérimentales		
	P = 500 bar		
	T = 380°C		T = 360°C
94% tétraline + 6% hexadécane	168 heures	288 heures	500 heures
70% tétraline + 30% hexadécane	500 heures		

Après un léger ajustement sur des constantes de quelques réactions (les coefficients d'ajustement sont donnés en Annexe 4.4), on obtient les résultats présentés dans le tableau 4.5 où sont comparées les fractions molaires expérimentales et simulées des composés dosés lors de la pyrolyse des mélanges donnés au tableau 4.4.

Tableau 4.5 : Comparaison entre les fractions molaires expérimentales et simulées

	94% tétraline - 6% n-C ₁₆ H ₃₄								70% tétraline - 30% n-C ₁₆ H ₃₄			
	Composition initiale		168 h-380°C		288 h-380°C		500 h-360°C		Composition initiale		500 h-380°C	
	exp ^a	sim ^b	exp ^a	sim ^b	exp ^a	sim ^b	exp ^a	sim ^b	exp ^a	sim ^b	exp ^a	sim ^b
indane			0.04	0.03	0.35	0.10	0.02	0.01			0.17	0.13
1-méthylindane			9.38	9.29	19.58	16.00	7.96	7.42			8.59	12.00
tétraline	93.76	93.76	81.44	80.30	44.36	69.80	85.15	83.90	69.59	69.59	28.89	42.60
C ₁ -C ₁₆ alkyltétraline			0.58	0.79	1.51	1.37	0.06	0.50			3.48	5.86
alcanes (C ₁ -C ₁₅ , C ₁₇ ⁺)			0.50	1.24	23.60	2.23	0.05	0.90			37.60	12.20
n-C ₁₆ H ₃₄	5.60	5.60	4.75	4.31	2.50	3.46	4.94	4.62	30.00	30.00	14.52	13.90
méthylpropylbenzène			0.05	0.20	0.34	0.45					0.12	0.40
n-butylbenzène			0.93	1.15	1.86	2.06	0.58	0.65			1.08	2.20
méthylpropénylbenzène			0.07	0.32	0.19	0.40					0.09	0.27
toluène			0.09	0.20	0.91	0.53			0.15	0.15	0.32	0.90
éthylbenzène			0.08	0.04	0.31	0.10					0.12	0.15
o-xylène			0.01	0.03	0.04	0.08					0.03	0.06
naphtalène	0.64	0.64	2.00	1.48	4.15	2.40	1.23	1.10	0.26	0.26	3.53	2.60
1,2-dihydronaphtalène			0.02	0.02	0.07	0.04					0.04	0.02
Conversion en pds %												
tétraline			14		40		8				40	
n-C ₁₆ H ₃₄			16		44		10				29	

^aexp = expérimentale. ^bsim = simulée.

Pour l'ensemble des espèces, on obtient un bon accord entre les valeurs expérimentales et les valeurs simulées, exceptions faites pour la tétraline et la teneur totale en alcanes à forte conversion. Plusieurs raisons peuvent être invoquées pour expliquer ces écarts. La première raison est une possible erreur dans la quantification des alcanes légers et des alcanes lourds (à noter que plus de 80% des alcanes ont un nombre de carbones inférieur à 4). Une deuxième raison possible est une éventuelle hydrogénation de la tétraline suivie de la décomposition en alcanes. Il faut savoir que *Khorasheh et Gray (1993b)* ainsi que *Chaverot (1985)* avaient constaté les mêmes phénomènes dans la pyrolyse de la tétraline en mélange à, respectivement, 400 et 800°C. Enfin, il est clair qu'à forte conversion le mécanisme de l'Annexe 4.4 n'est pas assez complet et qu'un certain nombre de nouveaux processus devraient être ajoutés. Néanmoins un même mécanisme représente relativement bien la pyrolyse d'un mélange tétraline-hexadécane et ce, dans différentes conditions opératoires.

B. Deuxième étude (*Khorasheh et Gray*)

Khorasheh et Gray (1993b) ont pyrolysé un mélange tétraline-hexadécane à 5% molaire en alcane à 440°C, 139 bar, temps de séjour d'environ 1 heure et en réacteur fermé. Les proportions des produits issus de la transformation de la tétraline sont quasiment identiques à celles observées dans la pyrolyse du composé pur, excepté pour le naphthalène (4,2 au lieu de 3,34), le 1-méthylindane (22,0 au lieu de 28,0) et pour l'indane (0,44 au lieu de 0,63). Les simulations ont été effectuées en utilisant le mécanisme de l'Annexe 4.4 à 440°C, 139 bar, un temps de séjour de 1 heure et en réacteur fermé. Compte tenu des remarques sur l'importance des impuretés (cf. § 4.1.5.5.), la composition de départ est prise égale à : 94% de tétraline, 0,5% de naphthalène, 0,5% de dihydronaphthalène et 5% d'hexadécane (les % sont des % molaires). Le tableau 4.6 présente une comparaison des rapports X_i/X_{but} expérimentaux et simulés.

Tableau 4.6 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et simulées

Composés	95 mole % de tétraline (dont impuretés) 5 mole % d'hexadécane	
	(X_i/X_{but}) expérimental	(X_i/X_{but}) simulé
1-méthylindane	22,00	19,00
naphthalène	4,20	3,30
n-butylbenzène	1,00	1,00
indane	0,44	0,40
éthylbenzène	0,48 (?)	0,41
toluène	0,13 (?)	0,16
styrène	0,04 (?)	0,07
propénylbenzène	0,03 (?)	0,04
C ₂₀	0,85 (?)	1,85

(?) : En l'absence de précision de la part des auteurs, on a adopté les valeurs du tableau 4.3

La figure 4.11 présente la variation de la sélectivité du produit considéré (nombre de mole / 100 moles de $nC_{16}H_{34}$ décomposées) en fonction de la conversion en hexadécane.

Légende : - trait plein : résultats de simulation
- symboles : résultats expérimentaux

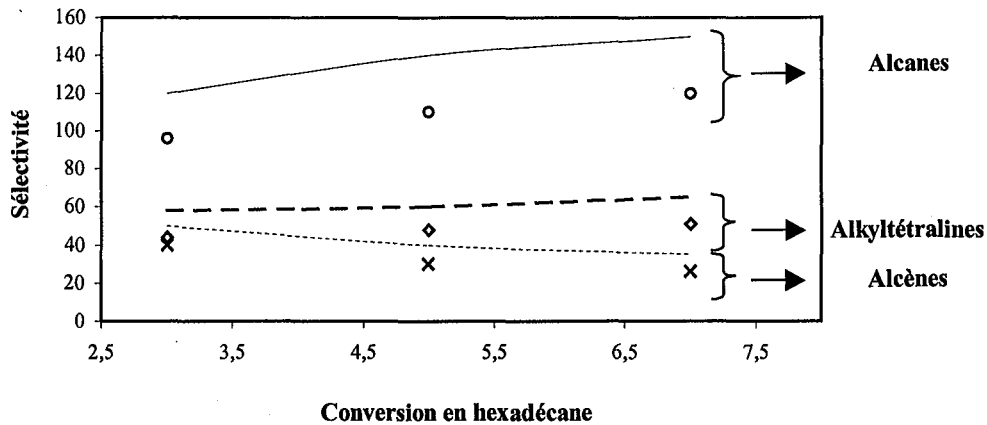


Figure 4.11 : Variation de la sélectivité en alcanes, alkyltétralines et alcènes en fonction de la conversion en hexadécane. Pyrolyse du mélange tétraline 95%-hexadécane 5% molaire, 440°C, 139 bar, 1 heure, réacteur fermé

Dans l'ensemble, le modèle cinétique de l'Annexe 4.4 représente de façon satisfaisante les résultats expérimentaux de *Khorasheh et Gray*.

V. Burklé présentera, dans son mémoire, d'autres validations satisfaisantes de ce mécanisme ainsi construit, sur la base de ses propres résultats expérimentaux.

4.2.2.2. Mélange hexadécane-toluène

Khorasheh et Gray (1993c) ont pyrolysé un mélange toluène-hexadécane 5% molaire en alcane, à environ 420°C, 139 bar, réacteur fermé. La figure 4.12 montre l'évolution de la sélectivité (nombre de moles du composé considéré / 100 moles d'hexadécane décomposées) en alcanes, alcènes et alkylbenzènes en fonction de la conversion en hexadécane.

Légende : - trait plein : résultats de simulation
- symboles : résultats expérimentaux

Dans l'ensemble, la pyrolyse du mélange toluène-hexadécane est bien modélisée par le mécanisme de l'Annexe 4.4.

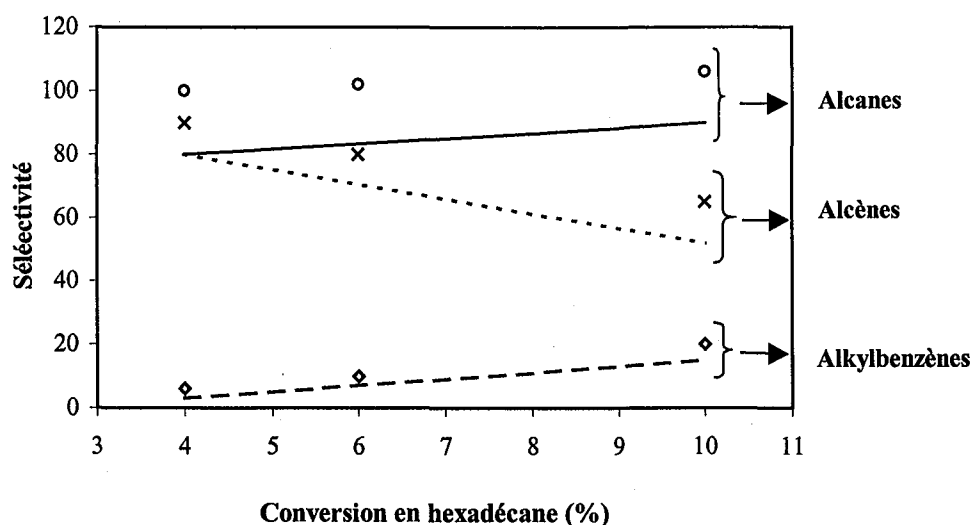


Figure 4.12 : Variation de la sélectivité de trois familles de produits en fonction de la conversion en hexadécane. Pyrolyse du mélange toluène 95% - hexadécane 5% molaire, 420°C, 139 bar, réacteur fermé

4.3. Quantification des effets inhibiteurs de la tétraline et du toluène sur la pyrolyse de l'hexadécane

4.3.1. Effet inhibiteur de la tétraline

Diverses simulations ont été réalisées à 380°C, 500 bar, temps de séjour de 4 jours et en utilisant comme réactifs, soit de l'hexadécane pur soit des mélanges contenant 5%, 20% ou 70% (%molaire) de tétraline. La figure 4.13 présente les différents résultats.

Il est clair que la tétraline inhibe la pyrolyse de l'hexadécane ; ceci est en accord avec les résultats expérimentaux de *Burklé (2001)*.

La figure 4.13 montre que l'effet inhibiteur de la tétraline diminue au cours du temps. En effet, pour le mélange hexadécane + 5% molaire en tétraline, la décomposition de l'alcane est réduite de 80% après un jour [(16,9-3,4)/16,9=80%], 75% après 2 jours et 71% après 4 jours. Ce phénomène est vraisemblablement dû aux réactions de consommation propre de la tétraline conduisant, entre autres, au 1-méthylindane, au naphthalène et au n-butylbenzène.

La figure montre également qu'entre 5% et 20% en tétraline, plus la teneur augmente plus l'effet inhibiteur augmente. Par exemple, à 4 jours de pyrolyse et 380°C, la tétraline réduit la décomposition de l'alcane de 71% pour le mélange à 5% et de 76% pour le mélange à 20%. En revanche, si la teneur en tétraline augmente au-delà de 20%, l'effet inhibiteur diminue : la

décomposition de l'alcane n'est réduite que de 55% à 4 jours pour un mélange à 70%. Il se peut que ce phénomène soit dû à la formation in situ de n-butylbenzène. Via des processus d'homolyse le n-butylbenzène (figure 4.14) crée de nouveaux radicaux qui peuvent initier les chaînes.

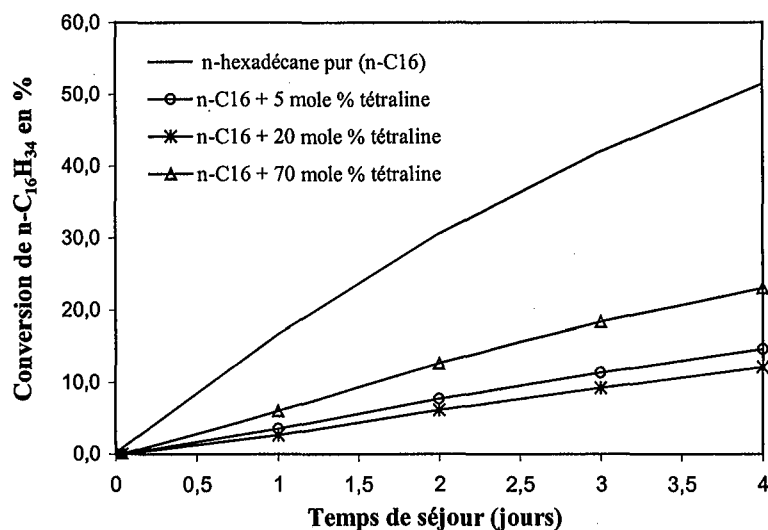


Figure 4.13 : Effet inhibiteur de la tétraline sur la pyrolyse de l'hexadécane à 380°C, 500 bar

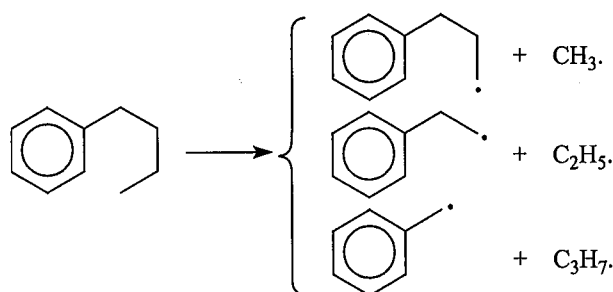


Figure 4.14 : Processus d'amorçages secondaires dus au n-butylbenzène

Une autre explication possible pourrait être la présence croissante de composés (comme le 1-méthylindane ou le naphthalène) qui réagiraient par amorçages bimoléculaires. Ceci aurait pour conséquence une augmentation de la vitesse de pyrolyse par création de nouveaux radicaux et donc une diminution de l'effet inhibiteur de la tétraline.

4.3.2. Effet inhibiteur du toluène

Des simulations identiques à celles du paragraphe 4.3.1. ont été effectuées sur des mélanges hexadécane plus 5%, 20% et 70% (molaire) en toluène, à 380°C et 500 bar. La figure 4.15

représente l'évolution de la conversion en hexadécane en fonction du temps et de la teneur en toluène.

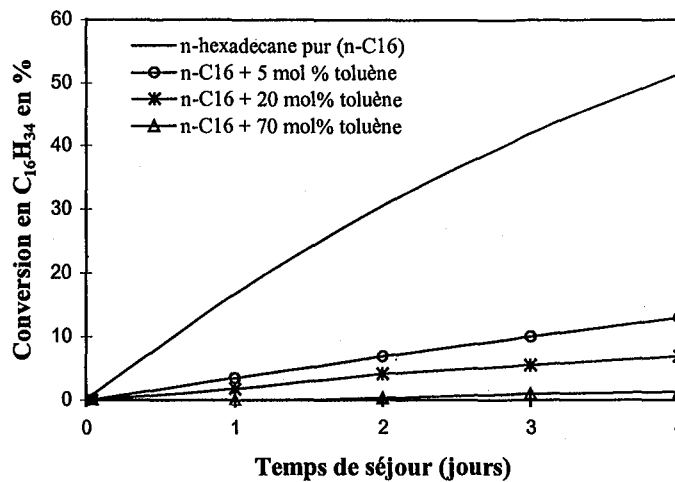


Figure 4.15 : Effet inhibiteur du toluène sur la pyrolyse de l'hexadécane à 380°C et 500 bar

Cette figure montre que le toluène réduit considérablement la pyrolyse de l'hexadécane et que, contrairement à la tétraline, plus la teneur en toluène augmente plus l'inhibition est importante.

4.3.3. Définition du facteur d'inhibition FI

Nous définissons le facteur d'inhibition FI comme étant le rapport de la conversion d'un composé pur sur la conversion de ce même composé en présence d'additif (inhibiteur ou initiateur) dans les mêmes conditions opératoires :

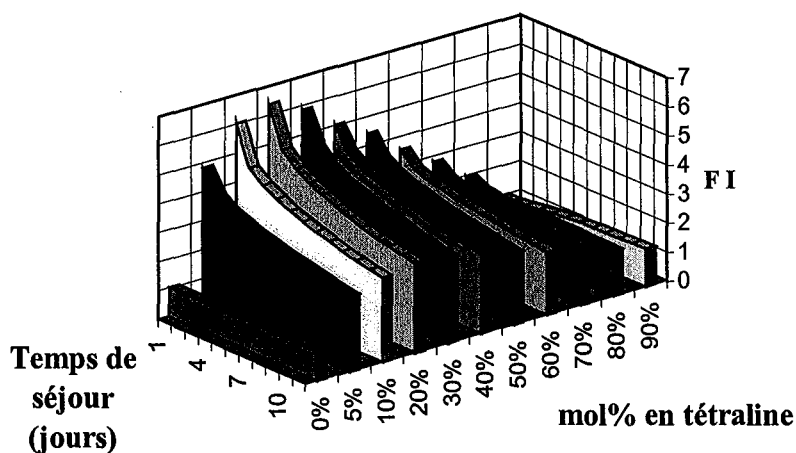
$$FI = \frac{\text{Conversion du composé pur}}{\text{Conversion du composé avec additif}} \quad (\text{éq. 4.3})$$

Suivant les cas (effet inhibiteur ou accélérateur), FI prendra différentes valeurs :

FI > 1 : cas d'une inhibition.

FI < 1 : cas d'une accélération.

La figure 4.16 montre les variations du facteur d'inhibition, à 380°C, 500 bar, en fonction de la teneur en tétraline et du temps de séjour pour des mélanges hexadécane-tétraline.



**Figure 4.16 : Variation de FI en fonction du temps et de la teneur en tétraline.
Pyrolyse du mélange hexadécane-tétraline à 380°C et 500 bar**

Cette figure montre clairement qu'à teneur fixe l'effet inhibiteur diminue avec le temps. A temps de séjour fixe, entre 0 et 20 % plus la teneur en tétraline augmente, plus l'inhibition augmente, et pour des teneurs supérieures à 20 %, plus la teneur augmente plus l'inhibition diminue. La tétraline n'est pas un pur inhibiteur puisque la formation in situ de composés (comme le n-butylbenzène) a tendance à diminuer l'effet inhibiteur.

La figure 4.17 montre les variations du facteur d'inhibition, à 380°C, 500 bar, en fonction de la teneur en toluène et du temps de séjour pour des mélanges hexadécane-toluène.

Le toluène se comporte comme un inhibiteur vrai puisque plus sa teneur augmente, plus l'inhibition est forte.

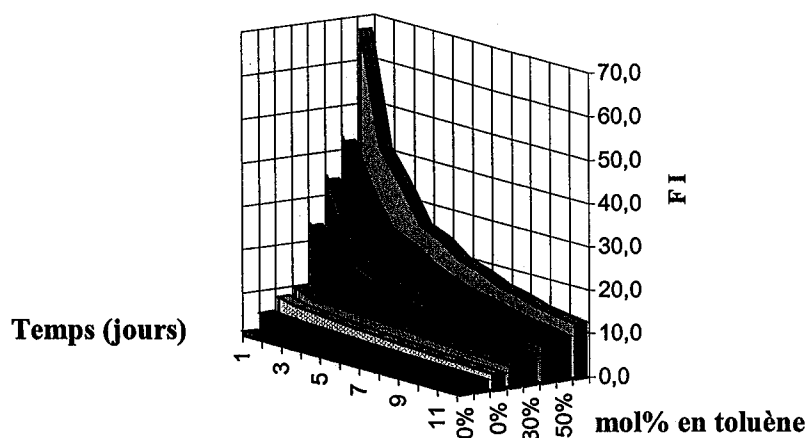


Figure 4.17 : Variation de FI en fonction du temps de séjour et de la teneur en toluène.
Pyrolyse du mélange hexadécane-toluène à 380°C et 500 bar

4.3.4. Définition de l'indice d'inhibition I2

Pour comparer l'effet inhibiteur de la tétraline à celui du toluène, on peut définir un indice d'inhibition I2 de la façon suivante :

$$I_2 = \frac{\text{Facteur d'inhibition de la tétraline}}{\text{Facteur d'inhibition du toluène}} = \frac{\text{FI de la tétraline}}{\text{FI du toluène}} \quad (\text{éq. 4.4})$$

La figure 4.18 montre les variations du facteur I2 dans le cas de mélanges hexadécane plus 20 et 50% molaire en additif, à 380°C et 500 bar.

Pour un mélange hexadécane plus 20 % molaire en additif et un temps de séjour de 4 jours, l'effet inhibiteur de la tétraline est égal à environ 57% de celui du toluène, tandis que pour un mélange à 50% molaire en additif il avoisine les 15%.

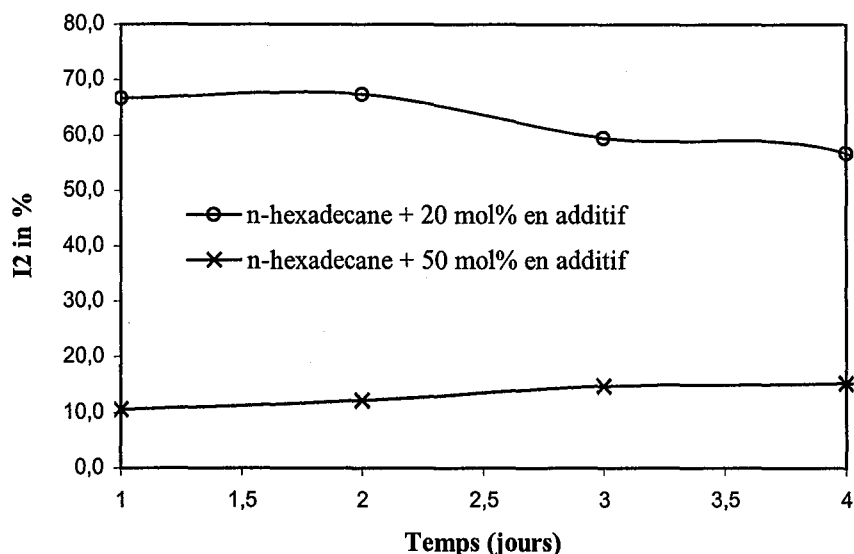


Figure 4.18 : Variation de I2 pour des mélanges d'hexadécane plus 20 et 50% molaire d'additifs à 380°C, 500 bar

4.4. Interprétation des phénomènes d'inhibition

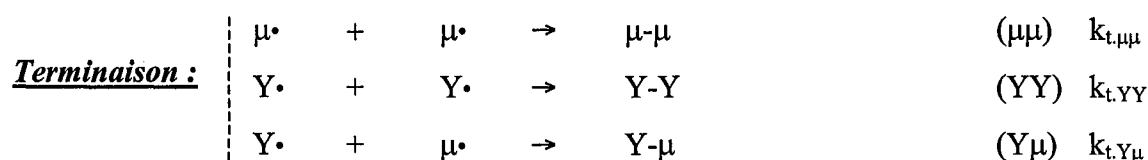
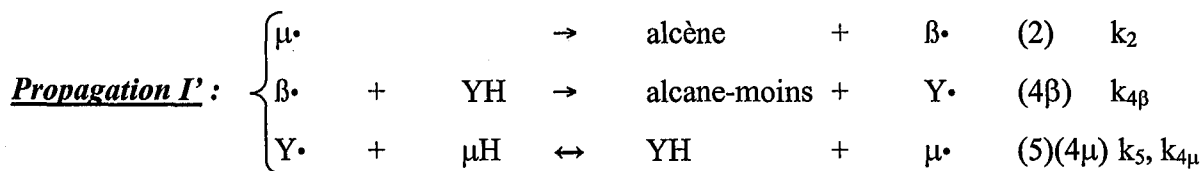
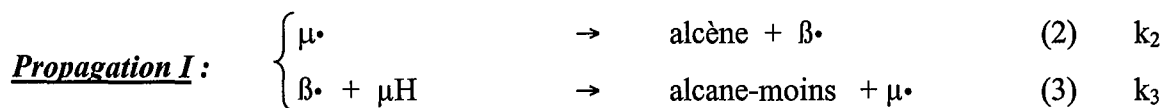
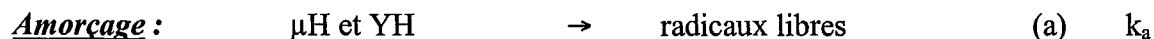
Pour interpréter l'augmentation ou la diminution, par addition d'un composé que nous nommerons YH, de la vitesse initiale de décomposition homogène d'un alcane μH , on propose un mécanisme qui suppose que les radicaux libres $\beta\cdot$ et $\mu\cdot$ (porteurs de chaîne dans la décomposition de μH pur, cf. chapitre 2.) peuvent réagir avec YH en donnant un nouveau radical libre $\text{Y}\cdot$, thermiquement stable, mais susceptible de donner lieu à une métathèse avec μH en régénérant YH.

En tenant compte du fait que l'addition de YH tend aussi à faire apparaître de nouveaux processus de terminaison et peut, éventuellement, augmenter la vitesse d'amorçage des chaînes, on montre que dans le cas général, YH a, à la fois, une influence accélératrice et une influence inhibitrice sur la décomposition de μH , le résultat global, observé, dépendant de l'importance relative de ces deux phénomènes antagonistes.

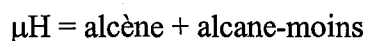
L'étude théorique des mécanismes d'accélération ou d'inhibition de réactions en chaîne de décomposition a été traitée de façon exhaustive par *Niclause et al. (1978)*.

4.4.1. Principe de l'action d'un inhibiteur : mécanisme μH -YH

Nous avons vu (cf. chapitre 2.) qu'à l'instant initial le mécanisme de pyrolyse d'un alcane μH , à basse température, peut être schématisé de la manière suivante :

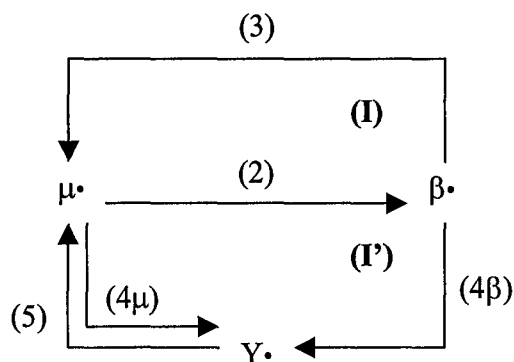


En l'absence de YH, les radicaux libres $\beta\cdot$ et $\mu\cdot$ ne peuvent propager que la décomposition en chaîne de μH selon (I). En présence de YH, il se propage également un autre type (I') de décomposition en chaîne de μH , faisant participer les nouveaux radicaux libres $\text{Y}\cdot$ mais conduisant à la même équation stœchiométrique que (I), à savoir :

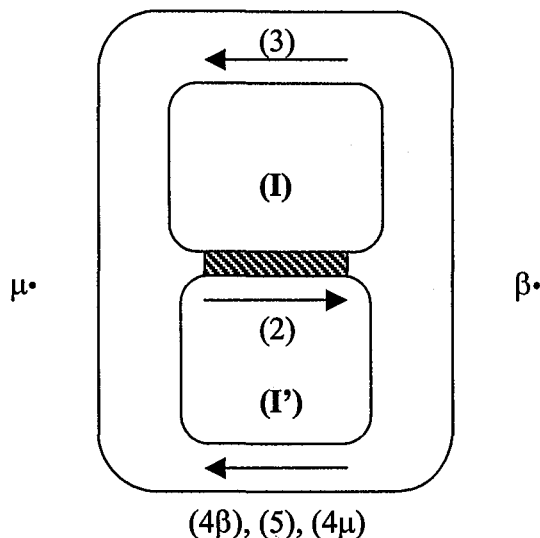


On notera que les deux propagations ont en commun le processus (2) de décomposition de $\mu\cdot$.

Schématiquement, on peut représenter les propagations (I) et (I') de la façon suivante :



Dans le cas où YH n'apporte pas de nouveaux processus d'amorçage importants, on peut expliquer l'influence cinétique de ce composé en utilisant l'analogie hydraulique de *Scacchi et al. (1996)* préalablement présentée au chapitre 2.



En présence de YH, la nouvelle canalisation ajoutée (propagation (I')) ne change pas le débit total de fluide puisque celui-ci est obligé, dans les deux circuits (I) et (I'), d'emprunter la canalisation commune (2) de faible diamètre. Il est donc clair qu'il n'y a pas d'influence accélératrice due à la nouvelle propagation (I'). En revanche, YH consomme des radicaux libres $\mu\cdot$ et $\beta\cdot$ pour donner des radicaux libres $Y\cdot$, stables thermiquement, et qui vont réagir en terminaison. La concentration des radicaux libres $\mu\cdot$ diminue, entraînant avec elle la vitesse de consommation en alcane μH . On a alors un effet inhibiteur de YH sur la pyrolyse de μH .

4.4.2. Effets inhibiteurs du toluène et de la tétraline

L'effet inhibiteur du toluène (respectivement de la tétraline) peut donc s'expliquer par la formation de radicaux stabilisés par résonance plus stables que les radicaux alkyles. La figure 4.19 explique schématiquement l'origine de cet effet dans le cas général de la pyrolyse d'un alcane μH (μH pouvant être l'hexadécane) en présence de toluène.

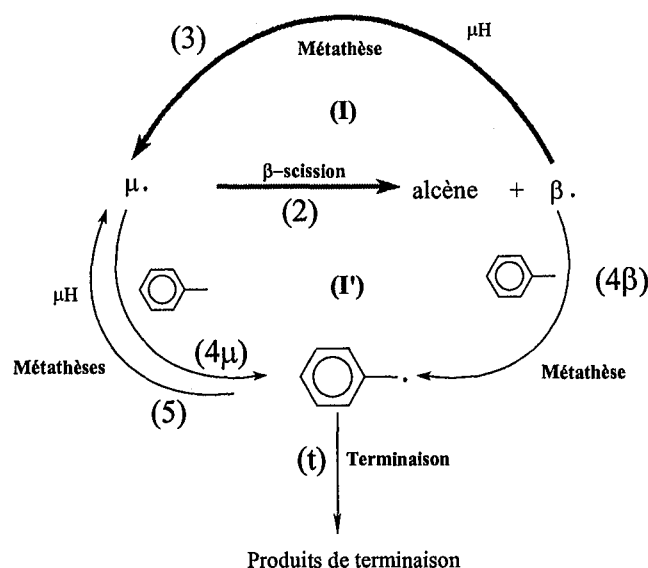


Figure 4.19 : Schéma cinétique représentant l'influence du toluène sur la décomposition d'un alcane μH

En l'absence de toluène, la décomposition d'un alcane μH se fait (en mécanisme primaire, cf. chapitre 2.) par la boucle de propagation (I).

En présence de toluène, des réactions de métathèse (transfert d'hydrogène) s'effectuent entre les radicaux alkyles et le toluène pour donner le radical stabilisé par résonance benzyle (resp. tétralyl-1) (figure 4.20). Ce radical, stable thermiquement (comparé aux radicaux alkyles, BDE : C-H benzylique = 88,5 kcal/mol ; C-H_{secondaire} alkyle = 95,9 kcal/mol ; C-H_{primaire} alkyle = 100,0 kcal/mol), donne de nouvelles terminaisons. L'action d'un inhibiteur consiste donc à consommer des radicaux porteurs de chaîne ($\mu\cdot$ et $\beta\cdot$) pour donner un radical plus stable qui réagit en terminaison, ce qui a comme conséquence une diminution de la vitesse de pyrolyse de l'alcane μH . A basse température la cinétique de craquage thermique de l'alcane μH est uniquement contrôlée par les décompositions des radicaux $\mu\cdot$; il n'y aura donc pas d'effet accélérateur dû aux nouveaux processus de propagation.

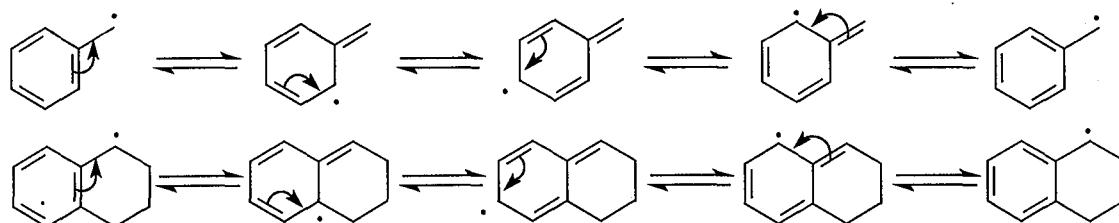


Figure 4.20 : Formes résonnantes des radicaux benzyle (haut) et 1-tétralyle (bas)

4.4.3. Effet de la température

Comme le montre la figure 4.19, les principales réactions impliquées dans le phénomène d'inhibition sont des réactions de métathèse (réactions 4μ et 5) et de terminaison (réaction t). Les réactions de terminaison par recombinaison ont, en général, une énergie d'activation nulle tandis que les réactions de métathèse ont une énergie d'activation assez faible (de l'ordre de 10 à 20 kcal/mol). L'influence de la température sur l'effet inhibiteur dépendra donc de l'importance relative des processus (4μ) et (5). L'enthalpie standard de réaction (4μ) est reliée aux énergies d'activation de ces deux processus par :

$$\Delta_r H^\circ_{4\mu} = E_{4\mu} - E_5 \quad (\text{éq. 4.5})$$

$\Delta_r H^\circ_{4\mu}$: enthalpie standard de réaction (4μ)

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

E_5 : énergie d'activation de la réaction 5

Dans les deux cas (hexadécane-toluène ou hexadécane-tétraline) les valeurs moyennes de $E_{4\mu}$ et E_5 sont respectivement égales à 12 et 22 kcal/mol. La relation 4.5 fournit une valeur de -10 kcal/mol pour $\Delta_r H^\circ_{4\mu}$. Comme cette valeur est négative, quand la température diminue, l'équilibre (réactions 4μ et 5) est déplacé dans le sens de la réaction (4μ) ; ceci a comme conséquence une augmentation de l'effet inhibiteur, par les nouvelles terminaisons impliquant les radicaux $Y\cdot$, et donc une augmentation de FI.

Les variations du facteur d'inhibition FI en fonction de la température sont données sur la figure 4.21 dans le cas d'un mélange hexadécane-toluène, et sur la figure 4.22 pour le mélange hexadécane-tétraline.

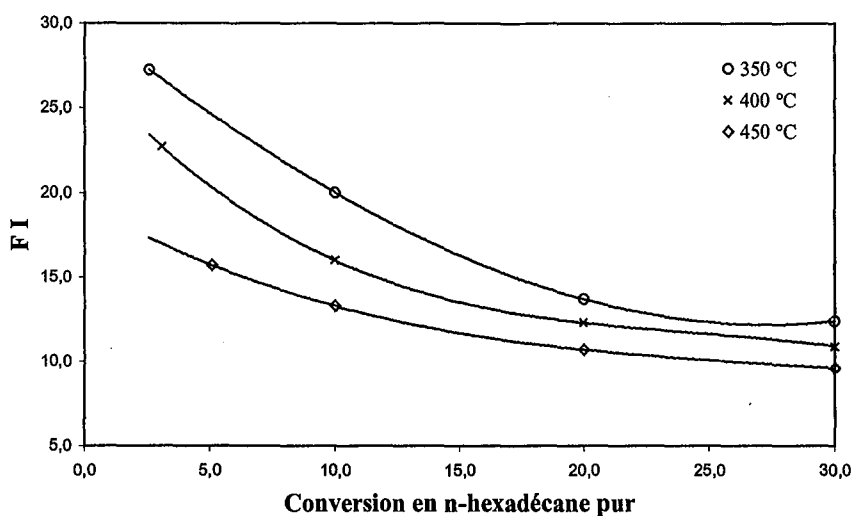


Figure 4.21 : Variations de FI en fonction de la conversion en hexadécane à différentes températures.
Mélange hexadécane – toluène, 500 bar

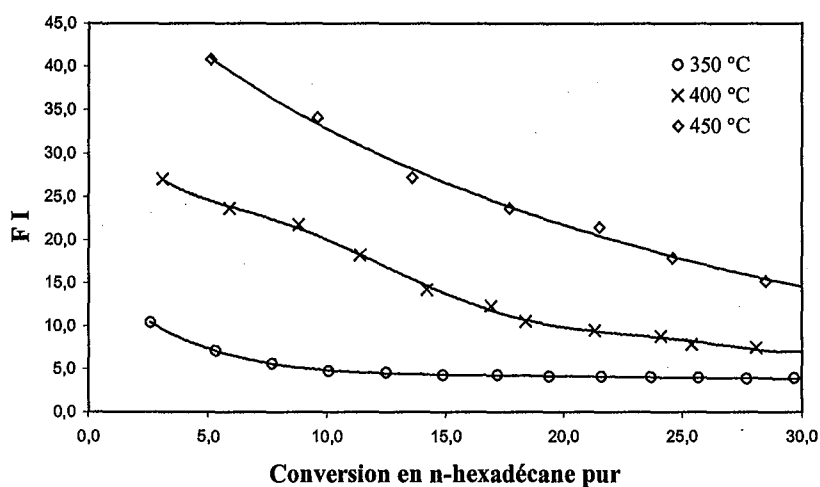


Figure 4.22 : Variation de FI en fonction de la conversion en hexadécane à différentes températures.
Mélange hexadécane – tétraline, 500 bar

Dans le cas du mélange hexadécane-toluène, l'effet inhibiteur est plus prononcé à basse température, ce qui était attendu, alors que dans le cas du mélange hexadécane-tétraline, l'effet est inversé.

Il n'est pas très aisé d'expliquer cette inversion quoique plusieurs auteurs aient obtenu des résultats similaires. Ainsi, *Yoon et al. (1996)* ont trouvé à 450°C, une conversion en dodécane pur égale à 65%. Dans les mêmes conditions expérimentales et pour un mélange

dodécane-tétraline à 10% molaire en inhibiteur, la conversion en alcane n'est que de 36%, soit une valeur de FI égale à 1,8. A 425°C, FI chute à 1,2.

Considérant que les comportements chimiques du dodécane sont très proches de celui de l'hexadécane, on peut conclure que plus la température augmente plus l'effet inhibiteur de la tétraline est important.

Une explication possible résiderait dans l'importance des vitesses d'amorçage. Le tableau 4.7 présente les valeurs des vitesses globales d'amorçage pour différents mélanges et à différentes températures. Dans chaque cas la conversion moyenne de l'hexadécane est de 10%. Définissons le facteur α de la façon suivante :

$$\alpha = \frac{\text{Vitesse globale des amorçages dans le cas de pyrolyse de mélange}}{\text{Vitesse globale des amorçages dans le cas de pyrolyse d'hexadécane pur}} \quad (\text{éq. 4.6})$$

Tableau 4.7 : Vitesse d'amorçage ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$) de différents mélanges à plusieurs températures, 500 bar

	350°C	400°C	450°C
hexadécane pur	$3,3 \cdot 10^{-14}$	$4,0 \cdot 10^{-12}$	$2,0 \cdot 10^{-10}$
hexadécane + tétraline 20% mol (α)	$5,0 \cdot 10^{-12}$ (152)	$6,0 \cdot 10^{-11}$ (15)	$5,0 \cdot 10^{-10}$ (2,5)
hexadécane + toluène 20% mol (α)	$8,0 \cdot 10^{-14}$ (2,4)	$5,0 \cdot 10^{-12}$ (1,3)	$2,0 \cdot 10^{-10}$ (1,0)

Dans le cas du mélange hexadécane-tétraline, le facteur α est égal à 2,5 à 450°C, 15 à 400°C et 152 à 350°C. Donc, quand la température diminue, le facteur α augmente sensiblement (principalement à cause des processus bimoléculaires de dismutation RRD avec les alcènes et le 1,2-dihydronaphtalène), ce qui a pour conséquence une réduction de l'effet inhibiteur.

Dans le cas du mélange hexadécane-toluène, le facteur α est égal à 1,0 à 450°C, 1,3 à 400°C et 2,4 à 350°C. Pour ce mélange, l'effet accélérateur dû à l'augmentation des vitesses d'amorçage par RRD n'est pas assez fort pour compenser notablement l'effet inhibiteur.

4.5. Conclusion sur les effets inhibiteurs dans la pyrolyse d'alcane

Deux inhibiteurs ont été étudiés, la tétraline et le toluène. Un mécanisme radicalaire comprenant 224 processus a été écrit afin de modéliser la pyrolyse d'un mélange hexadécane-tétraline ou hexadécane-toluène. L'effet inhibiteur de ces additifs sur la pyrolyse de l'alcane est principalement dû à des réactions de métathèse préférentielles sur la tétraline ou le toluène qui conduisent à des radicaux stabilisés par résonance susceptibles de réagir en terminaison. De façon générale, l'effet inhibiteur d'un composé YH, sur la pyrolyse d'un alcane μH dépend de la teneur en YH, de la température et du temps de séjour. Il a été montré que le toluène se comporte comme un pur inhibiteur ; son influence sur la cinétique de pyrolyse d'un alcane est d'autant plus grande que sa teneur est forte et que la température est basse. La tétraline a un comportement plus compliqué. Son effet inhibiteur augmente d'abord avec la teneur jusqu'à environ 20%, puis diminue pour des teneurs croissantes supérieures. De plus, contrairement au toluène, l'effet inhibiteur de la tétraline diminue quand la température baisse. Enfin, deux facteurs ont été définis, le facteur d'inhibition FI pour « mesurer » l'effet inhibiteur d'un additif, et l'indice d'inhibition I2 pour « mesurer la force » d'un inhibiteur par rapport au toluène, pur inhibiteur, pris comme référence.

Après avoir étudié les phénomènes d'inhibition, il est intéressant d'étudier l'influence cinétique de molécules (comme les alkylbenzènes ou les molécules hétéroatomiques) susceptibles d'augmenter la vitesse de décomposition d'un alcane. C'est l'objet du chapitre 5.

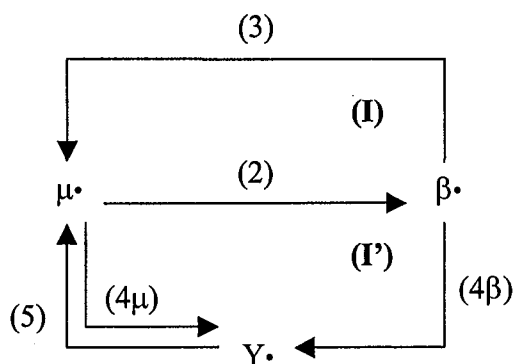
Chapitre 5

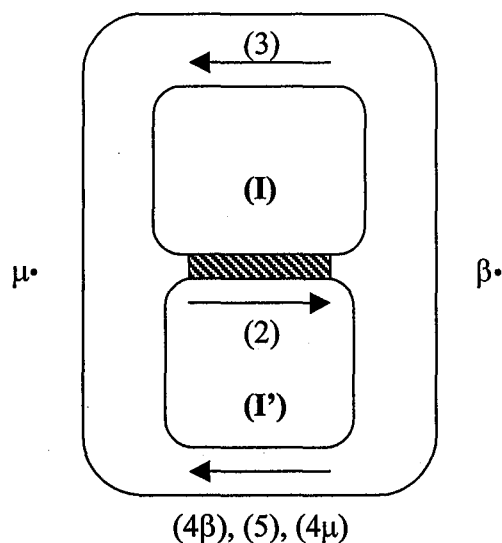
Accélération de la pyrolyse des alcanes

Après avoir présenté l'effet inhibiteur de certains composés (« donneurs d'hydrogène ») sur la vitesse de pyrolyse d'alcane, nous allons examiner maintenant l'influence cinétique d'autres types de molécules, comme les alkylbenzènes ou les composés hétéroatomiques. Ces composés possèdent une ou plusieurs liaisons chimiques d'énergie inférieure à celle d'une liaison C-C d'un alcane (85 kcal/mol pour l'alcane contre 73 kcal/mol pour la liaison C-C en β du cycle aromatique), et devraient donc pouvoir réagir plus facilement par amorçage en générant dans le milieu réactionnel des radicaux libres susceptibles d'initier la pyrolyse des hydrocarbures saturés. C'est pourquoi la communauté des géochimistes considère ces composés comme des initiateurs (ou accélérateurs) de pyrolyse. Mais *V. Burklé (2001)* a montré que le décylbenzène (et par extension tous les alkylaromatiques avec une chaîne en C_4^+) a globalement un effet inhibiteur sur la pyrolyse de l'hexadécane (et par extension sur tous les alcanes) à 330°C. Dans ces conditions, seuls les composés hétéroatomiques ont un effet accélérateur sur la pyrolyse des alcanes. Nous étudierons donc d'abord ce composé s'apparentant à un accélérateur vrai (cf. § 5.1.), puis nous traiterons le cas des alkylbenzènes au paragraphe suivant (cf. § 5.2.). On notera que, dans ce chapitre, on se limite uniquement à l'étude des phénomènes d'accélération dus à la production de radicaux libres dans des amorçages nouveaux (ceci exclut les éventuels phénomènes d'accélération dus à des réactions hétérogènes ou autres).

5.1. Principe de l'action d'un accélérateur

Reprenons les analogies hydrauliques du chapitre 4.





Comme le processus (2), commun aux boucles de propagation (I) et (I'), est le processus limitant, il ne peut y avoir aucune accélération possible par la nouvelle boucle de propagation (I'). Le seul moyen d'accélérer les chaînes est d'augmenter le nombre de radicaux à partir de l'additif. Il faudra donc que la molécule YH comporte au moins une liaison plus faible que la liaison C-C d'un alcane.

Remarque : on notera que si (3) était limitant dans la pyrolyse de l'alcane pur (boucle I), la présence de la nouvelle boucle (I') conduirait à un effet accélérateur au niveau des propagations.

Pour mettre en évidence les phénomènes d'accélération dus à un composé YH, nous allons étudier la pyrolyse d'un mélange hexadécane-composé hétéroatomique en l'occurrence le di-isopropyl-di-sulfure (figure 5.1). Le choix s'est porté sur cette molécule (*Lewan 1998*) car les composés soufrés sont présents dans les pétroles, que cette molécule est simple, et que bon nombre de processus relatifs à sa décomposition thermique sont référencés dans la base *NIST*. Il est évident que ce disulfure n'est pas représentatif de l'ensemble des composés soufrés présents dans le pétrole (composés ayant majoritairement une structure aromatique tel que le benzothiophène), mais comme on le montrera cette molécule est un puissant accélérateur (au moins dans les premiers temps) et son mécanisme de décomposition très simple peut s'écrire a priori.

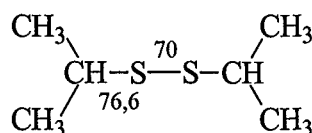


Figure 5.1 : Formule semi-développée du di-isopropyl-di-sulfure ; les nombres font référence à l'énergie de liaison en kcal/mol

Les liaisons C-S (76,6 kcal/mol) et S-S (70 kcal/mol) sont plus faibles que la liaison C-C d'un alcane (85 kcal/mol). Cette molécule aura donc tendance à se couper (par des réactions d'amorçage) plus facilement qu'un alcane, le nombre de radicaux dans le milieu augmentera et donc une éventuelle accélération de la pyrolyse de l'alcane sera possible.

5.1.1. Mécanisme radicalaire de pyrolyse du mélange hexadécane-disulfure

Pour construire un tel mécanisme, il nous faut écrire les processus relatifs à la décomposition thermique de l'hexadécane et du composé hétéroatomique seuls, puis ajouter les processus de couplage. En ce qui concerne le mécanisme radicalaire de pyrolyse de l'hexadécane, on a adopté le modèle explicité au chapitre 4. C'est un mécanisme réduit de type III comprenant 10 processus génériques.

Le mécanisme décrivant la pyrolyse du disulfure comporte les processus génériques suivants : amorçage, métathèse, décomposition, addition et terminaison. Il est écrit en suivant les mêmes règles d'écriture que pour les alcanes. C'est un mécanisme primaire et secondaire partiel. Il comporte 8 processus (figure 5.2).

Les processus de couplage sont également écrits ; ils concernent les métathèses, les additions et les terminaisons.

Le mécanisme radicalaire de pyrolyse du mélange binaire hexadécane-disulfure, comporte 31 processus. Il est donné en Annexe 5.1.

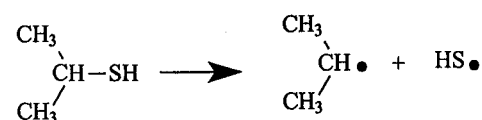
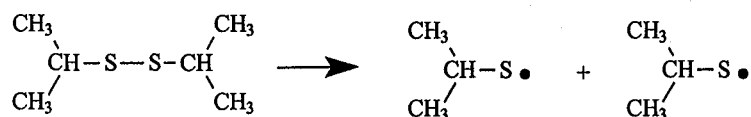
5.1.2. Etude de l'effet accélérateur

Une simulation a été effectuée sur le mécanisme donné en Annexe 5.1 à 300°C, 500 bar et en partant d'un mélange constitué de 90% d'hexadécane plus 10% molaire de disulfure. La figure 5.3 illustre l'influence cinétique de l'additif sur la vitesse de pyrolyse de l'hexadécane. On observe que le disulfure accélère grandement la vitesse de pyrolyse de l'hexadécane.

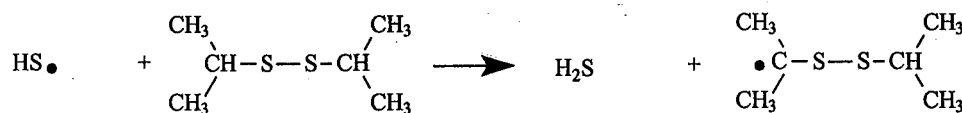
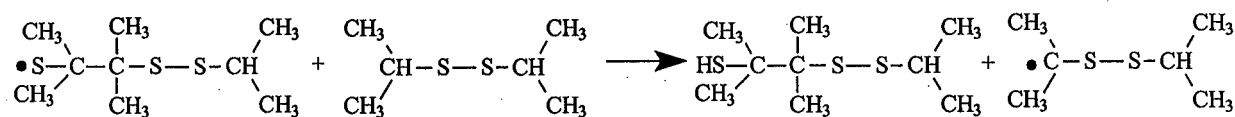
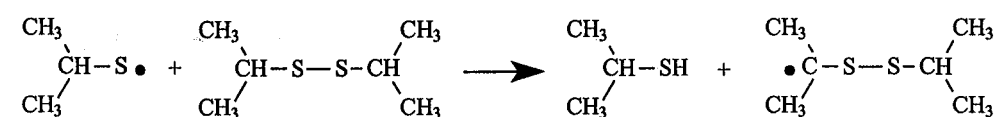
La figure 5.4, montre la variation, au cours du temps, des produits de décomposition du disulfure. On peut en déduire que la durée de vie d'un composé susceptible d'accélérer la vitesse de pyrolyse d'un alcane est faible.

La figure 5.5, représente la variation du temps de demi-vie du disulfure en fonction de la température. On voit clairement que l'action d'un accélérateur est de courte durée, et que si des accélérateurs (au sens radicalaire) étaient présents lors de la genèse d'un pétrole, il y a bien longtemps qu'ils ont disparu.

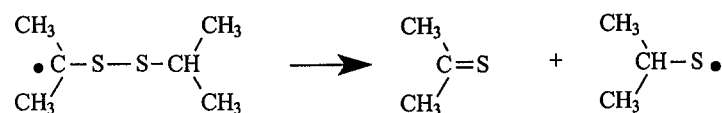
Amorçages



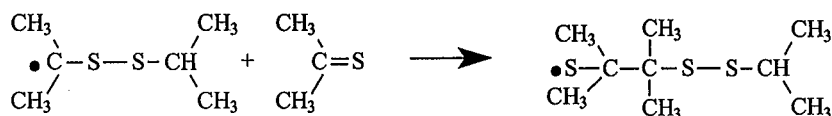
Métathèses



Décomposition



Addition



Terminaison

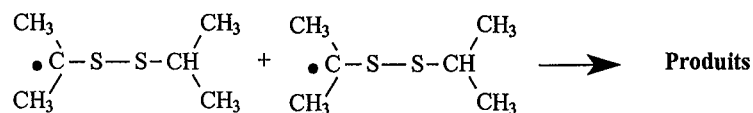


Figure 5.2 : Mécanisme radicalaire de pyrolyse du disulfure

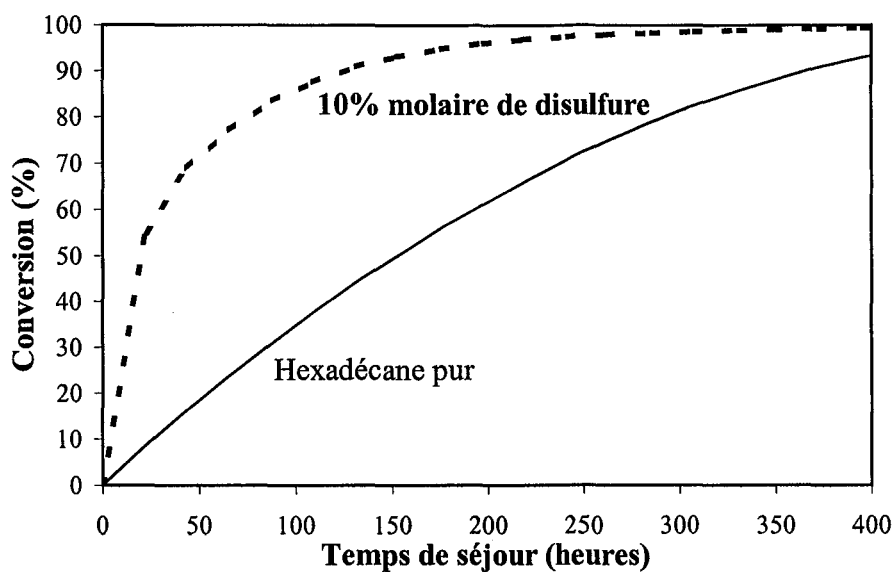


Figure 5.3 : Variation au cours du temps de la conversion en hexadécane pour un mélange hexadécane 90%-disulfure 10% molaire, à 300°C, 500 bar. Comparaison avec la pyrolyse de l'hexadécane pur

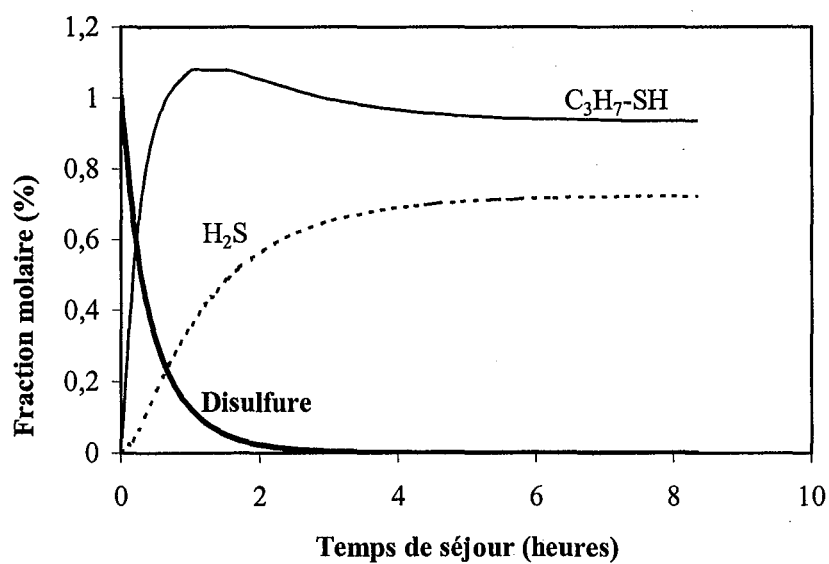


Figure 5.4 : Variation des fractions molaires des produits de décomposition du disulfure en fonction du temps. Mélange hexadécane 90%-disulfure 10% molaire, à 300°C, 500 bar

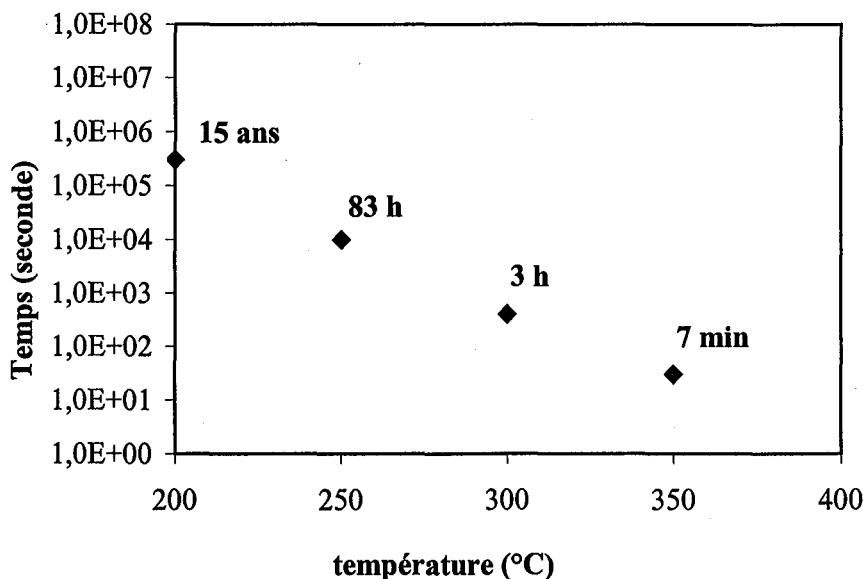


Figure 5.5 : Variation du temps de demi-vie du disulfure en fonction de la température. Pyrolyse du mélange hexadecane-disulfure (10% molaire) à 500 bar

5.2. Influence cinétique d'un alkylbenzène sur la vitesse de pyrolyse d'un alcane

Les alkylbenzènes sont considérés comme des accélérateurs car la liaison C-C en β du cycle aromatique (73 kcal/mol) est plus faible que la liaison C-C d'un alcane (85 kcal/mol). En mélange avec un alcane, ces composés vont pouvoir (par des réactions d'amorçage), générer dans le milieu de nouveaux radicaux (Figure 5.6).

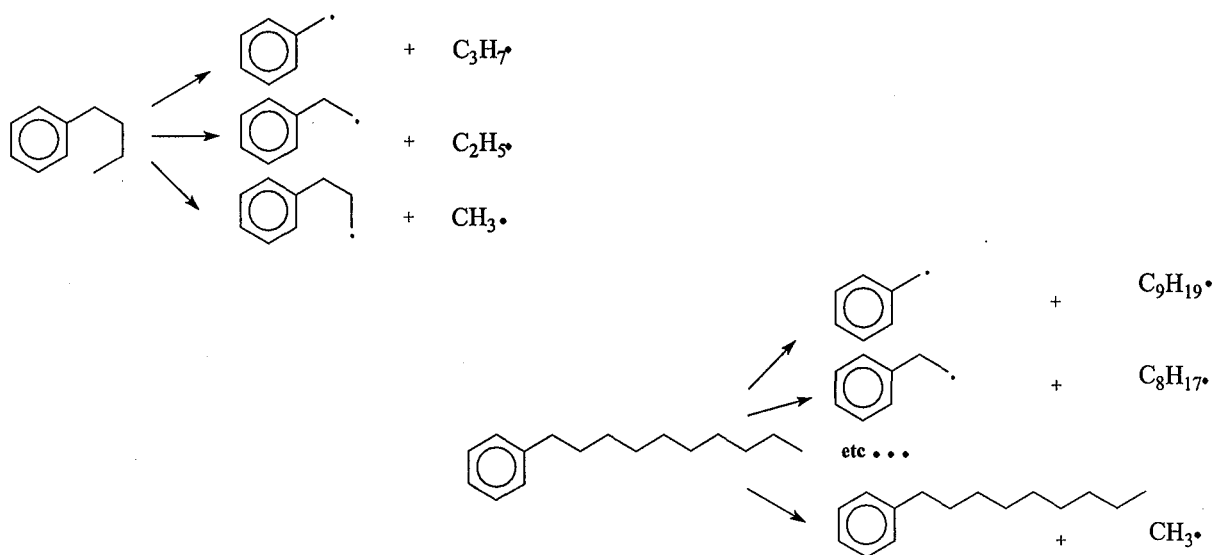


Figure 5.6 : Processus d'amorçage du butylbenzène (haut) et du décylbenzène (bas)

De nombreux auteurs ont étudié la pyrolyse d'alkylbenzènes (e.g. *Dominé 1991, Billaud et al. 1988*). Le produit majoritaire toujours observé est le toluène. Nous allons étudier dans le paragraphe suivant la pyrolyse d'un mélange decylbenzène-hexadécane ou butylbenzène-hexadécane, et en utilisant les résultats de *V. Burklé (thèse 2001)* qui a en particulier montré que le decylbenzène inhibait la pyrolyse de l'hexadécane.

5.2.1. Mécanisme radicalaire de pyrolyse de mélanges alkylbenzène-hexadécane

Dans chacun des cas nous allons écrire un mécanisme radicalaire très simple pour la décomposition de l'alkylbenzène. Nous prendrons en considération les processus génériques suivants : amorçage, métathèse, décomposition, terminaison et réaction rétroène (cf. chapitre 2.).

5.2.1.1. Mélange decylbenzène-hexadécane

Ecrire un mécanisme radicalaire représentant la pyrolyse du mélange decylbenzène-hexadécane revient à écrire le mécanisme du decylbenzène seul, de l'hexadécane seul et des réactions croisées. Le mécanisme de l'hexadécane est le même que celui rappelé précédemment. La figure 5.7 montre quelques processus du mécanisme radicalaire de la pyrolyse du decylbenzène. En Annexe 5.2 se trouve le mécanisme radicalaire représentant la pyrolyse du mélange decylbenzène-hexadécane dont les constantes cinétiques sont calculées soit avec les méthodes présentées au chapitre 2, soit en utilisant la relation d'*Evans-Polanyi* (cf. chapitre 4) ; il comporte 30 processus. On notera que ce mécanisme n'est qu'un mécanisme réduit et simplifié du mécanisme détaillé proposé et validé par *V. Burklé* sur la base de ses propres résultats expérimentaux.

On notera d'après la figure 5.7, qu'un composé, supposé accélérateur, forme du toluène qui est (cf. chapitre 4.) un excellent inhibiteur. Nous en verrons les conséquences dans le paragraphe 5.2.2.

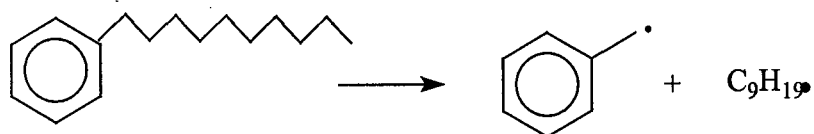
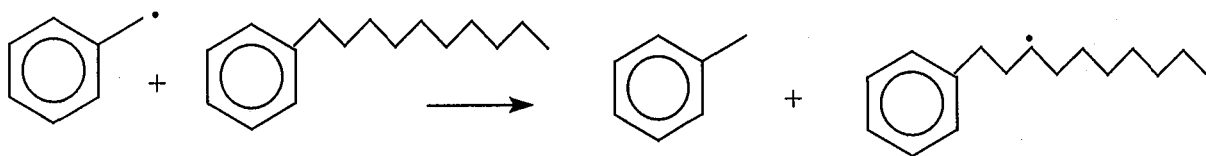
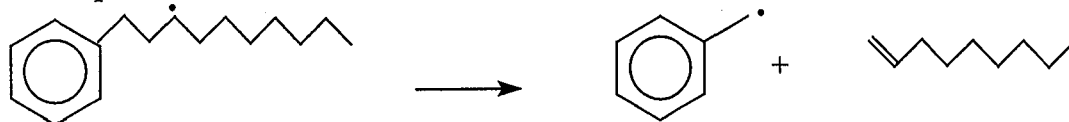
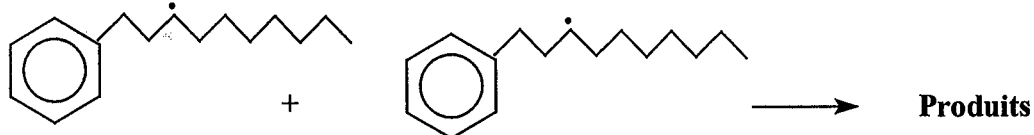
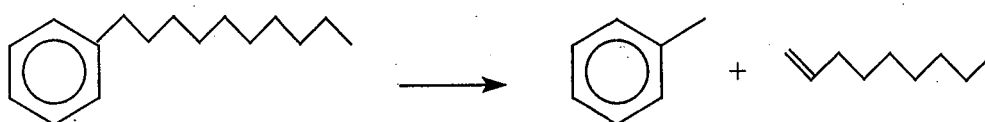
Amorçage**Métathèse****Décomposition****Terminaison****Réaction rétroène**

Figure 5.7 : Exemples de processus dans la pyrolyse du décylbenzène

5.2.1.2. Mélange butylbenzène-hexadécane

Nous opérons de la même façon pour le mélange butylbenzène-hexadécane et nous obtenons le mécanisme radicalaire composé de 27 processus, donné en Annexe 5.3. La figure 5.8 montre quelques exemples de processus impliqués dans la pyrolyse du butylbenzène seul.

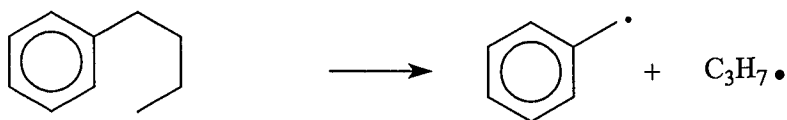
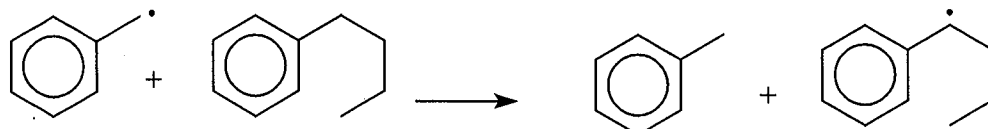
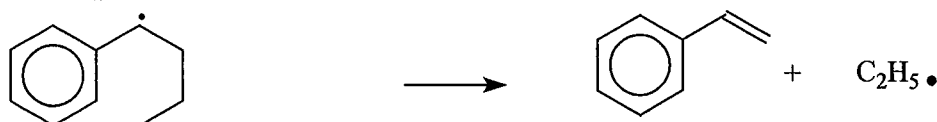
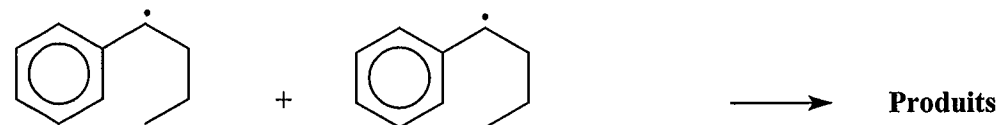
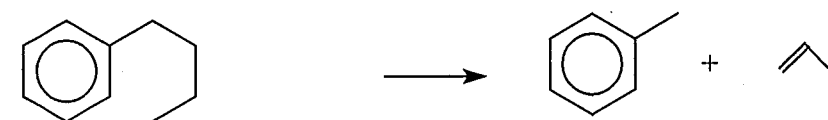
Amorçage**Métathèse****Décomposition****Terminaison****Réaction rétroène**

Figure 5.8 : Exemples de processus impliqués dans la pyrolyse du butylbenzène

5.2.2. Influence cinétique des alkylbenzènes**5.2.2.1. Mélange décylnbenzène-hexadécane**

Deux simulations ont été effectuées sur le mécanisme de l'Annexe 5.2, en partant d'une composition initiale contenant 25% molaire de décylnbenzène à 500 bar et pour des températures de 357 et 250°C.

La figure 5.9 représente la variation de la conversion en hexadécane (en %) en fonction du temps de séjour à 357°C. Elle montre que le décylnbenzène a une légère influence accélératrice sur la vitesse de pyrolyse de l'hexadécane. La variation du même paramètre à 250°C est également calculée (figure 5.10). Cette fois l'influence du décylnbenzène est, contrairement à ce que l'on pensait, purement inhibitrice. Comme le montrera expérimentalement *V. Burklé*, ceci est dû à la proportion croissante du toluène formé (via le processus rétroène) qui est un excellent inhibiteur. Elle montrera également que plus la température baisse, plus la formation

de toluène augmente en quantités relatives, et plus l'influence inhibitrice du décylbenzène est forte.

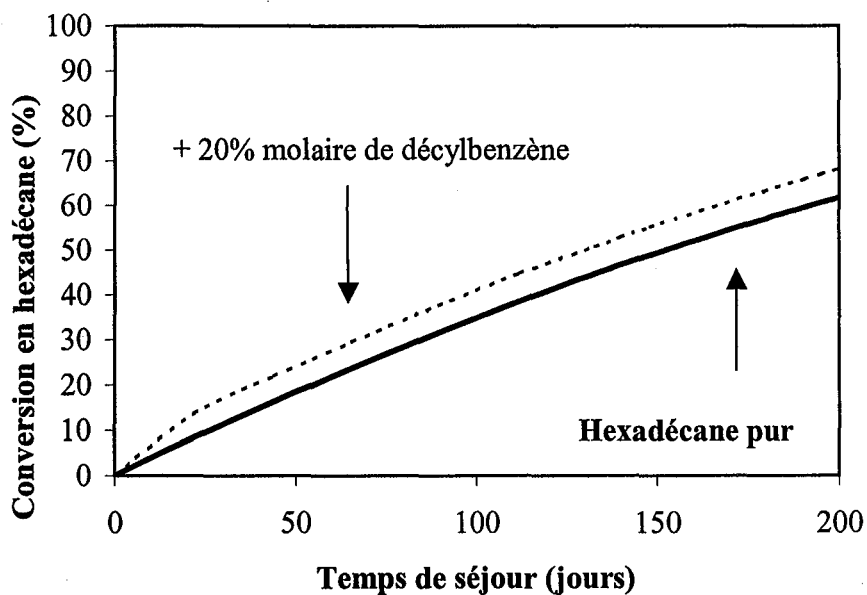


Figure 5.9 : Variation de la conversion en hexadécane en fonction du temps, hexadécane pur ou en mélange avec 20% molaire de décylbenzène, à 357°C et 500 bar

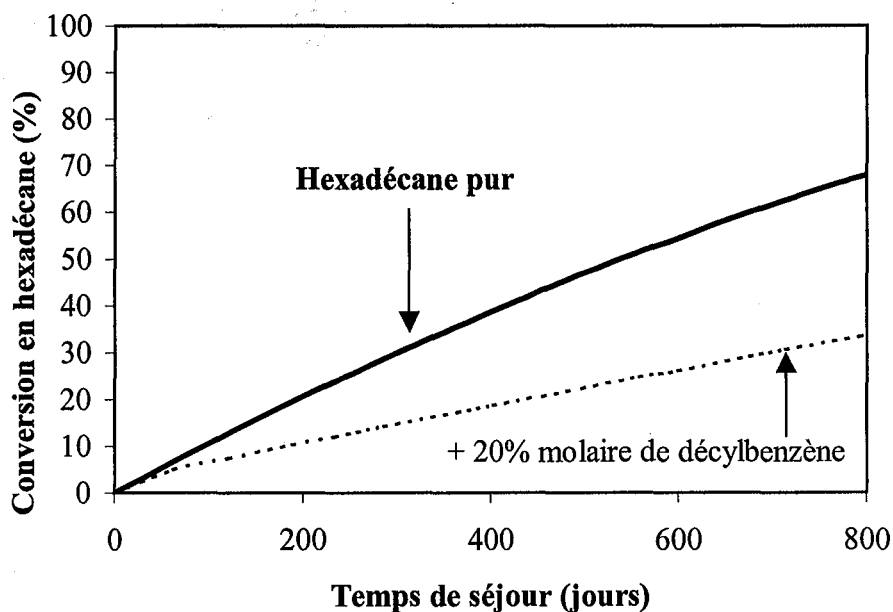


Figure 5.10 : Variation de la conversion en hexadécane en fonction du temps, hexadécane pur ou en mélange avec 20% molaire de décylbenzène, à 250°C et 500 bar

5.2.2.2. Mélange butylbenzène-hexadécane

Comme dans le cas précédent, nous effectuons une simulation de la pyrolyse du mélange butylbenzène-hexadécane à 20% molaire de butylbenzène, à 357°C et 500 bar. La figure 5.11 montre la variation de la conversion (en %) de l'hexadécane en fonction du temps de séjour.

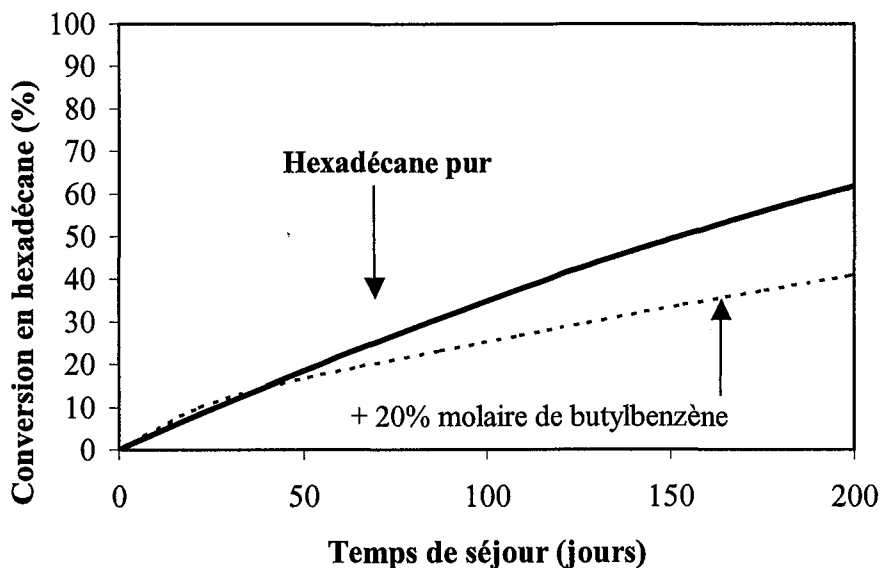


Figure 5.11 : Variation de la conversion en hexadécane en fonction du temps, hexadécane pur ou en mélange avec 20% molaire de butylbenzène, à 357°C et 500 bar

Cette fois, dès 357°C le butylbenzène inhibe la pyrolyse de l'hexadécane. Toutefois, lorsqu'on observe attentivement la figure 5.11, on remarque une très légère accélération à faible temps de séjour. Ceci est dû à la rupture de la chaîne alkyle liée au cycle aromatique. Au fur et à mesure de la décomposition du butylbenzène, la teneur en toluène augmente et l'effet inhibiteur devient plus fort.

5.3. Conclusion

Les alkylbenzènes, considérés jusqu'à maintenant comme des accélérateurs, se révèlent être des inhibiteurs. Cet effet est dû à la formation de toluène qui a la capacité de ralentir considérablement la vitesse de pyrolyse des alcanes (cf. chapitre 4.) et ce d'autant plus que la température est basse. On voit le danger qu'il y aurait à observer expérimentalement, à haute température, un effet accélérateur d'un alkylbenzène et à admettre qu'il en est de même à basse température.

Compte tenu de ce qui précède, il s'avère que (contrairement à ce qui est admis dans la communauté géochimique) seuls les composés hétéroatomiques peuvent jouer un rôle accélérateur. Il est important de noter que nous n'avons traité ici que le cas de composés pouvant avoir une action accélératrice, sur la pyrolyse d'alcanes, via un schéma radicalaire. En particulier, nous n'avons pas pris en compte d'éventuels processus catalytiques hétérogènes tels que ceux proposés, par exemple, par *Mango (1997)* pour expliquer la formation de gaz naturel par craquage catalytique des pétroles, ou des phénomènes de TSR (Thermoréduction des sulfates) qui semblent détruire des gisements d'huile à des températures inférieures à 150°C (*Krouse 1977*).

Nous savons donc désormais écrire les mécanismes de pyrolyse de mélanges d'alcanes et nous sommes capables de prendre en compte les éventuels effets accélérateurs ou inhibiteurs de certains composés sur ces pyrolyses. Nous savons également écrire les voies de transformation d'une espèce appartenant à une classe chimique, vers une autre espèce appartenant à une autre classe chimique (exemple : formation de naphène à partir d'alcane puis passage aux aromatiques). Nous pouvons donc élaborer un modèle cinétique de transformation thermique d'un mélange complexe s'apparentant à un pétrole. C'est l'objet du chapitre 6.

Chapitre 6


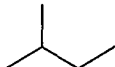
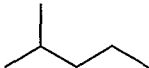
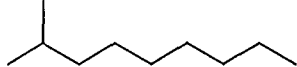
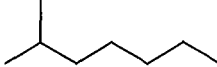
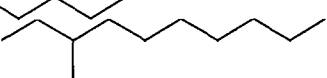
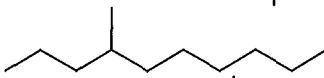
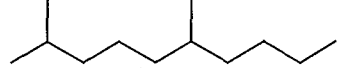
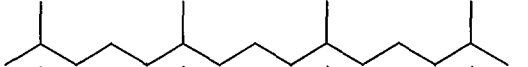
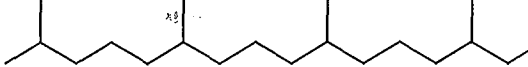
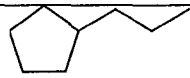
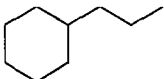
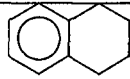
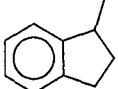


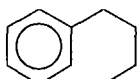
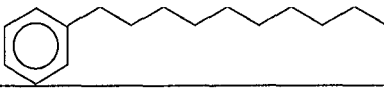
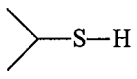
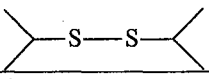

*Modélisation d'un
mélange complexe
simulant un pétrole*

Dans le chapitre 2, nous avons développé un mécanisme radicalaire pour modéliser la pyrolyse d'un alcane. Les différentes méthodes de calcul des constantes cinétiques associées à chaque processus, ainsi que le détail des voies de formation des composés cycliques, ont également été abordés dans ce chapitre. Dans le chapitre 3, nous avons expliqué comment réduire de façon notable (avec peu de perte d'informations chimiques) ces mêmes mécanismes et nous avons appliqué ces méthodes aux cas de mélanges d'alcane. Dans les chapitres 4 et 5, nous avons étudié l'influence cinétique, sur la pyrolyse d'alcane, de certains corps présents dans les pétroles. L'étude de composés comme la tétraline ou un composé hétéroatomique, nous a permis de comprendre les mécanismes conduisant aux effets inhibiteur et accélérateur. Le chapitre 6 consiste à mettre en pratique tous les aspects abordés aux chapitres précédents pour aboutir à un modèle cinétique unique. Les réactifs impliqués dans ce modèle seront judicieusement choisis afin de pouvoir modéliser l'évolution thermique d'un pétrole. Dans un premier temps, nous détaillerons le modèle utilisé, les molécules prises en compte ainsi que les limites de validité (cf. § 6.1). Dans un deuxième temps nous validerons le modèle sur différents résultats expérimentaux de pyrolyses d'huiles (cf. § 6.2.). Enfin, nous extrapolerons les résultats issus du modèle aux conditions géologiques (cf. § 6.3.)

6.1. Description du modèle

Un mécanisme réduit de type II et III (cf. chapitre 3.) a été écrit pour modéliser la pyrolyse d'un mélange de 52 espèces moléculaires (réactifs) appartenant à différentes familles chimiques et dont le détail est donné dans le tableau 6.1. Le modèle cinétique comporte 5200 processus. Pour chaque espèce, nous avons écrit les processus relatifs à sa décomposition propre (selon les règles génériques explicitées au chapitre 2.), puis les différents processus croisés possibles avec l'ensemble de toutes les autres molécules. Pour décrire l'évolution thermique d'un mélange s'apparentant à un pétrole, les molécules appartenant aux différentes familles chimiques suivantes ont été incluses : alcanes (linéaires et ramifiés), naphènes (cycles à 5 et 6 atomes de carbone), hydroaromatiques (représentés par la tétraline et le 1-méthylindane), aromatiques et alkylaromatiques (benzène, toluène, butylbenzène et décylbenzène), HAP (naphthalène), composés hétéroatomiques (représentés uniquement par un disulfure, un mercaptan et H₂S).

Tableau 6.1 : Réactifs pris en compte dans le modèle cinétique

Nom	Formule brute	Formule semi-développée
<i>Alcanes</i>		
30 alcanes linéaires	de CH ₄ à C ₃₀ H ₆₂	
Isobutane	C ₄ H ₁₀	
Isopentane	C ₅ H ₁₂	
2-méthylpentane	C ₆ H ₁₄	
2-méthylnonane	C ₁₀ H ₂₂	
2-méthyldécane	C ₁₁ H ₂₄	
3-méthyldécane	C ₁₁ H ₂₄	
4-méthyldécane	C ₁₁ H ₂₄	
2,6-diméthyldécane	C ₁₂ H ₂₆	
Pristane	C ₁₉ H ₄₀	
Phytane	C ₂₀ H ₄₂	
<i>Naphtènes</i>		
Propylcyclopentane	C ₈ H ₁₆	
Propylcyclohexane	C ₉ H ₁₈	
<i>Hydroaromatiques</i>		
Tétraline	C ₁₀ H ₁₂	
1-méthylindane	C ₁₀ H ₁₂	
<i>Aromatiques</i>		
Benzène	C ₆ H ₆	
Toluène	C ₆ H ₈	
Butylbenzène	C ₁₀ H ₁₄	
Décylbenzène	C ₁₆ H ₂₆	
<i>Composés hétéroatomiques</i>		
Sulfure d'hydrogène	H ₂ S	
Isopropyl mercaptan	C ₃ H ₈ S	
di-isopropyl disulfure	C ₆ H ₁₄ S ₂	
<i>HAP</i>		
Naphtalène	C ₁₀ H ₈	

Le modèle est écrit de façon telle qu'il permet le transfert entre les différentes familles chimiques (figure 6.1).

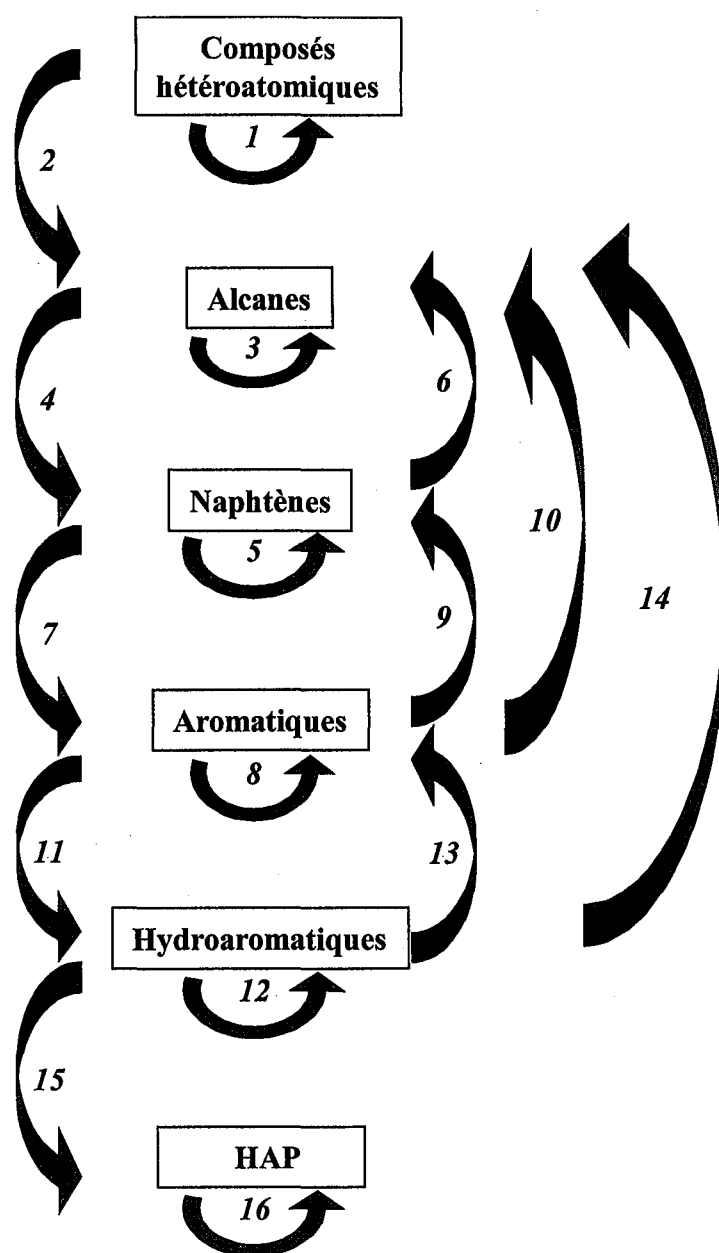


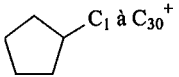
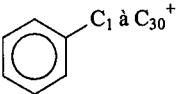
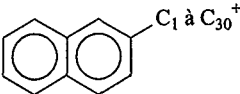

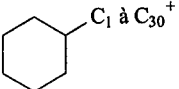
Figure 6.1 : Transferts possibles entre les différentes familles chimiques prises en compte par le modèle

Les composés hétéroatomiques considérés se décomposent pour donner soit d'autres composés hétéroatomiques (flèche 1), soit des alcanes (flèche 2). En se décomposant les alcanes donnent d'autres alcanes (flèche 3). On notera que les alcènes ont été inclus dans la « case » alcanes. Par addition intramoléculaire ou par des réactions de type Diels-Alder, ils peuvent donner des naphtènes (flèche 4). La pyrolyse des naphtènes donnent d'autres naphtènes (flèche 5) et des alcanes (flèche 6). Par des réactions de perte d'hydrogènes, ils produisent des aromatiques (flèche 7). Par des processus de décomposition ou d'addition, ces derniers vont pouvoir donner

d'autres aromatiques (flèche 8), des naphténes (flèche 9) ou des alcanes (flèche 10). Via des réactions de type Diels-Alder ou des additions intramoléculaires, ils vont pouvoir former des hydroaromatiques (flèche 11). Ces hydroaromatiques se pyrolysent pour donner d'autres hydroaromatiques (flèche 12, exemple : la contraction de cycle qui transforme la tétraline en 1-méthylindane), pour donner des aromatiques selon, par exemple, une addition en ipso d'hydrogène (flèche 13), ou simplement pour donner des alcanes (flèche 14). Enfin, par des réactions de perte d'hydrogènes, on transforme des hydroaromatiques en HAP (flèche 15) qui ne peuvent donner (dans le modèle actuel) que d'autres HAP par des réactions d'addition de radicaux (flèche 16).

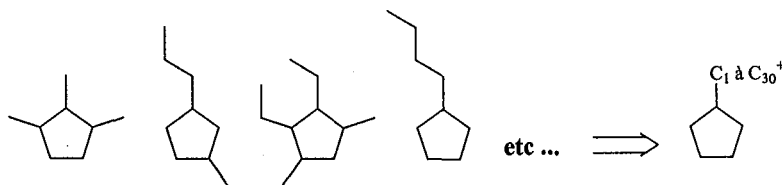
Dans le modèle, un certain nombre d'espèces « produits » ont été « lumpées ». Ceci a l'avantage de réduire le nombre total d'espèces et donc le temps nécessaire pour effectuer une simulation. A titre indicatif, pour ce modèle à 5200 processus, le temps de calcul d'un point à 450°C est d'environ 2 heures⁶ ; ce temps est multiplié par 24 à 150°C. On atteint donc les limites de la machine avec ce mécanisme. Malheureusement, plus on regroupe d'espèces, plus on perd d'information chimique. Le tableau 6.2 rassemble toutes les espèces chimiques dont on pourra suivre l'évolution au cours du temps, en plus des réactifs, bien entendu.

Tableau 6.2 : Produits susceptibles d'être suivis dans la réaction de pyrolyse du mélange complexe modélisant un pétrole

<i>Alcanes</i>	<i>Alcènes</i>	<i>Naphtènes</i>	<i>Aromatiques</i>	<i>Naphtalènes</i>	<i>Autres</i>
C ₇ H ₁₆ à C ₂₉ H ₆₀ ramifiés regroupés en une seule espèce : « alcane-produit »	C ₂ H ₄	 C ₁ à C ₃₀ ⁺	 C ₁ à C ₃₀ ⁺	 C ₁ à C ₃₀ ⁺	 diène
C ₃₀ ⁺ regroupés en une seule espèce	C ₃ H ₆ C ₄ H ₈ C ₅ H ₁₀ C ₆ H ₁₂ à C ₂₉ H ₅₈ regroupés en une seule espèce	 C ₁ à C ₃₀ ⁺			H ₂

⁶ Temps de calcul sur une station HP 9000 série C 200, fréquence du processeur 200Mhz, système HP-UX 10.20

En ce qui concerne les naphènes, les aromatiques ou les molécules naphthaléniques, les symboles présentés ci-dessus représentent un ou deux cycles (aromatiques ou non) à 5 ou 6 atomes de carbones possédant une ou plusieurs ramifications et dont le nombre total de carbones est compris entre 1 et 30, par exemple :



Les différents naphènes, à 5 atomes de carbone sur le cycle (famille des cyclopentanes), sont tous ramifiés par des chaînes alkyles plus ou moins longues. Dans le modèle, ils seront tous regroupés sous le symbole du tableau 6.2.

Trois remarques importantes s'imposent :

- le regroupement effectué dans ce modèle est un regroupement de composés par famille chimique de réactivité semblable,
- le modèle n'est pas « fermé » : il est facile d'y ajouter certains processus ou types de processus si on le juge utile ; il est également possible de « dissocier » une molécule « lumpée » en éléments plus « petits »,
- il ne sera pas aisé de comparer les prévisions faites par notre modèle à celle des modèles empiriques classiques (cf. chapitre 1), puisque le regroupement effectué dans le modèle est un regroupement par réactivité chimique, tandis que celui des modèles géochimiques classiques est un regroupement par poids moléculaire.

Malgré la complexité du modèle, celui-ci ne peut prétendre, pour l'instant, modéliser l'évolution thermique de tout type de pétrole. Bien que les mécanismes de pyrolyse des alcanes soient parfaitement connus, il n'en est pas encore de même pour les hydroaromatiques, les aromatiques et les composés hétéroatomiques (les résultats présentés dans ce mémoire sont une première approche prometteuse qui devra être poursuivie par d'autres validations expérimentales). On utilisera donc le modèle plus pour simuler les craquages d'huiles riches en alcanes telles que certaines huiles de la Mer du Nord ou l'huile de Pematang, plutôt que des huiles de type Boscan (pétrole riche en composés macromoléculaires mal définis). Il est également important de noter que ce modèle tend uniquement à modéliser la chimie de la transformation d'un pétrole et que les phénomènes physiques (phénomènes de transport : influence de la viscosité ; effets cages, ...) n'y sont pas pris en compte.

6.2. Comparaison entre les résultats expérimentaux de pyrolyse d'huiles naturelles et ceux issus du modèle

Deux huiles naturelles ont été utilisées, une huile « H » de la Mer du Nord et une huile de Pematang. L'huile « H » de la Mer du Nord, est composée à 90% d'alcane. L'huile de Pematang vient d'Indonésie et comporte 60% d'alcane, 15% d'aromatiques et 25% de résines. Pour l'ensemble des courbes présentées dans ce paragraphe, les points représentent les résultats expérimentaux et les courbes les résultats des simulations.

6.2.1. Pyrolyse d'une huile « H » de la Mer du Nord

Une huile « H » de la Mer du Nord a été pyrolysée par Dessort (1996) à 372°C, 500 bar et pour des temps de séjour de 1000 heures. La composition de départ est donnée par le tableau 6.3 sous forme de regroupement d'espèces.

Tableau 6.3 : Composition de l'huile « H » de la Mer du Nord

	% molaire	% massique
CH ₄	78,80	38,9
C ₂ H ₆ à C ₃₀ H ₆₂ linéaires	13,90	31,0
C ₄ H ₁₀ à C ₂₀ H ₄₂ ramifiés	3,46	14,0
Famille des cyclopentanes	0,960	3,40
Famille des cyclohexanes	0,880	3,60
Benzène, toluène et autres méthylbenzènes	0,770	2,80
Indane, méthylindane, tétraline	0,038	0,19
alkylméthylbenzènes	0,150	0,63
alkylbenzènes	0,042	0,18
Résines, asphaltènes et composés non identifiés	1,000	5,30
	100	100

La correspondance entre la composition du modèle et celle de l'huile « H » a été établie de la façon suivante. Les fractions des alcanes linéaires de C₁ à C₃₀ et de l'isobutane sont celles trouvées dans l'huile. La fraction d'isopentane est la somme de celles de l'isopentane et du néopentane présents dans l'huile. La fraction de chacun des cinq isoalcanes, de C₁₀ à C₁₂, est prise égale à 20% de la fraction totale en alcane ramifié, hors pristane et phytane. Pour ces derniers, on a adopté les valeurs trouvées dans l'huile. Le propylcyclopentane correspond à la somme de tous les naphènes présents dans l'huile et dont le cycle contient cinq atomes de carbone. Il en est de même pour le propylcyclohexane (somme de tous les naphènes composés

de cycles à 6 atomes de carbone). La tétraline correspond à l'ensemble des fractions de tétraline, d'indane et de méthylindane trouvées dans « H ». Cette fraction est augmentée de 0,2% molaire pour tenir compte d'une partie des asphaltènes. Le toluène correspond à la somme des fractions de benzène et de tous les composés type méthylbenzène ou alkylméthylbenzène. Le butylbenzène représente la somme de tous les alkylbenzènes présents dans « H » plus 0,2% molaire pour tenir compte de la fraction des résines. Il n'a pas été détecté de décylbenzène dans cette huile ; néanmoins, nous le prenons en compte dans notre modèle, avec une teneur égale à 0,5% molaire correspondant à la fraction restante en asphaltènes. Enfin, 0,1% molaire de di-isopropyl-disulfure est ajoutée pour représenter l'ensemble des résines présentes dans « H ». Considérer que l'ensemble des résines peut être schématisé à l'aide d'un simple di-sulfure est certainement l'approximation la plus discutable du modèle.

Le tableau 6.4 regroupe les différentes fractions molaires et massiques du mélange de départ prises en compte pour modéliser l'huile « H » de la Mer du Nord.

Tableau 6.4 : Composition initiale du mélange de réactifs modélisant une huile « H » de la Mer du Nord

	% molaire	% massique		% molaire	% massique
CH ₄	75,785	38,889	Pristane (C ₁₉ H ₄₀)	0,012	0,100
C ₂ H ₆	8,351	8,035	Phytane (C ₂₀ H ₄₂)	0,009	0,079
n-C ₃ H ₈	3,750	5,291	Isobutane (i-C ₄ H ₁₀)	0,791	1,471
n-C ₄ H ₁₀	1,488	2,767	Isopentane (i-C ₅ H ₁₂)	0,206	0,477
n-C ₅ H ₁₂	0,667	1,541	Iso-décane	0,480	2,188
n-C ₆ H ₁₄	0,412	1,136	Iso-undécane 1	0,480	2,404
n-C ₇ H ₁₆	0,359	1,153	Iso-undécane 2	0,480	2,404
n-C ₈ H ₁₈	0,296	1,084	Iso-undécane 3	0,480	2,404
n-C ₉ H ₂₀	0,268	1,101	Iso-dodécane	0,480	2,620
n-C ₁₀ H ₂₂	0,219	0,997			
n-C ₁₁ H ₂₄	0,178	0,891	Propylcyclopentane	0,935	3,357
n-C ₁₂ H ₂₆	0,156	0,849	Propylcyclohexane	0,892	3,603
n-C ₁₃ H ₂₈	0,134	0,792			
n-C ₁₄ H ₃₀	0,113	0,718	Tétraline	0,249	1,056
n-C ₁₅ H ₃₂	0,099	0,675			
n-C ₁₆ H ₃₄	0,082	0,595	Toluène	0,900	2,655
n-C ₁₇ H ₃₆	0,071	0,550	Butylbenzène	0,254	1,090
n-C ₁₈ H ₃₈	0,055	0,449	Décylbenzène	0,524	3,662
n-C ₁₉ H ₄₀	0,044	0,374			
n-C ₂₀ H ₄₂	0,039	0,349	di-sulfure	0,105	0,504
n-C ₂₁ H ₄₄	0,032	0,307			
n-C ₂₂ H ₄₆	0,027	0,264	Total	100	100
n-C ₂₃ H ₄₈	0,023	0,239			
n-C ₂₄ H ₅₀	0,019	0,209			
n-C ₂₅ H ₅₂	0,016	0,177			
n-C ₂₆ H ₅₄	0,012	0,145			
n-C ₂₇ H ₅₆	0,010	0,121			
n-C ₂₈ H ₅₈	0,007	0,087			
n-C ₂₉ H ₆₀	0,006	0,077			
n-C ₃₀ H ₆₂	0,005	0,066			

La figure 6.2 montre l'évolution de la fraction massique des alcanes linéaires, dans le mélange précédent, en fonction du nombre de carbones. Celle-ci s'apparente à un chromatogramme classique d'une huile.

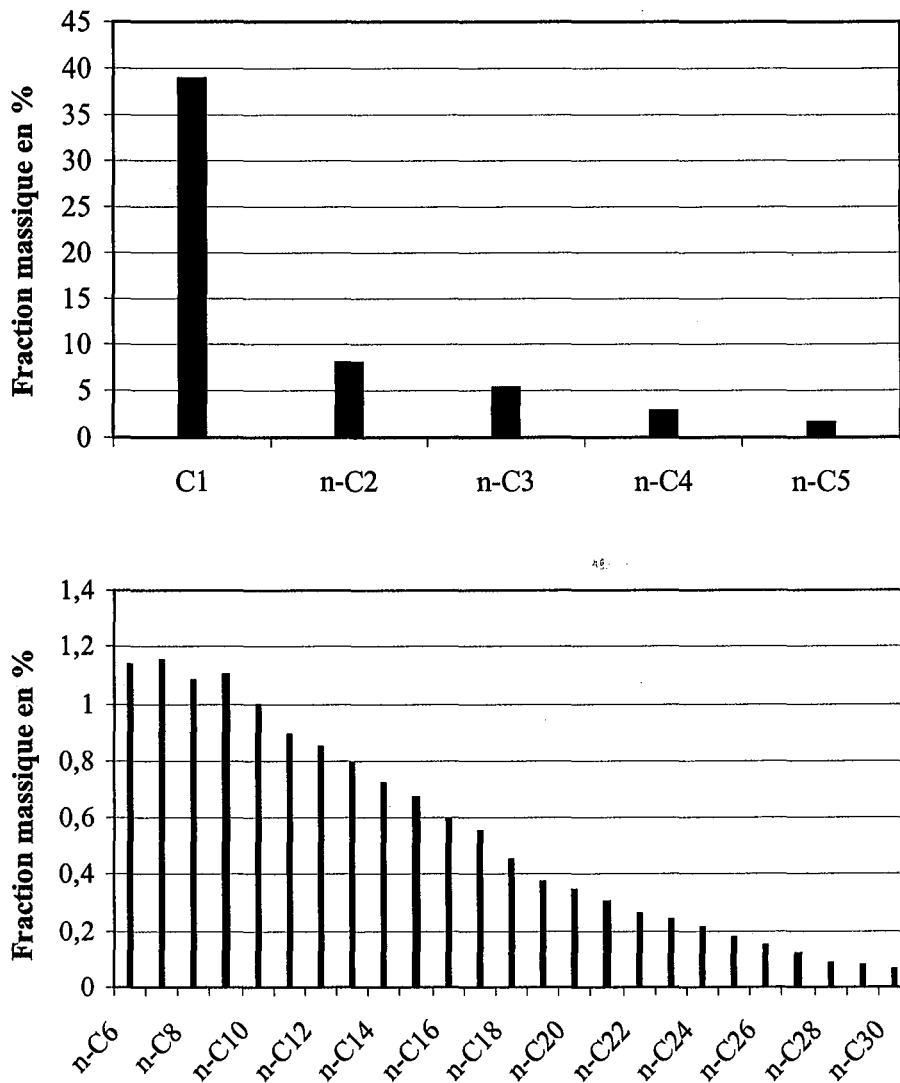


Figure 6.2 : Fraction massique (en %) des alcanes linéaires en fonction du nombre de carbones. Mélange de composés modélisant une huile « H » de la Mer du Nord

Une simulation a donc été effectuée en utilisant le modèle cinétique à 5200 processus, décrit au paragraphe 6.1., et en utilisant comme composition de départ les valeurs du tableau 6.4. Il est important de noter qu'aucun ajustement de constantes cinétiques n'a été fait (ceci est valable pour l'ensemble des validations et résultats présentés dans ce chapitre). Les figures 6.3, 6.4 et 6.5 montrent l'évolution au cours du temps du méthane, de l'éthane, du propane, du butane et de l'iso-butane.

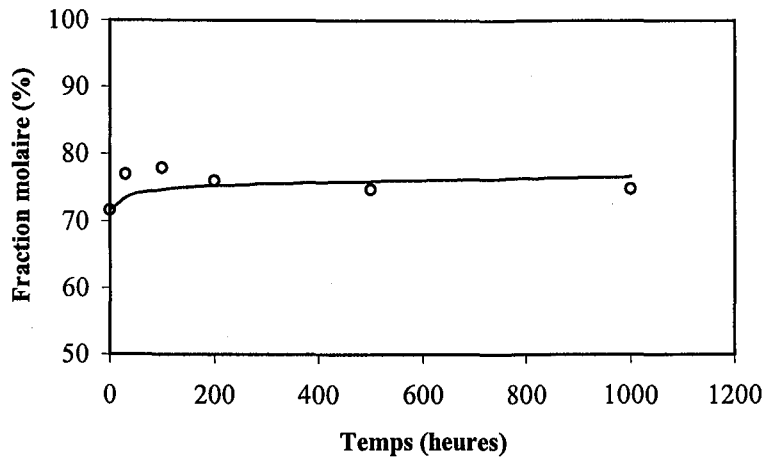


Figure 6.3 : Variation de la fraction molaire (en %) du méthane en fonction du temps. Pyrolyse d'une huile « H », 372°C, 500 bar (ronds : résultats Dessort 1996, trait : simulation)

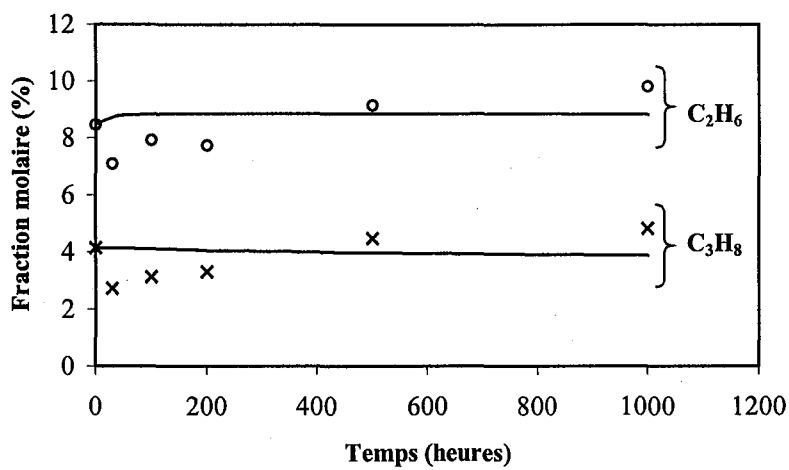


Figure 6.4 : Variation de la fraction molaire (en %) de l'éthane et du propane en fonction du temps. Pyrolyse d'une huile « H », 372°C, 500 bar (ronds, croix : résultats Dessort 1996, trait : simulation)

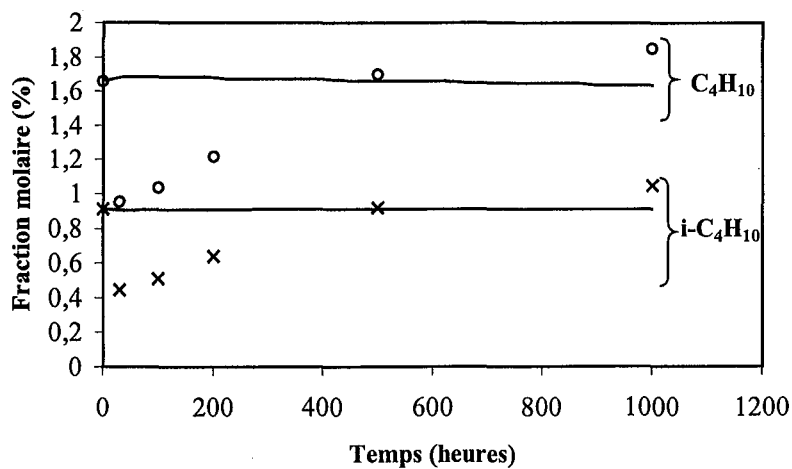


Figure 6.5 : Variation de la fraction molaire (en %) du butane et de l'iso-butane en fonction du temps. Pyrolyse d'une huile « H », 372°C, 500 bar (ronds, croix : résultats Dessort 1996, trait : simulation)

Les figures 6.6 à 6.8 montrent l'évolution des fractions molaires des composés représentés par une même formule brute (C_6H_{14} est la somme de tous les composés ayant cette formule brute, ...).

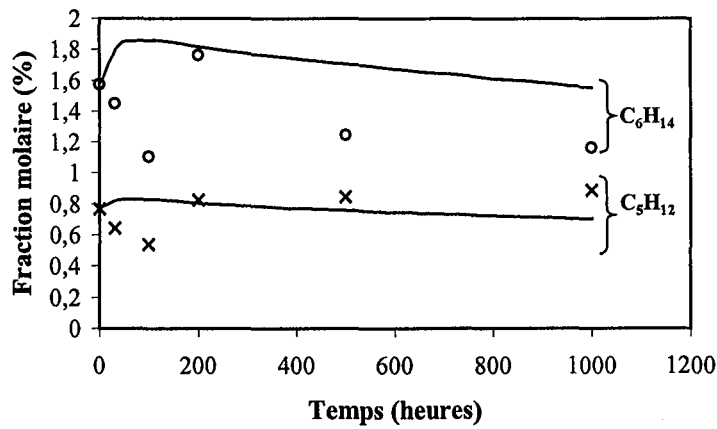


Figure 6.6 : Variation de la fraction molaire (en %) des composés en C_6 et C_5 en fonction du temps. Pyrolyse d'une huile « H », 372°C, 500 bar (ronds, croix : résultats Dessort 1996, trait : simulation)

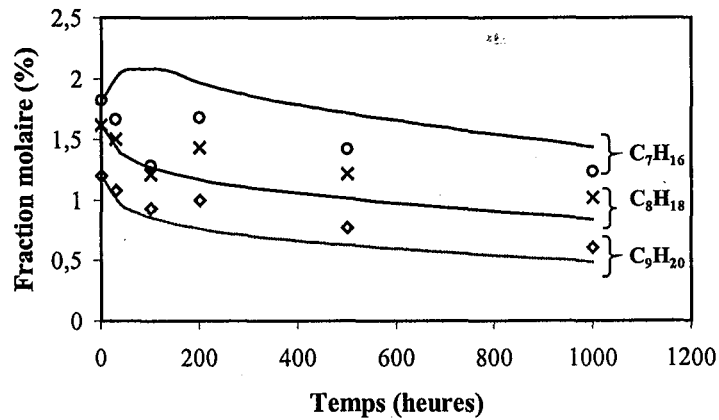


Figure 6.7 : Variation de la fraction molaire (en %) des composés en C_7 et C_8 et C_9 en fonction du temps. Pyrolyse d'une huile « H », 372°C, 500 bar (ronds, croix, losanges : résultats Dessort 1996, trait : simulation)

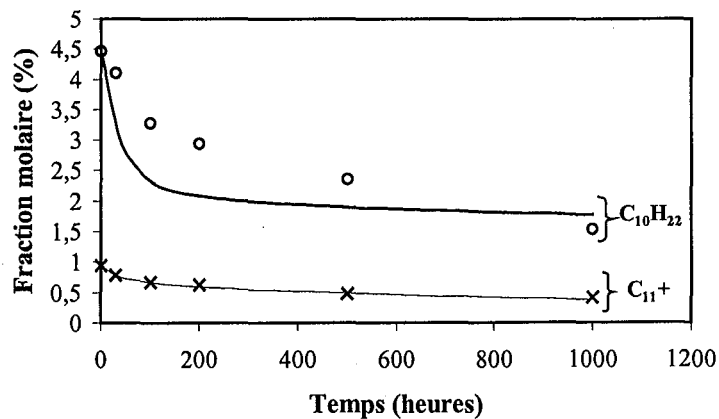


Figure 6.8 : Variation de la fraction molaire (en %) des composés en C_{10} et C_{11}^+ en fonction du temps. Pyrolyse d'une huile « H », 372°C, 500 bar (ronds, croix : résultats Dessort 1996, trait : simulation)

Il est important de mettre l'accent sur les difficultés des expériences effectuées par Dessort (1996). En effet l'huile, présente sous une phase unique dans le gisement, démixe en deux phases, lors de l'extraction ; il est donc difficile de bien reproduire la composition de ces deux phases. Pour un point expérimental le protocole suivant est adopté : dans une cuve en inox le mélange liquide est introduit puis les gaz (la composition est donnée dans le tableau 6.3) ; la pression étant assurée par le mélange gazeux, on chauffe le tout à 372°C, puis la cellule est ouverte et on récupère par un dispositif adapté les gaz et les liquides. La difficulté de quantifier deux phases, gaz et liquide, peut entraîner d'importantes erreurs expérimentales ; de plus, l'inconvénient de cette démarche est qu'elle n'est pas continue et que chaque point peut correspondre à une composition de départ différente ce qui n'assure pas une bonne reproductibilité des mesures.

Ainsi, compte tenu des erreurs expérimentales (notamment concernant les gaz), et des limitations dues au modèle, on peut dire qu'on représente de façon satisfaisante la variation de la quantité de produits au cours du temps et donc la transformation thermique de l'huile « H » de la Mer du Nord.

6.2.2. Pyrolyse d'une huile de Pematang

L'huile de Pematang a été pyrolysée par Ungerer *et al.* (1987) à différentes températures et plusieurs temps de séjour. Les réactifs correspondant à la fraction C₁₃₊ de l'huile sont répartis selon le tableau 6.5.

Tableau 6.5 : Composition de l'huile de Pematang (Ungerer *et al.* 1987)

Composition des C ₁₃₊ en poids%				Rapport H/C des
Saturés	Aromatiques	Résines	Asphaltènes	C ₁₃₊
60	15	25	0	1,77

Les produits issus de la pyrolyse de l'huile sont donnés sous forme de pseudo-composés (cf. chapitre 1.) regroupés en 5 classes basées sur le poids moléculaire : C₁, C₂-C₅, C₆-C₁₃, C₁₃₊ et coke. Compte tenu des valeurs du tableau 6.5, il est très difficile d'établir une composition de départ du mélange devant modéliser l'huile de Pematang puisque le regroupement choisi dans notre étude est un regroupement par famille de même réactivité chimique, tandis qu'ici nous avons un regroupement par poids moléculaire, répondant à une exigence économique. Sur la base des informations disponibles, nous avons choisi la composition suivante. Nous avons dissocié la classe des saturés en 33% de n-alcanes et 67% d'iso-alcanes ; les iso-alcanes en C₁₃₊ ont été représentés par du pristane et du phitane, seuls composés en C₁₃₊ présents dans notre

mélange modèle. Les composés naphténiques n'ont pas été pris en compte dans la classe des saturés mais dans celle des résines. La composition chimique d'une résine est très complexe (Strauss *et al.* 1987) et il n'est pas dans notre intention de vouloir modéliser l'évolution d'une résine avec notre mécanisme radicalaire. Une résine est constituée en grande partie de composés hétéroatomiques, de naphténes et d'aromatiques. En première approximation, nous considérerons que les résines sont représentées par 10% de disulfure, 7,5% de butylbenzène et 7,5% de propylcyclohexane. La composition en aromatiques est représentée par 10% de décylbenzène et 5% de tétraline. Le tableau 6.6 regroupe les différents choix, quelque peu arbitraires, adoptés pour la composition de départ.

Tableau 6.6 : Composition initiale du mélange de réactifs modélisant l'huile de Pematang

	% molaire	% massique		% molaire	% massique
n-C ₁₄ H ₃₀	1,118	1,064	Pristane (C ₁₉ H ₄₀)	15,699	20,222
n-C ₁₅ H ₃₂	1,110	1,131	Phytane (C ₂₀ H ₄₂)	14,920	20,222
n-C ₁₆ H ₃₄	1,102	1,197			
n-C ₁₇ H ₃₆	1,096	1,264	di-sulfure	13,871	10,000
n-C ₁₈ H ₃₈	1,090	1,330	Propylcyclohexane	12,385	7,500
n-C ₁₉ H ₄₀	1,033	1,330	Butylbenzène	11,645	7,500
n-C ₂₀ H ₄₂	0,982	1,330			
n-C ₂₁ H ₄₄	0,935	1,330	Tétraline	7,881	5,000
n-C ₂₂ H ₄₆	0,893	1,330	décylbenzène	9,544	10,000
n-C ₂₃ H ₄₈	0,812	1,264			
n-C ₂₄ H ₅₀	0,737	1,197	Total	100	100
n-C ₂₅ H ₅₂	0,668	1,131			
n-C ₂₆ H ₅₄	0,605	1,064			
n-C ₂₇ H ₅₆	0,546	0,998			
n-C ₂₈ H ₅₈	0,492	0,931			
n-C ₂₉ H ₆₀	0,441	0,865			
n-C ₃₀ H ₆₂	0,394	0,798			

Afin de comparer les résultats expérimentaux aux résultats de simulation, il est nécessaire d'affecter chaque produit issu du modèle (cf. tableau 6.2) aux classes utilisées par Ungerer *et al.* Au cours du temps (cf. chapitre 2.), un alcane se dissocie en alcanes plus petits (appelés alcane-moins, c'est-à-dire dont le nombre de carbones est inférieur à celui de l'alcane de départ) et en alcanes plus gros (appelés alcane-plus et dont le nombre de carbones est supérieur à celui de l'alcane de départ). Dans le tableau 6.2, nous avons regroupé, dans une même classe, des alcanes ramifiés de C₇H₁₆ à C₂₉H₆₀ (appelés « alcane-produit ») dont la distribution interne changera au cours du temps. Pour tenir compte de l'évolution de cette répartition, nous avons considéré qu'elle était identique à celle des alcanes linéaires et nous avons appliqué les mêmes coefficients de distribution. Considérons le tableau ci-dessous (X=fraction molaire) :

	CH ₄	...	n-C ₆ H ₁₄	...	n-C ₁₃ H ₂₈	n-C ₁₄ H ₃₀	...	n-C ₃₀ H ₆₂	...	« alcane-produit »
t=0	0		0		0	X ₁₄ ^o		X ₃₀ ^o		0
t	X ₁ ^t		X ₆ ^t		X ₁₃ ^t	X ₁₄ ^t		X ₃₀ ^t		X ^t ⋮

Au temps initial (t=0) la composition est donnée par le tableau 6.6. A un temps t, la répartition en alcanes linéaires a évolué, répartition que l'on peut connaître exactement au cours du temps puisque ces molécules ne sont pas « lumpées ». Pour calculer, par exemple, la contribution des C₆-C₁₃ dans « alcane-produit », nous calculons l'importance des C₆-C₁₃ dans la classe des alcanes linéaires, selon la relation 6.1, puis multiplions cette valeur par « alcane-produit » (relation 6.2) ; nous avons alors la part des C₆-C₁₃ dans « alcane-produit » au temps t.

$$P = \% \text{ des } C_6-C_{13} = \frac{X_{nC6} + \dots + X_{nC13}}{X_{C1} + \dots + X_{nC30}} \quad (\text{éq. 6.1})$$

$$\text{fraction de } C_6-C_{13} \text{ dans « alcane-produit »} = P \times \text{« alcane-produit »} \quad (\text{éq. 6.2})$$

On opère de façon identique pour l'ensemble des autres fractions d'alcanes.

En ce qui concerne la fraction des alcènes C₆H₁₂ à C₂₉H₅₈, on suppose une équirépartition dans la classe (% de C₆H₁₂ = % de C₇H₁₄ = ...).

On aurait pu se dispenser de ces opérations si l'on n'avait pas « lumpé » tous les alcanes produits, mais cela aurait été au détriment du nombre de processus. Nous discuterons dans le chapitre 7 des perspectives à envisager afin d'améliorer le modèle.

La classe des C₂-C₅ est représentée par la somme des réactifs et des alcènes possédant de 2 à 5 carbones, plus le % de C₂-C₅ provenant de la fraction « alcane-produit ». La classe des C₆-C₁₃ est représentée par la somme des alcanes réactifs possédant de 6 à 13 atomes de carbone, plus la fraction des C₆-C₁₃ appartenant à « alcane-produit » et celle des alcènes C₆H₁₂ à C₁₃H₂₆, plus le propylcyclopentane, plus le benzène, le toluène, le disulfure et le mercaptan. La classe des C₁₃₊ est représentée par la somme des alcanes réactifs possédant plus de 13 carbones, plus les C₃₀₊, plus la fraction des C₁₃₊ comprises dans les alcanes « alcane-produit » et les alcènes C₁₄H₂₈ à C₂₉H₅₈, plus tous les alkylbenzènes et les hydroaromatiques. Le coke est représenté par la somme des HAP et des alkylnaphtalènes.

Différentes pyrolyses ont été effectuées sur l'huile de Pematang par *Ungerer et al.* : une à 450°C sous 90 bar et pour des temps de séjour allant jusqu'à 7 heures, une autre à 395°C, 90 bar, 52 heures, et enfin une dernière à 381°C, 90 bar, 52 heures.

Les figures 6.9 à 6.12 montrent la comparaison entre les résultats issus du modèle et ceux issus des résultats expérimentaux à 450°C pour les classes suivantes : C_{13+} , C_6-C_{13} , C_2-C_5 , C_1 et coke.

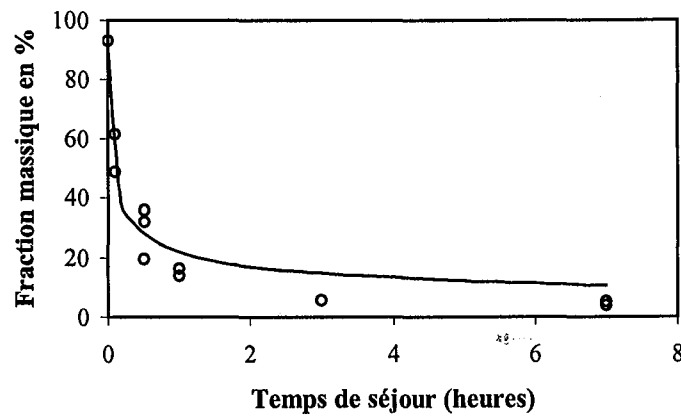


Figure 6.9 : Variation au cours du temps de la fraction massique de la classe des C_{13+} .
Pyrolyse d'une huile de Pematang à 450°C, 90 bar (ronds : Ungerer et al. 1987, trait : simulation)

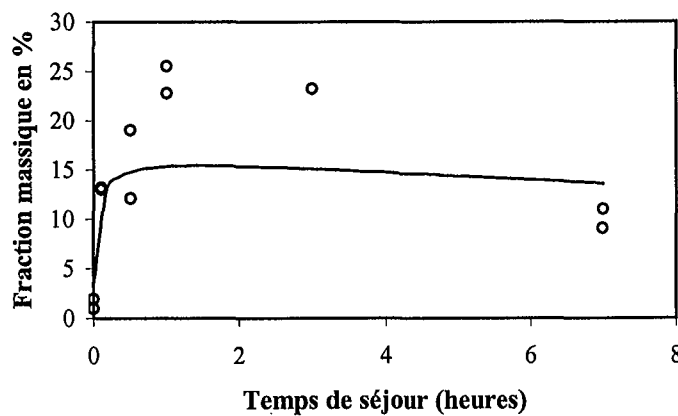


Figure 6.10 : Variation au cours du temps de la fraction massique de la classe des C_6-C_{13} .
Pyrolyse d'une huile de Pematang à 450°C, 90 bar (ronds : Ungerer et al. 1987, trait : simulation)

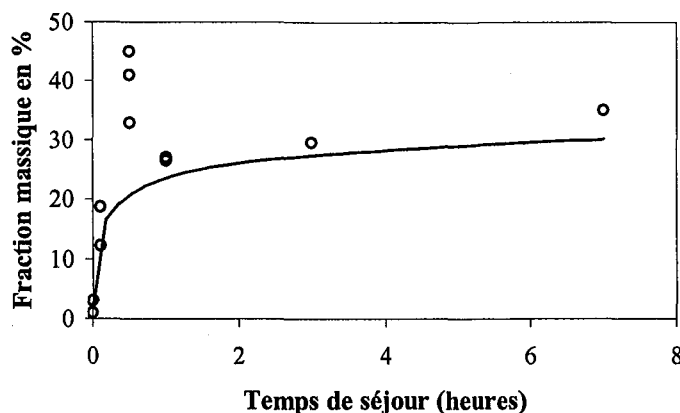


Figure 6.11 : Variation au cours du temps de la fraction massique de la classe des C_2-C_5 .
Pyrolyse d'une huile de Pematang à 450°C, 90 bar (ronds : Ungerer et al. 1987, trait : simulation)

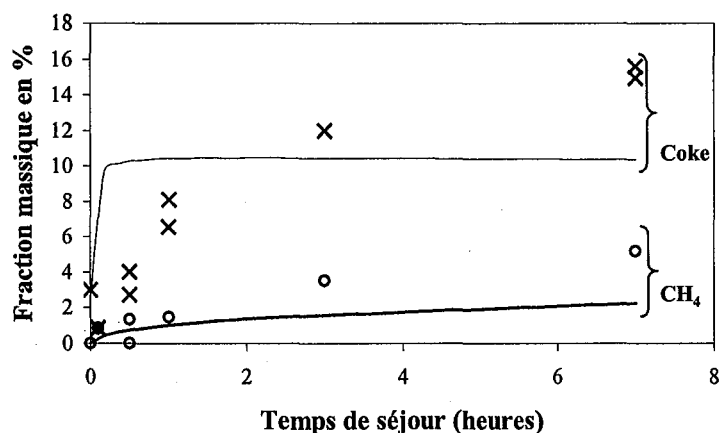


Figure 6.12 : Variation au cours du temps de la fraction massique du méthane et du coke.
Pyrolyse d'une huile de Pematang à 450°C, 90 bar (ronds, croix : Ungerer et al. 1987, trait : simulation)

Compte tenu du fait que, d'une part, le regroupement effectué est un regroupement plus ou moins arbitraire (par exemple, le coke n'est pas la somme de naphthalène et d'alkylnaphthalène, ...), et que, d'autre part, pour chaque classe « lumpée » nous avons affecté une masse molaire moyenne⁷, nous pouvons conclure à une assez bonne concordance entre les résultats simulés et expérimentaux.

Les autres modélisations sont données sous forme des tableaux 6.7 (comparaison à 395°C) et 6.8 (comparaison à 381°C).

⁷ exemple : pour la classe des alkylcyclohexanes dont la branche alkyle comporte de 1 à 29 atomes de carbone, nous assignons la masse molaire du radical cyclohexyle lié à une branche alkyle dont la longueur de chaîne est de 14 atomes de carbone.

Tableau 6.7 : Pyrolyse de l'huile de Pematang à 395°C, 90 bar

Temps (h)	C ₁₃₊		C ₆ -C ₁₃		C ₁ -C ₅		Coke	
	expérience	simulation	expérience	simulation	expérience	simulation	expérience	simulation
0	94	94	2	2	1	1	3	3
52	19	48	31	16	38	23	12	13
52	24		29		36		12	

Tableau 6.8 : Pyrolyse de l'huile de Pematang à 381°C, 90 bar

Temps (h)	C ₁₃₊		C ₆ -C ₁₃		C ₁ -C ₅		Coke	
	expérience	simulation	expérience	simulation	expérience	simulation	expérience	simulation
0	94	94	2	2	1	1	3	3
52	48	55	19	15	26	18	7	12
52	51		22		20		7	
52	49		20		25		6	

On remarque que l'accord entre les résultats expérimentaux et les résultats issus du modèle est globalement meilleur à basse température. Ceci s'explique par le fait que le modèle est d'autant plus correct que l'on s'approche des conditions géologiques (basse température, haute pression) pour lesquelles il a été conçu.

En conclusion de ce paragraphe, nous pouvons considérer qu'un même modèle reproduit correctement la pyrolyse de deux huiles de compositions très différentes. Après ces premiers tests de validation, nous allons utiliser ce modèle pour étudier, par simulation, la pyrolyse des deux huiles dans les conditions géologiques.

6.3. Application aux conditions géologiques

6.3.1. Pyrolyse de l'huile « H » de la Mer du Nord

Pour toutes les simulations effectuées la composition de départ est celle donnée dans le tableau 6.4.

Une première simulation consiste à regarder l'évolution de la composition d'une huile au cours du temps, en partant d'une température initiale de 160°C et adoptant une vitesse de chauffage de 1,5°C par million d'années. La figure 6.13 montre la variation, en fonction de la température et du temps de séjour, de la fraction massique des classes d'alcane suivantes : CH₄, C₂H₆, C₃-C₅, C₆-C₁₄ et C₁₅₊.

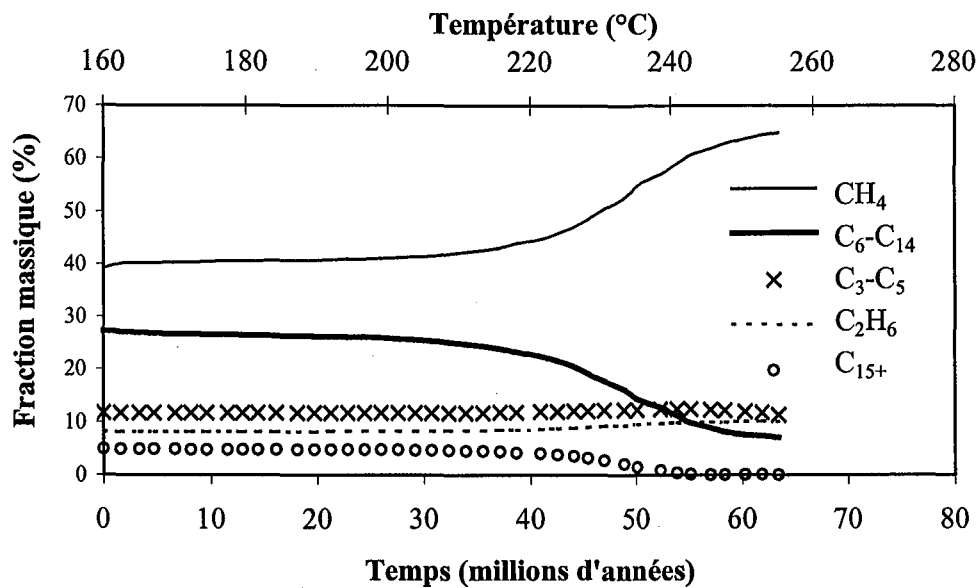


Figure 6.13 : Variation de la fraction massique de classes d'alcane en fonction de la température et du temps de séjour. Pyrolyse du mélange modélisant une huile « H », 500 bar, 1,5°C/MA

D'après la figure ci-dessus, le mélange d'alcane est stable jusqu'à une température d'environ 210°C, c'est-à-dire pendant un peu plus de 30 millions d'années. Au-delà de cette température le mélange se décompose lentement. Il faut attendre 240°C pour que la moitié de la fraction C₆-C₁₄ soit transformée. Si l'on corrèle la stabilité de l'huile au temps de ½ vie de cette fraction, on peut dire que les huiles sont stables jusqu'à des températures d'environ 240°C. En résumé, ce mélange d'alcane, représentant une huile « H » de la Mer du Nord, est stable à des températures bien supérieures à 200°C. Ces conclusions vont à l'encontre de celles issues des modèles géochimiques classiques qui prévoient une transformation totale de l'huile en gaz vers 200°C.

La figure 6.14 montre la variation de la fraction massique de la classe des C₁₅+, des aromatiques, du toluène et des résines, en fonction du temps et de la température.

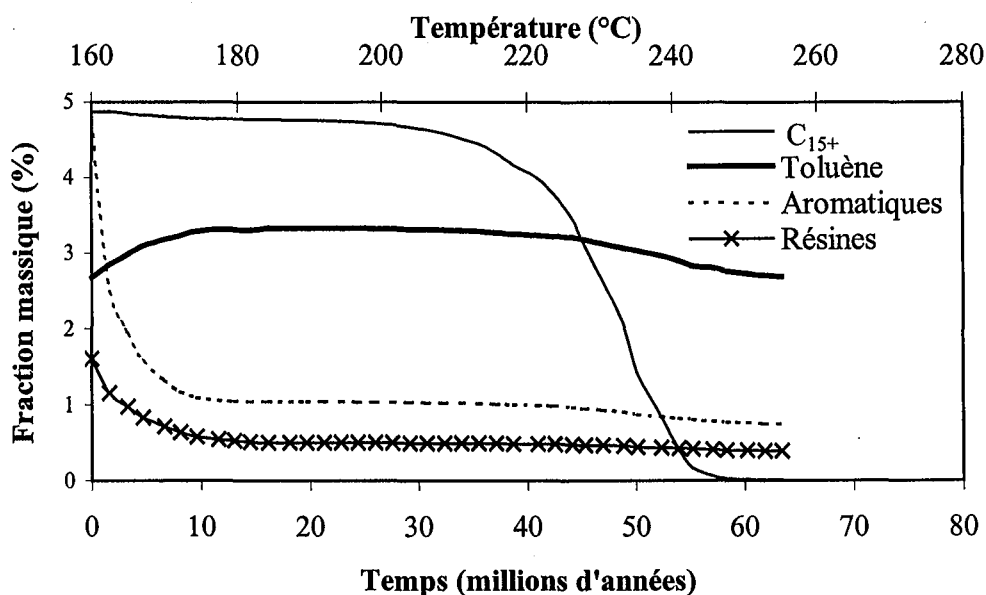


Figure 6.14 : Variation de la fraction massique des C_{15+} , des aromatiques, du toluène et des résines en fonction de la température et du temps de séjour.
 Pyrolyse du mélange modélisant une huile « H », 500 bar, 1,5°C/MA

Ces courbes montrent que, dans les conditions géologiques, les aromatiques (temps de $\frac{1}{2}$ vie correspondant à 165°C), à l'exception du toluène, et les résines (temps de $\frac{1}{2}$ vie correspondant à 170°C) sont moins stables que les alcanes (temps de $\frac{1}{2}$ vie en C_{15+} correspondant à 230°C), expliquant ainsi (peut-être) le fait que les réservoirs plus profonds sont moins riches en aromatiques qu'en alcanes (*Vandenbroucke et al. 1999*).

La figure 6.15 représente la variation de la distribution en alcanes linéaires en fonction du temps. Elle montre qu'au cours du temps la classe des alcanes s'appauvrit en composés intermédiaires (C_{10} à C_{29}) et s'enrichit en composés extrêmes (les « légers » et les « lourds »).

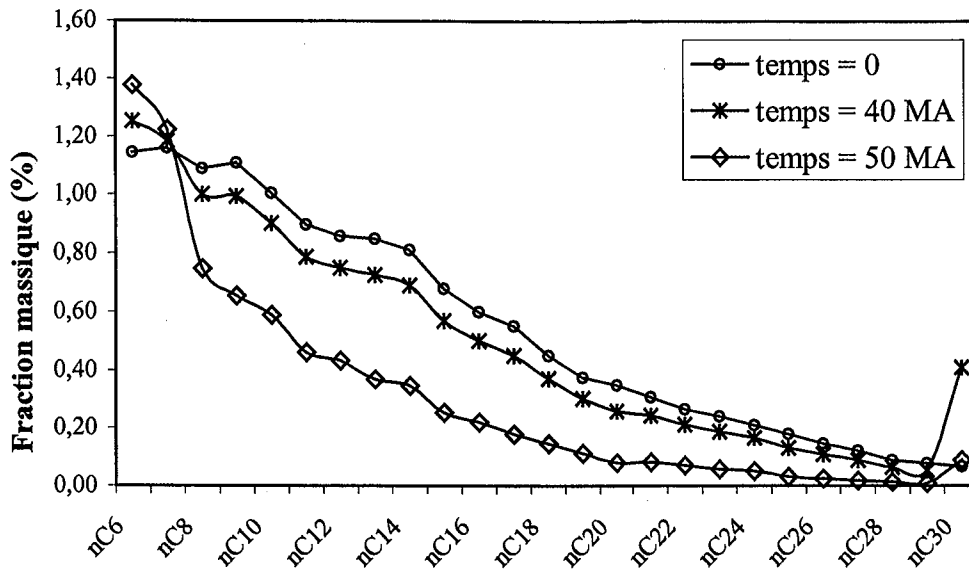


Figure 6.15 : Variation de la répartition en alcanes linéaires en fonction du temps.
Pyrolyse du mélange modélisant une huile « H », 500 bar, 1,5°C/MA

Au cours du temps la quantité de « légers » va augmenter et donc le GOR (Gas Oil Ratio) également. Ce paramètre est défini comme le rapport volume de gaz sur volume de l'huile. Le GOR_m massique est obtenu par la relation suivante :

$$GOR_m = \frac{W_{CH_4} + W_{C_2} + W_{C_3} + W_{C_4} + W_{C_5}}{W_{C_6} + \dots + W_{C_{15+}}} \quad (\text{éq. 6.3})$$

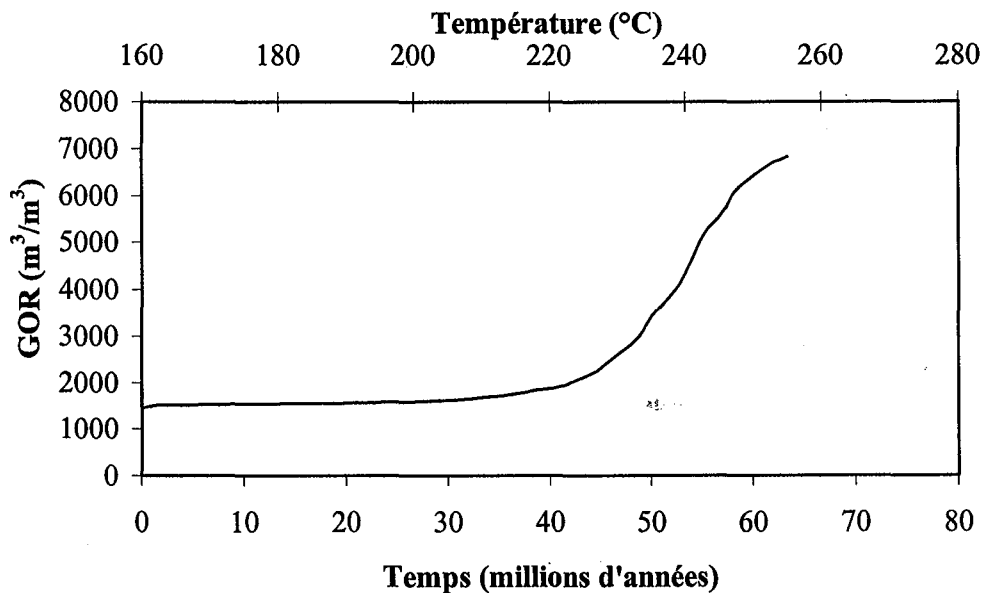
où W_i est la fraction massique du composé i . W_{C_6} à $W_{C_{15+}}$ est la somme des fractions massiques de tous les composés dont le nombre de carbones est supérieur à 6, et W_{C_i} est la somme de tous les composés possédant i atomes de carbone. Si nous considérons une masse volumique moyenne pour tous les composés en C_{6+} de $0,9 \text{ g/cm}^3$ ou 900 g/l , on obtient un volume d'huile de :

$$\frac{W_{C_6} + \dots + W_{C_{15+}}}{900} \cdot \text{masse}_{\text{totale}} \quad (\text{éq. 6.4})$$

En considérant que tous les gaz sont des gaz parfaits dont le volume molaire est de 24 l/mol dans les conditions standard, nous obtenons l'expression du GOR en m^3/m^3 :

$$GOR_v = 900 \times 24 \times \frac{\frac{W_{CH_4}}{16} + \dots + \frac{W_{C_5}}{72}}{W_{C_6} + \dots + W_{C_{15+}}} \quad (\text{éq. 6.5})$$

Il est clair que cette relation va un peu surestimer le GOR car, d'une part, nous prenons une valeur identique pour la densité de tous les composés dont le nombre de carbones est supérieur à 6 et, d'autre part, nous considérons que tous les gaz sont parfaits (si nous considérons un gaz réel, le volume molaire serait inférieur à 24 l/mol). Néanmoins, nous utiliserons cette relation car elle a l'avantage d'être simple. La figure 6.16 présente donc la variation du GOR en fonction du temps et de la température.



**Figure 6.16 : Variation du GOR en fonction du temps et de la température.
Pyrolyse du mélange modélisant une huile « H », 500 bar, 1,5°C/MA**

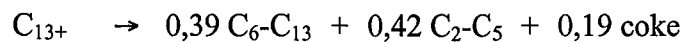
Dès que la décomposition des alcanes débute (vers 210°C), le GOR ne cesse de croître.

La modélisation de l'évolution de l'huile « H » de la Mer du Nord nous amène à penser que les pétroles sont beaucoup plus stables que ne le prévoient les modèles géochimiques classiques. Avec un profil thermique de 1,5°C/MA et en partant de 160°C, les huiles seraient stables (variation inférieure à 10%) pendant près de 30 millions d'années, ce qui correspond à une température d'au moins 210°C.

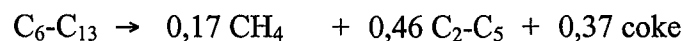
6.3.2. Pyrolyse de l'huile de Pematang

Ungerer et al. ont modélisé la pyrolyse d'une huile de Pematang qu'ils ont représentée par cinq classes de composés : CH₄, C₂-C₅, C₆-C₁₃, C₁₃₊ et coke. Ils ont considéré que les classes CH₄, C₂-C₅ et coke, sont thermiquement stables. Généralement, la fraction des C₂-C₅ n'est pas considérée comme stable par les géochimistes, mais les auteurs avancent l'argument que la conversion de cette fraction est trop faible pour obtenir de bons paramètres cinétiques de

craquage et donc implique une forte stabilité. Ils ne considèrent alors, dans leur modèle cinétique, que deux réactions (figure 6.17).



$$k_1 = 5,09 \cdot 10^{17} \exp(69,4/RT) \quad s^{-1}, E \text{ en kcal/mol}$$



$$k_2 = 5,09 \cdot 10^{17} \exp(73,6/RT) \quad s^{-1}, E \text{ en kcal/mol}$$

Figure 6.17 : Mécanisme modélisant la pyrolyse de l'huile de Pematang selon Ungerer et al.

Sur la base de leurs propres résultats expérimentaux (cf. 6.2.2.), et en utilisant une méthode des moindres carrés, ils ont pu calculer les paramètres cinétiques des deux équations ci-dessus. Pour faciliter le calcul, ils ont considéré que le facteur pré-exponentiel des deux réactions est identique. Ce modèle a été utilisé pour modéliser la pyrolyse de l'huile selon le scénario suivant : enfouissement de 50 mètres par million d'années sous un gradient thermique constant de 30°C par kilomètre, soit une vitesse de chauffage de 1,5° par million d'années. Dans ces conditions, le craquage de l'huile débute vers 5500 m (soit une température de 170°C). A environ 7000 m (T=215°C), la fraction lourde a complètement disparu et il ne reste que du gaz, un condensat en C₆-C₁₃ et du coke. A 230°C, une fraction en condensat est encore présente ce qui amène les auteurs à conclure à une légère erreur sur le calcul des constantes k₁ et k₂, leur modèle prévoyant une trop grande stabilité des pétroles par rapport à ce qui est généralement admis dans la communauté géochimique.

A partir du mélange détaillé au paragraphe 6.2.2., nous allons effectuer la même simulation que Ungerer et al.

La figure 6.18 montre la variation des fractions massiques des classes utilisées par Ungerer et al., en fonction de la profondeur et de la température.

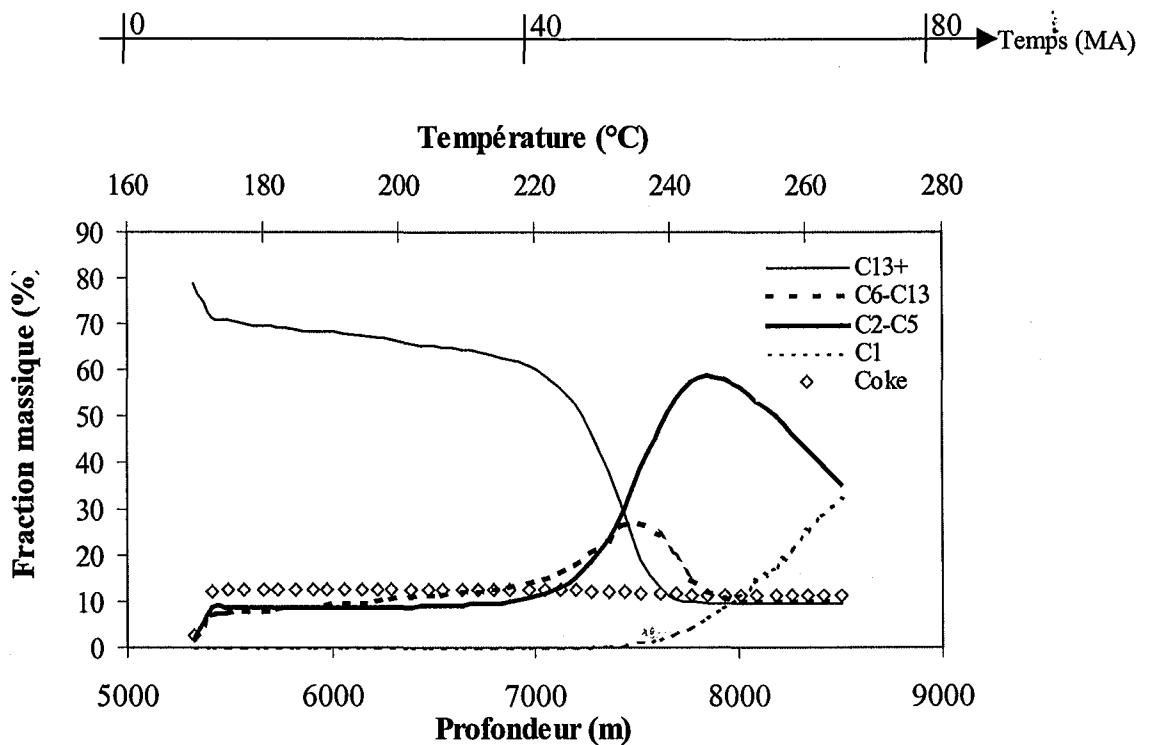


Figure 6.18 : Variation des fractions massiques des classes de composés en fonction de la température et de la profondeur. Pyrolyse d'un mélange modélisant l'huile de Pematang

Sur la figure ci-dessus, on remarque que dès les faibles températures (entre 170 et 175°C), il se produit une brusque conversion suivie d'une quasi-stabilisation. En fait cette rapide consommation est due à la présence de composés di-sulfures qui accélèrent la pyrolyse (cf. chapitre 5.). Quand ceux-ci sont totalement consommés la conversion des alcanes reprend à une allure non accélérée. Selon notre modèle, le craquage de l'huile débute (mis à part ce phénomène d'accélération) vers 7000 m, soit une température de 220°C. A 230°C (7500 m) on a converti seulement 50% de la classe des C_{13+} (figure 6.19). Notons que le méthane ne se forme qu'à partir de 240°C ; il semble donc que le gaz naturel ne provienne pas du craquage du pétrole.

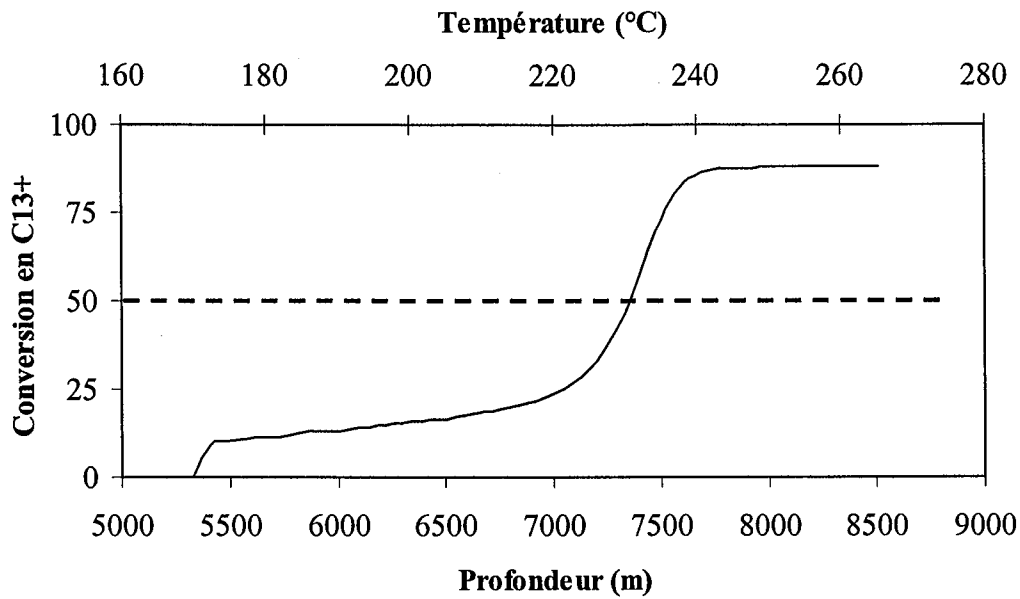


Figure 6.19 : Variation de la conversion de la classe des C_{13+} en fonction du temps et de la profondeur. Pyrolyse d'un mélange modélisant l'huile de Pematang

A 260°C, il reste encore de l'huile ; la composition est alors de (% massique, cf. figure 6.18) 22% de CH_4 , 47% de C_2-C_5 , 10% de C_6-C_{13} , 10% de C_{13+} et 11% de coke.

La figure 6.20 montre la variation du GOR en fonction de la température et de la profondeur.

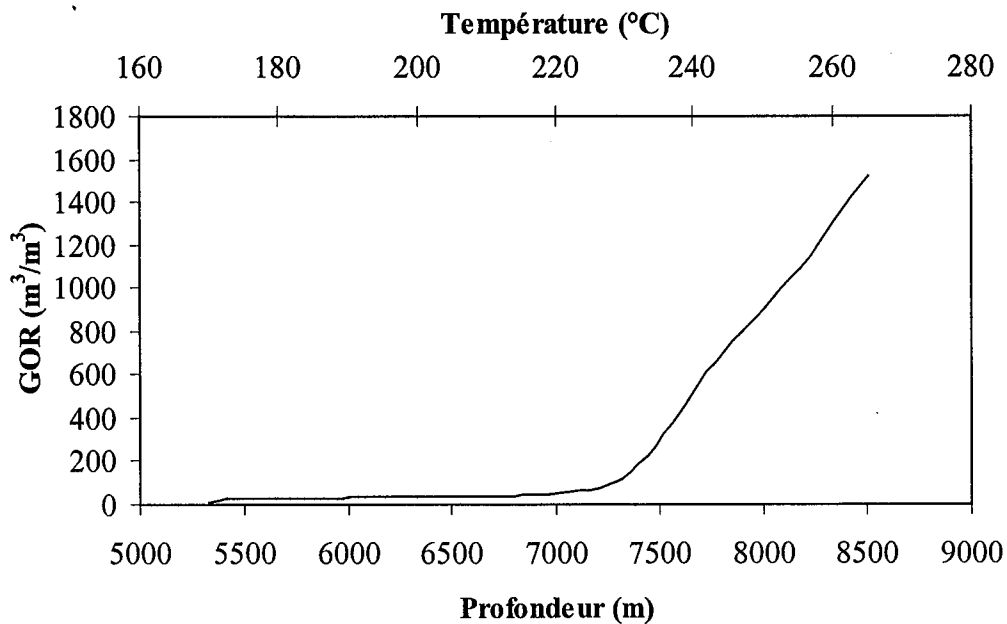


Figure 6.20 : Variation du GOR en fonction de la température et de la profondeur. Pyrolyse d'un mélange modélisant l'huile de Pematang

Vers 220°C, le GOR commence à croître de façon significative ; la valeur de 1400 est atteinte vers 260°C.

En résumé, notre modèle, comme dans le cas de l'huile « H » de la Mer du Nord, tend à montrer une stabilité de l'huile de Pematang bien supérieure à celle prédite par *Ungerer et al.*

6.4. Conclusion

De façon générale et à la lumière des deux études précédentes, il semblerait que les deux huiles étudiées ne commencent à craquer que vers 210-220°C et que leurs temps de ½ vie correspondent à des températures de 230 à 240°C.

En utilisant le modèle développé, il est possible de faire beaucoup d'autres simulations, par exemple, de changer le scénario thermique (e.g. 7°C/MA), de changer la température de départ (e.g. 195°C au lieu de 160°C), de changer la composition de départ (eg. plus d'aromatiques, plus d'alcane lourds, ...). Enfin, on peut suivre l'évolution de certains autres paramètres géochimiques comme le degré API, le rapport Pristane/nC₁₇, le CPI1 (Carbon Preference Index), ...

Chapitre 7

Conclusions et perspectives

Rappel des objectifs de ce travail

En exploration pétrolière, il est important de pouvoir prédire au mieux la quantité et la qualité du pétrole présent dans un réservoir, d'où la nécessité de comprendre et modéliser les transformations thermiques qu'il a subies. Diverses observations récentes ayant montré que les modèles classiques utilisés jusqu'à présent, basés sur une cinétique trop simple, sous-estimaient la stabilité thermique des pétroles, Elf Exploration Production a donc souhaité développer un modèle mécanistique donc non empirique et tenant compte de la nature essentiellement radicalaire des réactions thermiques des pétroles.

Le « cahier des charges » qui nous a été proposé consistait à produire un mécanisme de taille « limitée » (moins de 10 000 réactions) susceptible de représenter l'évolution thermique d'un mélange complexe de composés, simulant au mieux la composition chimique d'une huile naturelle. Ce mélange devait pouvoir impliquer les familles chimiques suivantes : alcanes (linéaires et ramifiés), naphthènes, aromatiques, hydroaromatiques, alkylbenzènes, dérivés naphthaléniques et composés hétéroatomiques.

Résumé du mémoire

La première partie de ce travail a concerné l'étude cinétique de la pyrolyse des alcanes (linéaires ou ramifiés) dans le cas particulier des basses températures. Comme *Dominé (par exemple 1998)*, nous avons montré que l'évolution thermique des hydrocarbures saturés peut être modélisée par un mécanisme radicalaire en chaîne longue, que la pyrolyse est contrôlée par les processus de décomposition par β -scission, que les terminaisons sont en $\mu\mu$, que l'ordre initial global est de $\frac{1}{2}$ et que l'énergie d'activation globale est d'environ 70 kcal/mol. Nous avons également développé un générateur de mécanismes radicalaires détaillés de pyrolyse d'alcanes à basse température, en adaptant des outils informatiques développés au laboratoire (logiciel EXGAS). Ce logiciel construit un mécanisme comprenant les données thermodynamiques de chaque espèce moléculaire ou radicalaire, ainsi que les paramètres cinétiques de chaque réaction, selon un format compatible avec le logiciel de simulation CHEMKIN II. Afin de représenter la pyrolyse d'alcanes à forte conversion, un modèle chimique permettant d'expliquer la formation de composés naphthéniques et aromatiques a été proposé et partiellement validé, faute de résultats expérimentaux suffisants. Les mécanismes ainsi générés étant de très grande taille (plusieurs milliers de processus pour un alcane seul), il

était donc indispensable d'en réduire la taille afin de pouvoir traiter, par la suite, des mélanges d'hydrocarbures.

Trois méthodes de réduction ont été développées et validées par comparaison des résultats de simulation obtenus à partir, respectivement, des mécanismes réduits et des mécanismes détaillés, dans le cas de pyrolyses d'alcanes purs ou en mélange. La première méthode (réduction de type I : le modèle stœchiométrique) consiste à remplacer toutes les chaînes de propagation par les équations stœchiométriques correspondantes. Ceci permet, en éliminant tous les radicaux, de réduire considérablement la taille du mécanisme tout en gardant un maximum d'information chimique. Compte tenu du fait que, d'une part, le calcul des paramètres cinétiques dépend de la composition de départ du mélange choisi, et que, d'autre part, il est nécessaire de disposer d'un logiciel de simulation prenant en compte des lois de vitesse complexes, il en résulte que l'intérêt de cette réduction est limité aux cas de pyrolyses de mélanges relativement simples. La deuxième méthode (réduction de type II : le « lumping » d'espèces) consiste en des regroupements d'isomères de fonction. Cette méthode, très facile à mettre en œuvre, fournit un maximum d'information chimique, ne nécessite aucun changement dans la forme des lois de vitesse acceptables par le logiciel CHEMKIN II, mais offre une réduction, en terme de nombre de processus, un peu moins importante que la réduction de type I. Enfin, la troisième méthode (réduction de type III : le modèle générique) consiste en un regroupement de réactions de même nature. Cette méthode, également facile à mettre en œuvre, fournit un mécanisme plus réduit que le type I, mais a l'inconvénient de conduire à une perte excessive d'information chimique. Compte tenu de ce qui précède, pour modéliser la pyrolyse d'un mélange complexe d'alcanes, c'est finalement la méthode de réduction de type II qui a été utilisée.

La troisième partie de ce travail a consisté à étudier les réactions thermiques de deux inhibiteurs, la tétraline et le toluène. Un mécanisme radicalaire comprenant 224 processus a été écrit afin de modéliser la pyrolyse des mélanges hexadécane-tétraline ou hexadécane-toluène. Il a été montré que l'effet inhibiteur de ces additifs sur la pyrolyse de l'alcane est principalement dû à des réactions de métathèse préférentielles sur la tétraline ou le toluène, qui conduisent à des radicaux stabilisés par résonance introduisant de nouvelles terminaisons. De façon générale, l'effet inhibiteur d'un composé YH, sur la pyrolyse d'un alcane μ H, dépend de la teneur en YH, de la température et du temps de séjour. Il a été montré également que le toluène se comporte comme un pur inhibiteur ; son influence sur la cinétique

de pyrolyse d'un alcane est d'autant plus grande que sa teneur est forte et que la température est basse. La tétraline a un comportement plus compliqué. Son influence inhibitrice augmente d'abord avec la teneur jusqu'à environ 20%, puis diminue pour des teneurs croissantes supérieures. De plus, contrairement au toluène, l'effet inhibiteur de la tétraline diminue quand la température baisse. Ces effets sont, pour une part, dus aux processus d'amorçage secondaires de faible énergie d'activation et dont l'importance relative est d'autant plus grande que la température baisse. Enfin, deux facteurs ont été définis, le facteur d'inhibition FI pour « mesurer » l'effet inhibiteur d'un additif, et l'indice d'inhibition I2 pour mesurer « la force relative » d'un inhibiteur par rapport au toluène, pur inhibiteur, pris comme référence.

Après avoir examiné l'effet inhibiteur de certains additifs sur la pyrolyse des alcanes, nous avons étudié d'autres composés susceptibles d'avoir, au contraire, un effet accélérateur : un di-sulfure (composé hétéroatomique particulier) et deux alkylaromatiques : le butylbenzène et le décylbenzène. Il ressort de cette étude de modélisation, et de celle, très détaillée, menée par *V. Burklé*, sur les pyrolyses de décylbenzène pur et de mélanges hexadécane-décylbenzène, que le disulfure est effectivement un accélérateur, mais que les alkylbenzènes, contrairement à ce qui est admis dans la communauté géochimique, se comportent comme des inhibiteurs et ce d'autant plus que la température est basse. Cet effet est dû, lors de la décomposition d'un alkylbenzène, à la formation, par une réaction moléculaire rétro-ène, de toluène qui a un fort pouvoir inhibiteur sur la pyrolyse des alcanes.

Enfin, après avoir étudié la cinétique de pyrolyse des alcanes et la façon de réduire la taille des mécanismes correspondants et avoir examiné les effets inhibiteur ou accélérateur de certains composés sur la vitesse de décomposition des alcanes, nous avons construit un modèle cinétique de 5200 processus représentant la pyrolyse d'un mélange complexe de 52 molécules appartenant à différentes familles chimiques: 30 alcanes linéaires (de CH_4 à $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$), 10 alcanes ramifiés (dont le pristane et le phytane), 2 naphènes (propylcyclopentane et propylcyclohexane), la tétraline, le 1-méthylindane, 4 aromatiques (benzène, toluène, butylbenzène et décylbenzène), 3 composés hétéroatomiques (un di-sulfure, un mercaptan et H_2S) et du naphthalène. Des simulations de pyrolyse ont été faites sur des mélanges dont la composition représentait au mieux celles de deux huiles naturelles : une huile « H » de la Mer du Nord et une huile de Pematang. La comparaison des résultats de ces simulations avec ceux, expérimentaux, de pyrolyse de chacune des huiles a montré que notre modèle cinétique reproduisait convenablement les expériences. Nous avons ensuite simulé le craquage des

mêmes mélanges dans des conditions géologiques représentatives d'un réservoir profond : température initiale de 160°C puis réchauffement de 1,5°C par million d'années. Dans ces conditions, et ceci pour les deux mélanges étudiés, notre modèle montre que les huiles ne commencent à se transformer thermiquement que vers 210-220°C et que leur temps de 1/2 vie correspond à des températures de 230-240°C. Le modèle peut également simuler l'évolution de grandeurs géochimiques globales telles que le GOR, le degré API, le CPI 1 (Carbon Preference Index), ... En partant du même mécanisme il est facile d'effectuer des simulations utilisant d'autres scénarios thermiques ou d'autres compositions initiales.

Résultats significatifs

Les points forts de ce travail nous paraissent être les suivants :

- écriture d'un modèle cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements,
- modèle cinétique pouvant être validé vers 350°C, puis extrapolé de façon fiable aux températures géologiques car :
 - o les réactions, même globalisées, représentent les transformations telles qu'elles se déroulent au niveau moléculaire,
 - o les paramètres cinétiques sont directement calculés à partir des constantes des processus élémentaires, et il n'y a pas, ou peu, d'ajustement (limité aux marges d'incertitudes sur les constantes de vitesse),
 - o les interactions entre les différentes espèces sont prises en compte,
- mise au point d'une méthode de réduction chimique des mécanismes radicalaires afin qu'ils gardent une taille raisonnable ; cette méthode spécifique permet des gains de temps de calcul importants (facteur >10) et le niveau de réduction est ajustable en fonction du degré de globalisation souhaité,
- bonne compréhension de la cinétique de pyrolyse des alcanes à basse température et surtout de l'origine des effets inhibiteur et accélérateur, sur cette réaction, des autres constituants des pétroles,
- en liaison avec le travail expérimental et théorique de *V. Burklé* sur le décylbenzène, mise en évidence de l'effet inhibiteur des alkylaromatiques, alors que ces composés étaient considérés jusqu'à maintenant comme des accélérateurs de pyrolyse par les géochimistes,
- stabilité des pétroles beaucoup plus grande que ne le prévoyaient, jusqu'à présent, les modèles empiriques classiques utilisés en géochimie organique. Nous pensons que cette stabilité a deux origines :

- la pyrolyse des alcanes seuls est probablement moins rapide que prévue, dans les conditions géologiques de basse température. Deux facteurs influent dans ce sens : l'ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à l'alcane au lieu de l'ordre 1 traditionnellement adopté dans les modèles classiques et l'énergie d'activation globale de pyrolyse qui tend à augmenter lorsque la température baisse (environ 65 kcal/mol à 350°C et 70 kcal/mol en-dessous de 200°C), interprétation déjà proposée par *Dominé (1990)*,
- la présence d'autres composés qui se révèlent être, en grande majorité, des inhibiteurs de pyrolyse : hydroaromatiques comme la tétraline, déjà connus en tant qu'inhibiteurs (« donneurs d'hydrogène » des géochimistes, *Yoon et al., 1996*) mais aussi alkylaromatiques (type butylbenzène ou décylbenzène) qui sont, également, des inhibiteurs efficaces. Bien entendu il a pu y avoir des composés accélérateurs (dérivés soufrés par exemple) au début de la genèse des pétroles mais, à notre avis, ils ont rapidement disparu par le mécanisme même responsable de leur action. Au contraire, l'effet inhibiteur peut se poursuivre pendant des temps très longs, ce qui expliquerait la présence de tels composés dans les pétroles actuellement et leur action stabilisatrice.

Limitations du modèle

Les limitations du modèle sont les suivantes :

- le modèle ne considère que la chimie radicalaire homogène des hydrocarbures et quelques réactions moléculaires (réaction de Diels-Alder et réaction rétro-ène). L'utilisation de ce modèle, et les conclusions qui en découlent, suppose donc que les autres types de réactions : catalyse hétérogène, oxydo-réduction, ... n'ont pas une influence significative, ce qui n'est pas forcément toujours le cas,
- le modèle ne prend pas, directement, en compte certains constituants présents dans les pétroles : résines, asphaltènes, composés polaires,
- les composés hétéroatomiques sont actuellement simulés par des molécules soufrées simples (disulfure, mercaptan) alors que les hétéroatomes sont surtout présents dans des molécules de structures très différentes, tels que les benzothiophènes (dont on ne connaît pas l'influence cinétique),
- la chimie des composés aromatiques est limitée aux conversions moyennes et ceci en présence d'alcanes ; le modèle est donc certainement mieux adapté aux cas des pétroles contenant une part d'alcanes significative qu'aux huiles renfermant de grandes quantités d'aromatiques,

- le temps de calcul, à partir du modèle à 52 réactifs, est de 2 heures pour un point à 450°C et de 48 heures à 150°C sur une station HP-9000 C200 dont la fréquence du processeur est de 200 Mhz ; ce temps de calcul limitant serait moins important sur une machine actuelle,
- le simulateur CHEMKIN II utilisé n'est pas particulièrement bien adapté à notre problème car trop général et donc trop complexe. L'utilisation d'un simulateur spécifique permettrait des gains de temps de calcul appréciables.

Conséquences pour l'exploration pétrolière

Le modèle proposé pour l'évolution thermique des pétroles dans les gisements montre la pertinence de l'approche cinétique détaillée utilisée et ses potentialités : il préfigure un outil pour l'exploration pétrolière. Ce modèle prévoit qu'aux températures géologiques les pétroles sont plus stables que ce qui était généralement admis par les géochimistes. Ce résultat pourrait conduire à une réévaluation de l'intérêt pour les champs pétroliers « haute température – haute pression ». Le modèle prédit la formation de méthane par craquage des hydrocarbures, mais de façon insuffisante pour expliquer les quantités importantes parfois observées. D'autres processus doivent être envisagés : une production tardive par le kérogène suivie de migration vers le réservoir, ou une migration préférentielle lors du transport de la roche mère vers le réservoir, ou bien encore un craquage catalytique. Le modèle prend également en compte la formation des naphthènes et des aromatiques à partir d'alcanes, mais ces composés sont formés très lentement, et les pétroles riches en aromatiques, le sont vraisemblablement déjà lors de leur formation.

Perspectives

Développement du modèle

Le modèle cinétique d'évolution des pétroles proposé, bien que complexe, demande à être validé plus précisément que ce qui a été fait avec les huiles « H » de la Mer du Nord et de Pematang. On a vu combien il est difficile de définir la composition initiale du mélange à simuler à partir de celle d'une huile naturelle, lorsque le principe de regroupement des espèces n'est pas le même. Ce fut particulièrement net pour l'huile de Pematang.

La validation du modèle ne pourra se faire qu'à partir de la pyrolyse de mélanges synthétiques, représentant certes au mieux une huile naturelle, mais de composition parfaitement connue. Ceci suppose une meilleure compréhension de la chimie des composés

aromatiques et hétéroatomiques. Ce double travail, à la fois expérimental et de simulation-validation, est une nécessité si l'on veut disposer, à terme, d'un modèle « robuste » susceptible de représenter l'évolution de différents types d'huiles.

Il est important de remarquer que l'utilisation d'un tel outil de modélisation suppose une analyse fine de la composition du pétrole étudié et, surtout, un classement des espèces selon leurs propriétés cinétiques et non pas, comme c'est le cas actuellement, selon leur masse molaire ou, au mieux, selon un regroupement en pseudo-composés.

Suggestions pour la compréhension du craquage primaire

Une extension de ce travail pourrait être l'élaboration d'un modèle de craquage primaire, c'est à dire de genèse du pétrole par évolution thermique du kérogène. Il ne faut cependant pas sous estimer la complexité d'une telle entreprise. En effet, une grande proportion des molécules et des structures chimiques présentes dans les pétroles sont clairement identifiées et se prêtent donc à une modélisation mécanistique. Un travail de caractérisation détaillée des entités chimiques composant le kérogène est donc un préalable indispensable à un tel modèle. Des processus physiques négligés dans ce travail devront également être pris en compte. C'est le cas de la viscosité et des effets de cage obligatoirement présents dans ces macromolécules. Enfin, le rôle de l'eau peut être évoqué ici. En effet, l'eau et le pétrole sont séparés dans les réservoirs, mais le kérogène est en général en contact avec l'eau dans la roche mère. Les liaisons OH de l'eau sont *a priori* trop énergétiques pour être activées par des processus purement radicalaires, mais des processus ioniques peuvent sans doute contribuer à expliquer les résultats d'expériences de pyrolyses aqueuses de kérogène (Hoering 1984, Comet et al. 1986, Stalker et al. 1994). De nombreux aspects supplémentaires de la physique et de la chimie devront donc être ajoutés à l'approche proposée ici pour espérer aboutir à un modèle mécanistique de genèse du pétrole.



Bibliographie

- Albright L.F., Crynes B.L. and Corcoran W.H.**, Pyrolysis: theory and industrial practice, Academic Press 1983.
- Allara D.L. and Shaw R. A.**, Compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1980, 9, 3.
- Baronnet F., Dzierzynski M., Côme G.M., Martin R. and Niclause M.**, The pyrolysis of neopentane at small extents of reaction. *Int. J. Chem. Kin.* 1971, 3, 197-213.
- Béhar F., Kressman S., Rudkiewicz J.L., Vandenbroucke M.**, Experimental simulation in a confined system and kinetic modeling of kerogen and oil cracking, *Advances in Organic Geochemistry 1991*, eds C.B. Eckardt, J.R. Maxwell, S.R. Larter and D.A.C. Manning, *Organic Geochemistry 1992*, 19, 173-189.
- Béhar F., Vandenbroucke M., Tang Y., Marquis F. and Espitalié J.**, Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation, *Org. Geochem.* 1999, 26, 5/6, 321-329.
- Benson S.W.**, Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters. *John Wiley & Sons* 1976, New York.
- Beckwith A.J.**, Regio-selectivity and stereo-selectivity in radical reaction, *Tetrahedron* 1981, 35, 3073-3106.
- Berkowitz J., Ellison B.G., Gutman D.**, Three methods to measure RH bond energies. *The Journal of Physical Chemistry* 1994, 98, 11, 2744-2765.
- Billaud F., Chaverot P., Berthelin M., Freund E.**, Thermal decomposition of aromatics substituted by a long aliphatic chain, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, 27, 1529-1536.
- Bloch-Michel V.**, KINGAS : Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse. *Thèse* 1995, Nancy.
- Bordenave M.L.**, Applied petroleum geochemistry, Editions technip, Paris, 1993.
- Bounaceur R., Scacchi G. and Côme G.M.**, Chemical lumping of mechanisms generated by computer. Application to the modelling of normal butane oxidation. *J. Chim. Phys.* 1996 93, 1472-1491.
- Bounaceur R., Scacchi G. Marquaire P.M. and Dominé F.** Mechanistic modeling of the thermal cracking of tetralin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2000, 39, 4152-4165.

- Braun R.L. and Burnham A.K.**, PMOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion, *Advances in Organic Geochemistry 1991*, eds C.B. Eckardt, J.R. Maxwell, S.R. Larter and D.A.C. Manning, *Organic Geochemistry 1992*, 19, 164-172.
- Brigaud F.**, HP-HT petroleum system prediction from basin to prospect scale. *Final report, project OG/211/94FR/UK. Commission of the European Community, Directorate General for Energy, Brussels, 1998.*
- Bril K., Goldfinger P., Letort M., Mattys H. and Niclause M.**, Relations entre le mécanisme et l'ordre d'une pyrolyse. *Bulletin de la Société Chimique Belge 1950*, 59, 263-294.
- Brooks C.T., Peacock S.J. and Reuben B.G.**, Pyrolysis of benzene, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1979*, 75, 652-662.
- Burklé V.**, Etude expérimentale et modélisation du craquage secondaire des pétroles dans les gisements, Thèse G2R-CREGU, Université Henri Poincaré, Nancy 1, 2001.
- Chaverot, P.**, Comportement en vapocraquage de molécules modèles et de distillats sous vide hydrotraités. Thèse ENSPM 1985, Paris.
- Comet P.A., McEvoy J., Giger W. and Douglas A.**, Hydrous and anhydrous pyrolysis of DSDP Leg 75 kerogens – A comparative study using a biological marker approach. *Org. Geochem. 1986*, 9, 171-182.
- Curran G. P., Struck R. T., Gorin E.**, Mechanism of hydrogen-transfer process to coal and coal extract. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1967*, 6, 166-173.
- De Viegler J., Antonius P., Kieboom P., Van Bekkum H.**, Behavior of tetralin in coal liquefaction. *Fuel. 1984*, 63, 334-340.
- Dente M.E., Ranzi E.M.**, Pyrolysis: theory and industrial practice, Albright, L.F.; Crynes, B.L. and Corcoran, W.H., Academic Press 1983, 133-175.
- Dessort D.** Elf Exploration Production au CSTJF à Pau (64, France), résultats non publiés, communication personnelle, 1996.
- Dominé F.**, Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures – 1. Experimental study, *Energy&Fuels 1989*, 3, 89-96.
- Dominé F., Marquaire P.M., Muller C. and Côme G.M.**, Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures – 2. Computer modeling, *Energy&Fuels 1990*, 4, 2-10.
- Dominé F.**, High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter?, *Org. Geochem. 1991*, 17, 5, 619-634.
- Dominé F. and Enguehard F.**, Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures – 3. Application to geochemical modeling, *Org. Geochem. 1992*, 18, 1, 41-49.

- Dominé F., Dessort D. and Brévarit O.**, Towards a new method of geochemical kinetic modelling : implications for the stability of crude oils, *Org. Geochem.* **1998**, 28, 9/10, 597-612.
- Evans M.G., Polanyi M.**, Inertia and driving force of chemical reactions. *Trans Faraday Soc.* **1938**, 34, 11.
- Ford T.J.**, Liquid-phase thermal decomposition of hexadecane: reaction mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **1986**, 25, 240-243.
- Frantz J.A., Camaioni D.M.**, Radical pathways of coal dissolution in hydrogen donor media. β -scission and 1,2 aryl migration reactions of radicals derived from methylindans and tetralin at 327-627°C. *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 5247-5255.
- Frantz J.A., Camaioni D.M., Beishline R.R., Dalling D.K.**, Products, radical intermediates, and hydrogen production in the thermal decomposition of 1,2-dihydronaphtalene. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3563-3570.
- Frantz J.A., Ferris K. F., Camaioni D.M., Autrey S. T.**, Are strong bonds cleaved during coal liquefaction via radical hydrogen-transfer? An ab-initio theoretical study of thermoneutral hydrogen-transfer. *Energy & Fuels* **1994**, 8, 1016-1019.
- Fusy J., Martin R., Dzierzynski M. and Niclause M.**, La pyrolyse de l'isobutane pur. *Bulletin de la Société Chimique de France* **1966**, 3783-3790.
- Goldfinger P., Letort M., Niclause M.**, Volume commémoratif Victor Henri : Contribution à l'étude de la structure moléculaire, Desoer, Liège **1947-1948**, 283.
- Gordon S. and Mc Bride B.J.**, Computer program for the calculation of complex chemical equilibrium composition, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman-Jouguet detonation. *NASA SP-273*. **1971**.
- Griffiths J.F.**, Reduced kinetic models and their application to practical combustion systems, *Prog. Energy Combust.* **1995**, 21, 25-107.
- Grigor'eva E.N., Panchenko S.S., Korbkov V.Yu., Kalechits I.V.**, The kinetics of tetralin thermolysis at 450 - 510 °C. *Solid Fuel Chemistry* **1991a**, 25, 2, 26-34.
- Grigor'eva E.N., Panchenko S.S., Korbkov V.Yu., Kalechits I.V.**, Main reactions and intermediates of liquid phase tetralin thermolysis. *Solid Fuel Chemistry* **1991b**, 25, 4, 103-107.
- Grigor'eva E.N., Panchenko S.S., Korbkov V.Yu., Kalechits I.V.**, Kinetic model of liquid phase thermolysis of tetralin. *Solid Fuel Chemistry* **1991c**, 25, 6, 101-106.
- Gutman D.**, The controversial heat of formation of the t-C₄H₉ radical and the tertiary C-H bond energy. *Acc. Chem. Res.*, **1990**, 23, 11.

Hoering T.C., Thermal reactions of kerogen with added water, heavy water and pure organic substances. *Org. Geochem.* **1984**, *5*, 267-278.

Hooper J.R., Hendrik A.J., Battaerd J., Evans D.G., Thermal dissociation of tetralin between 300 and 450 °C. *Fuel* **1978**, *58*, 132-138.

JANAF Thermochemical Tables. *US National Bureau of Standards Publications NBS-NBS, 37 and supplements, D.R. Stull and H. Prophet (Eds).* **1971**.

Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A., CHEMKIN II : a Fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics, *Sandia National Laboratories Report, SAND89-8009* **1989**.

Khorasheh F. and Gray M.R., High-pressure thermal cracking of n-hexadecane. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993a**, *32*, 1853-1863.

Khorasheh F., Gray M.R., High-pressure thermal cracking of n-hexadecane in tetralin. *Energy & Fuels* **1993b**, *7*, 6, 960-967.

Khorasheh, F., Gray, M.R., High-pressure thermal cracking of n-hexadecane in aromatic solvents, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1993c**, *32*, 1864-1876.

Korre S. C., Neurock M., Klein M. T., Quann, R. J., Hydrogenation of polynuclear aromatic hydrocarbons. 2. Quantitative structure/reactivity correlations. *Chem. Eng. Sci.* **1994**, *49*, 4191-4210.

Kressmann S., Craquage thermique de mélanges d'hydrocarbures à haute pression, *Thèse* **1991**, Paris.

Kuo L.C. and Michael G.E., A multicomponent oil-cracking model for modeling preservation and composition of reservoir oil, *Organic Geochemistry* **1994**, *21*, 911-925.

Krouse H.R., Sulphur isotope studies and their role in petroleum exploration. *J. Geochem. Expl.* **1977**, *7*, 189-211.

Lefebvre G., Chimie des hydrocarbures. Edition Technip, Paris, **1978**.

Lewan M.D., Sulphur-radical control on petroleum formation rates, *Nature* **1998**, *391*, 8, janvier, 164-166

Malhotra R., McMillen D.F., A mechanism numerical model for coal liquefaction involving hydrogenolysis of strong bonds. Rationalization of interactive effects of solvent aromaticity and hydrogen pressure. *Energy & Fuels* **1990**, *4*, 184-193.

Mallinson R.G., Braun R.L., Westbrook C.K. and Burnham A.K., Detailed chemical study of the role of pressure in butane pyrolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, *31*, 37-45.

McMillen D.F., Malhotra R., Chang S., Ogier W.C., Nigenda S., Mechanisms of hydrogen transfer and bond scission of strongly bonded coal structures in donor-solvent system. *Fuel* **1987a**, *66*, 1611-1620.

- McMillen D.F., Malhotra R., Hum G. P., Chang S.**, Hydrogen-transfer promoted bond scission initiated by coal fragments. *Energy & Fuels* **1987b**, 1, 193-198.
- McMillen D.F., Malhotra R., Nigenda S. E.**, The case for induced bond scission during coal pyrolysis. *Fuel* **1989**, 68, 380-386.
- McNeil R. and BeMent W.O.**, Thermal stability of hydrocarbons: laboratory criteria and field examples, *Energy & Fuels* **1996**, 10, 60-67.
- Mango**, The light hydrocarbon in petroleum: a critical review, *Org. Geochem* **1997**, 26, 417-440.
- Muller C., Scacchi G. and Côme G.M.**, A compiler for linear chemical notation, *Computer&Chemistry* **1991**, 15, 337-342.
- Muller C., Michel V., Scacchi G., Côme G.M.**, THERGAS : a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase. *J. Chim. Phys.* **1995**, 92, 1154-1178.
- NASA**, Jet Propulsion Laboratory. California Institute of Technology. Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. Pasadena, California **1997**.
- Neurock M., Klein M. T.**, When you can't measure-model. *CHEMTECH* **1993**, 26.
- Niclause M., Martin R., Baronnet F., Scacchi G.**, Etude théorique d'un mécanisme d'accélération ou d'inhibition de réactions en chaînes de décomposition, *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1978**, XXI, 11, 1724-1760.
- NIST** (National Institute of Standards and Technology) Chemical kinetics database. Compilation of chemical kinetic data for combustion chemistry. Data abstracted and edited by Westley F., Herron J.T., Hampson R.F. and Mallard W.G. Gaithersburg, Maryland 20899 - U.S. Department of Commerce. Windows version 2Q98 **1998**.
- Nohara D. and Sakai T.**, Addition reaction of allyl radical and butadiène, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1988**, 27, 1925-1929.
- Nohara D. and Sakai T.**, Kinetic study of model reactions in the gas phase at the early stage of coke formation, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 14-19.
- Pedley J. B., Naylor R. D., Kirby S. P.**, TDOC: Thermochemical Data of Organic Compounds, 2nd edition. *Chapman and Hall* **1986**.
- Pepper A.S. and Dodd T.A.**, Simple kinetic models of petroleum formation. Part II. Oil-gas cracking, *Marine and Petroleum Geology* **1995**, 12, 321-340.
- Poutsma M.L.**, Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal. *Energy & Fuels* **1990**, 4, 113-131.

- Poutsma M.L.**, Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reaction, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2000**, 54, 5-35.
- Price L.C.**, Thermal stability of hydrocarbons in nature: limits, evidence, characteristics and possible controls, *Geochemica et Cosmochemica Acta* **1993**, 57, 3261-3280.
- Ranzi E., Faravelli T., Gaffuri P., Sogaro A.**, Low-temperature combustion : automatic generation of primary oxidation reactions and lumping procedures, *Combust. flame.* **1995**, 102, 1-2, 179-192.
- Rice F.O. and Herzfeld**, The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, 56, 284.
- Richard C., Scacchi G. and Back M.H.**, Ene reactions of olefins. I. The addition of ethylene to 2-butene and the decomposition of 3-methylpentene-1, *Int. J. Chem. Kin.* **1978**, 10, 307-324.
- Savage P. E., Jacobs G. E., Javanmardian M.**, Autocatalysis and aryl-alkyl bond cleavage in 1-dodecylpyrene pyrolysis. *Energy & Fuels* **1989**, 28, 645-654.
- Savage P.E. and Klein M.**, Asphaltene reaction pathways, 4. Pyrolysis of tridecylcyclohexane and 2-ethyltetralin, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1971**, 28, 645-654.
- Savage P. E.**, Hydrogen-transfer mechanism in 1-dodecylpyrene pyrolysis. *Energy & Fuels* **1995**, 9, 590-598.
- Savage P.E.**, Mechanism and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2000**, 54, 109-126.
- Scacchi G., Foucaut J.F. and Niclause M.**, Demonstrating self-acceleration and self-inhibition phenomena in chemical reactions. *J. Chem. Ed.* **1980**, 57, 748-751.
- Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J.F. and Zahraa, O.**, Cinétique et catalyse. *Technique et documentation, éditions Lavoisier* **1996**.
- Smith C. M., Savage P. E.**, Reactions of polycyclic alkyaromatics. 1. Pathways, kinetics, and mechanisms for 1-dodecylpyrene pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1991**, 30, 331-339.
- Smith C. M., Savage P. E.**, Hydrogenolysis mechanisms for polycyclic alkylarenes. *Prepr. - Am. Chem. Soc., Div. Fuel. Chem.* **1992a**, 37(2), 937-946.
- Smith C. M., Savage P. E.**, Reactions of polycyclic alkyaromatics. 4. Hydrogenolysis mechanisms in alkylpyrene pyrolysis. *Energy & Fuels* **1992b**, 6, 190-202.
- Snowdon L.R.**, Errors in extrapolation of experimental kinetic parameters to organic geochemical systems. *American Association of Petroleum Geologists Bulletin* **1979**, 63, 1128-1134.

- Song C., Lai W.C. and Schobert H.H.**, Condensed-phase pyrolysis on n-tetradecane at elevated pressures for long duration. Product distribution and reaction mechanisms, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994a**, 33, 534-547.
- Song C., Lai W.C., Schobert H.H.**, Hydrogen-transferring pyrolysis of long-chain alkanes and thermal stability improvement of jet fuels by hydrogen donors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1994b**, 33, 548-557.
- Stalker L., Farrimond P., and Larter S.R.**, Water as an oxygen source for the production of oxygenated compounds (including CO₂ precursors) during kerogen maturation. *Org. Geochem.* (1994) 22, 477-486.
- Stewart J., Brezinsky K. and Glassman I.**, Supercritical pyrolysis of decalin, tetralin, and n-decane at 700-800 K. Product distribution and reaction mechanism. *Combust. Sci. And Tech.* **1998**, 136, 373-390.
- Strausz J.**, Additional structural details on athabasca asphaltenes and their ramifications. *Energy&Fuels*, **1999**, 13, 207-227.
- Tissot B.**, Premières données sur les mécanismes et la cinétique de la formation du pétrole dans les sédiments : simulation d'un schéma réactionnel sur ordinateur. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1969**, 24, 470-501.
- Tissot B. et Espitalié J.**, L'évolution thermique de la matière organique : application d'une simulation mathématique. Potentiel pétrolier des bassins sédimentaires et reconstitution de l'histoire thermique des sédiments. *Revue de l'Institut Français du Pétrole* **1975**, 30, 743-777.
- Tissot B. et Welte D.H.**, Petroleum formation and occurrence, 2nd edition. Springer, Berlin, **1984**.
- Tomlin A.S., Turányi T., Pilling M.J.**, Mathematical tools for the construction, investigation and reduction of combustion mechanism, Low temperature combustion and autoignition, ed: M.J. Pilling and G. Hancock, Elsevier, **1997**, 293-437.
- TRC** : Thermodynamics Research Center. Thermodynamic tables hydrocarbons. The Texas A&M University System. College Station. Texas. **1986**, Vol 4.
- Ungerer P., Béhar F., Villalba M., Heum O.R. and Audibert A.**, Kinetic modelling of oil cracking, *Advances in Organic Geochemistry* **1987**, 13, 4-6, 857-868.
- Vandenbroucke M., Behar F., Rudkiewicz J.L.**, Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin field (UK, North Sea), *Org. Geochem.* **1999**, 30, 1105-1125.
- Vernon L. W.**, Free-radical chemistry of coal liquefaction : role of molecular hydrogen. *Fuel* **1980**, 59, 102-106.

- Walter T. D., Klein M. T.**, A mechanistic model of the pyrolysis chemistry of 4-(1-naphthylmethyl)biphenyl as a probe of hydrocarbon structure/reactivity relationships. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1995**, *34*, 4244-4253.
- Warth V., Stef N., Glaude P.A., Battin-leclerc F., Scacchi G., Côme G.M.**, Computer-aided derivation of gas-phase oxidation. Mechanisms: application to the modelling of n-butane oxidation, *Combustion and Flame.* **1998**, *114*, 81-102.
- Wauquier J.P.**, Pétrole brut, produits pétroliers, schéma de fabrication. Editions technip, Paris, **1994**.
- Yamada M. and Amano A.**, Pyrolysis: hydrogenolysis of toluene. *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*, Albright, L.F., Crynes, B.L. and Corcoran, W.H., Academic Press **1983**, 117-132.
- Yen Y.K., Furlani D.E., Weller S.W.**, Batch autoclave studies of catalytic hydrodesulfurization of Coal. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1976**, *15*, 24.
- Yoneda Y.**, An estimation of the thermodynamic properties of organic compounds in the ideal gas state. I. Acyclic compounds and cyclic compounds with a ring of cyclopentane, benzene, or naphthalene. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **1979**, *52*, 1297-1314.
- Yoon E.M., Selvaraj L., Song C., Stallman J.B. and Coleman M.M.**, High-temperature stabilizers for jet fuels and similar hydrocarbon mixtures. 1. Comparative studies of hydrogen donors. *Energy&Fuels* **1996**, *10*, 806-811.
- Yu J. and Eser S.**, Thermal decomposition of jet fuel model compounds under near-critical and supercritical conditions. 2. decalin and tetralin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 4601-4608.

Annexes

Plan des Annexes

Chapitre 1

Annexe 1.1	
Quelques définitions en géochimie organique	1

Chapitre 2

Annexe 2.1	
Mécanisme radicalaire primaire et secondaire partiel de pyrolyse du n-hexane	3
Annexe 2.2	
Ordre courant	8
Annexe 2.3	
Mécanisme radicalaire détaillé de pyrolyse de l'hexane généré automatiquement par EXGAS	10
Annexe 2.4	
Mécanisme radicalaire réduit de la pyrolyse du tétradécane	15

Chapitre 3

Annexe 3.1	
Analyse des vitesses dans le cas de la pyrolyse de l'hexane	19
Annexe 3.2	
Calcul de la distribution en radicaux $\mu\bullet$ issus de l'hexane	22
Annexe 3.3	
Calcul du flux total des amorçages et des terminaisons	24
Annexe 3.4	
Réduction de type I : le modèle stœchiométrique	26
Annexe 3.5	
Réduction de type II : le « lumping » d'espèces	28
Annexe 3.6	
Réduction de type III : le modèle générique	31
Annexe 3.7	
Mécanisme détaillé et mécanismes réduits représentant la pyrolyse du mélange de deux alcanes (mélange n°1)	34
Annexe 3.8	
Mécanisme détaillé et mécanismes réduits représentant la pyrolyse du mélange de cinq alcanes (mélange n°2)	40

Chapitre 4

Annexe 4.1		
	Estimation de l'énergie de dissociation de la liaison C-C alkyle-aryle de la tétraline	50
Annexe 4.2		
	Mécanisme radicalaire du craquage thermique de la tétraline	52
Annexe 4.3		
	Enthalpies de formation et entropies des espèces impliquées dans la pyrolyse de la tétraline	56
Annexe 4.4		
	Mécanisme radicalaire de la transformation thermique des mélanges hexadécane-tétraline et hexadécane-toluène	60

Chapitre 5

Annexe 5.1		
	Mécanisme radicalaire de la transformation thermique du mélange hexadécane-diisopropyldisulfure	68
Annexe 5.2		
	Mécanisme radicalaire de la transformation thermique du mélange hexadécane-décylbenzène	70
Annexe 5.3		
	Mécanisme radicalaire de la transformation thermique du mélange hexadécane-butylbenzène	72

Annexe 1.1

Quelques définitions en géochimie organique

La matière organique (MO) incorporée dans les sédiments est issue du cycle biogéochimique du carbone. Ce phénomène d'incorporation constitue un domaine à part entière de la géochimie organique : les conditions de sédimentation influent directement sur la préservation de la MO.

Les composés organiques constituant les organismes vivants sont composés de protéines, lipides, carbohydrates et de lignine pour les végétaux terrestres. Après la mort des organismes, il y a biodégradation de la MO et réutilisation de la plus grande partie des protéines et des carbohydrates. La MO est enrichie en lipides, parois cellulaires ou en lignine dans le cas de végétaux supérieurs.

Au cours de l'enfouissement des sédiments, les différentes espèces chimiques réactives en présence subissent d'abord une polycondensation aléatoire, puis une défonctionnalisation provoquant principalement la perte de CO₂ et H₂O. Cette étape constitue la diagenèse de la MO. Les réactions de polycondensation engendrent un ensemble de macromolécules organiques extrêmement complexe : *le kérogène*. Le poids moléculaire de cette macromolécule est inconnu (supérieur à 100000)

La composition chimique du kérogène dépend de l'origine biologique de la MO et des conditions de sédimentation. On distingue généralement trois types de kérogène :

- *le type I* est un cas assez rare; la MO est d'origine algaire et/ou bactérienne et a sédimenté dans des milieux chimiquement agressifs. Cette situation est particulière à certains environnements lacustres. La MO est constituée en majorité de chaînes aliphatiques et/ou de cycles naphthéniques ; elle contient très peu de cycle aromatiques et de groupes fonctionnels ce qui lui confère une bonne inertie chimique. Cette MO a donc un rapport H/C élevé et un rapport O/C faible,
- *le type II* a une origine marine ou lacustre ; l'apport en biomasse est composé d'algues planctoniques et de bactéries. Ce kérogène contient plus d'aromatiques et de noyaux naphthéniques que le type I. Le rapport H/C est donc faible. Il est généralement plus riche en oxygène et en azote. De plus, en milieu marin (riche en sulfates), le soufre résultant du métabolisme des bactéries sulfatoréductrices peut s'incorporer à la matière organique en augmentant son aromaticité,
- *le type III* est d'origine continentale et constitué essentiellement de végétaux supérieurs terrestres très fortement dégradés (milieu aérobie). Ce kérogène contient principalement des aromatiques issus de lignine et beaucoup de groupes fonctionnels oxygénés avec une faible quantité de chaînes aliphatiques. Le rapport H/C est faible, et le rapport O/C est fort comparativement à celui des autres types de kérogène.

Au cours de la subsidence du bassin sédimentaire, le kérogène subit une transformation chimique sous l'effet de la pression et de la température. Cette réaction est un craquage

thermique et s'appelle le craquage primaire. Les produits sont des molécules hydrocarbonées plus légères dont une partie pourra former le pétrole.

L'huile (ou pétrole), ainsi formée, subit à son tour un craquage thermique dit craquage secondaire. Les produits formés sont essentiellement du gaz enrichi en hydrocarbures légers et des produits plus lourds. Ces composés plus lourds sont en très grande partie des hydrocarbures aliphatiques, cycliques et aromatiques. Sont également présents des composés macromoléculaires, constitués de molécules polyaromatiques (HAP) et comprenant des atomes de soufre, d'azote ou d'oxygène. Les plus légères de ces macromolécules, solubles dans l'heptane, sont dénommées résines, alors que les asphaltènes, plus lourds, y sont insolubles. La structure de ces macromolécules est mal connue, mais comporte diverses sortes de groupements hydrocarbonés reliés par des hétéroatomes. Enfin, le reste de cette fraction lourde est du coke qui est principalement formé de macromolécules à haute teneur en aromatiques.

Annexe 2.1

Mécanisme radicalaire primaire et secondaire partiel de pyrolyse du n-hexane

Ce mécanisme radicalaire de décomposition thermique du n-hexane a été élaboré par *Dominé et al. (1990)*. Il fait intervenir :

156 processus

23 molécules

19 alcanes

1 réactif

5 alcanes primaires (sans les produits de terminaison)

13 alcanes secondaires

4 alcènes

30 radicaux

3 radicaux $\mu\cdot$

5 radicaux $\beta\cdot$

22 radicaux issus du mécanisme secondaire

$$k = ad * \exp(-ed / R.T) \quad [ad] = \text{cm}^3, \text{mol}, \text{s} \quad [ed] = \text{cal/mol}$$

**

-----Déclaration-----

**

'm1'=c6h13.

'm2'=ch3/ch2/ch2/ch2/ch./ch3

'm3'=ch3/ch2/ch2/ch./ch2/ch3

'c9'=c9h20

'c10'=c10h22

'c11'=c11h24

'3mehep'=ch(/ch3)(/c2h5)/c4h9

'4meoct'=ch(/ch3)(/c3h7)/c4h9

'5menon'=ch(/ch3)(/c4h9)/c4h9

'5medec'=ch(/ch3)(/c5h11)/c4h9

'3ethex'=ch(/c2h5)(/c2h5)/c3h7

'4ethep'=ch(/c2h5)(/c3h7)/c3h7

'4etoc't'=ch(/c2h5)(/c4h9)/c3h7

'4etnon'=ch(/c2h5)(/c5h11)/c3h7

Amorçages

<01>	c6h14	→	c2h5. +c4h9.	ad=6.31e16	ed=81.9e3
<02>	c6h14	→	c3h7. +c3h7.	ad=3.16e16	ed=81.9e3
<03>	c6h14	→	ch3. +c5h11.	ad=6.51e16	ed=85.4e3

Métatheses

<004>	ch3. + c6h14	→	ch4 + 'm1'	ad=3.98e11	ed=12.3e3
<005>	ch3. + c6h14	→	ch4 + 'm2'	ad=7.94e11	ed=10.4e3
<006>	ch3. + c6h14	→	ch4 + 'm3'	ad=7.94e11	ed=10.4e3
<007>	c2h5. + c6h14	→	c2h6 + 'm1'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<008>	c2h5. + c6h14	→	c2h6 + 'm2'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<009>	c2h5. + c6h14	→	c2h6 + 'm3'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<010>	c3h7. + c6h14	→	c3h8 + 'm1'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<011>	c3h7. + c6h14	→	c3h8 + 'm2'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<012>	c3h7. + c6h14	→	c3h8 + 'm3'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<013>	c4h9. + c6h14	→	c4h10 + 'm1'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<014>	c4h9. + c6h14	→	c4h10 + 'm2'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<015>	c4h9. + c6h14	→	c4h10 + 'm3'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<016>	c5h11. + c6h14	→	c5h12 + 'm1'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<017>	c5h11. + c6h14	→	c5h12 + 'm2'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<018>	c5h11. + c6h14	→	c5h12 + 'm3'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<019>	c8h17. + c6h14	→	'm1' + c8h18	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<020>	c8h17. + c6h14	→	'm2' + c8h18	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<021>	c8h17. + c6h14	→	'm3' + c8h18	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<022>	c7h15/ch2. +c6h14	→	'm1' + '3mehep'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<023>	c7h15/ch2. +c6h14	→	'm2' + '3mehep'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<024>	c7h15/ch2. +c6h14	→	'm3' + '3mehep'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<025>	c6h13/c2h4. +c6h14	→	'm1' + '3ethex'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<026>	c6h13/c2h4. +c6h14	→	'm2' + '3ethex'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<027>	c6h13/c2h4. +c6h14	→	'm3' + '3ethex'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<028>	c9h19. +c6h14	→	'm1' + c9h20	ad=1.00e11	ed=12.9e3
<029>	c9h19. +c6h14	→	'm2' + c9h20	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<030>	c9h19. +c6h14	→	'm3' + c9h20	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<031>	c8h17/ch2. +c6h14	→	'm1' + 'c9'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<032>	c8h17/ch2. +c6h14	→	'm2' + 'c9'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<033>	c8h17/ch2. +c6h14	→	'm3' + 'c9'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<034>	c7h15/ch./ch3 +c6h14	→	'm1' + '4meoct'	ad=1.00e11	ed=12.9e3
<035>	c7h15/ch./ch3 +c6h14	→	'm2' + '4meoct'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<036>	c7h15/ch./ch3 +c6h14	→	'm3' + '4meoct'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<037>	c6h11/ch3/ch3/ch2. +c6h14	→	'm1' + 'c9'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<038>	c6h11/ch3/ch3/ch2. +c6h14	→	'm2' + 'c9'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<039>	c6h11/ch3/ch3/ch2. +c6h14	→	'm3' + 'c9'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<040>	c6h13/ch./c2h5 +c6h14	→	'm1' + '4ethep'	ad=1.00e11	ed=12.9e3
<041>	c6h13/ch./c2h5 +c6h14	→	'm2' + '4ethep'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<042>	c6h13/ch./c2h5 +c6h14	→	'm3' + '4ethep'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<043>	c5h9/c2h5/ch3/ch2. +c6h14	→	'm1' + 'c9'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<044>	c5h9/c2h5/ch3/ch2. +c6h14	→	'm2' + 'c9'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<045>	c5h9/c2h5/ch3/ch2. +c6h14	→	'm3' + 'c9'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<046>	c10h21. +c6h14	→	'm1' + c10h22	ad=1.00e11	ed=12.9e3

<047>	c10h21.	+c6h14 → 'm2' + c10h22	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<048>	c10h21.	+c6h14 → 'm3' + c10h22	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<049>	c9h19/ch2.	+c6h14 → 'm1' + 'c10'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<050>	c9h19/ch2.	+c6h14 → 'm2' + 'c10'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<051>	c9h19/ch2.	+c6h14 → 'm3' + 'c10'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<052>	c8h17/ch./ch3	+c6h14 → 'm1' + '5menon'	ad=1.00e11	ed=12.9e3
<053>	c8h17/ch./ch3	+c6h14 → 'm2' + '5menon'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<054>	c8h17/ch./ch3	+c6h14 → 'm3' + '5menon'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<055>	c7h13/ch3/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm1' + 'c10'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<056>	c7h13/ch3/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm2' + 'c10'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<057>	c7h13/ch3/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm3' + 'c10'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<058>	c7h15/ch./c2h5	+c6h14 → 'm1' + '4etoc't'	ad=1.00e11	ed=12.9e3
<059>	c7h15/ch./c2h5	+c6h14 → 'm2' + '4etoc't'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<060>	c7h15/ch./c2h5	+c6h14 → 'm3' + '4etoc't'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<061>	c6h11/c2h5/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm1' + 'c10'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<062>	c6h11/c2h5/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm2' + 'c10'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<063>	c6h11/c2h5/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm3' + 'c10'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<064>	c11h23.	+c6h14 → 'm1' + c11h24	ad=1.00e11	ed=12.9e3
<065>	c11h23.	+c6h14 → 'm2' + c11h24	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<066>	c11h23.	+c6h14 → 'm3' + c11h24	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<067>	c10h21/ch2.	+c6h14 → 'm1' + 'c11'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<068>	c10h21/ch2.	+c6h14 → 'm2' + 'c11'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<069>	c10h21/ch2.	+c6h14 → 'm3' + 'c11'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<070>	c9h19/ch./ch3	+c6h14 → 'm1' + '5medec'	ad=1.00e11	ed=12.9e3
<071>	c9h19/ch./ch3	+c6h14 → 'm2' + '5medec'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<072>	c9h19/ch./ch3	+c6h14 → 'm3' + '5medec'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<074>	c8h15/ch3/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm2' + 'c11'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<075>	c8h15/ch3/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm3' + 'c11'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<076>	c8h17/ch./c2h5	+c6h14 → 'm1' + '4etnon'	ad=1.00e11	ed=12.9e3
<077>	c8h17/ch./c2h5	+c6h14 → 'm2' + '4etnon'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<078>	c8h17/ch./c2h5	+c6h14 → 'm3' + '4etnon'	ad=1.00e11	ed=12.3e3
<079>	c7h13/c2h5/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm1' + 'c11'	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<080>	c7h13/c2h5/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm2' + 'c11'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<081>	c7h13/c2h5/ch3/ch2.	+c6h14 → 'm3' + 'c11'	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<082>	c12h25.	+c6h14 → 'm1' + c12h26	ad=3.16e11	ed=12.3e3
<083>	c12h25.	+c6h14 → 'm2' + c12h26	ad=1.00e11	ed=10.4e3
<084>	c12h25.	+c6h14 → 'm3' + c12h26	ad=1.00e11	ed=10.4e3

Additions

<085>	'm1' + c2h4	→ c8h17.	ad=3.30e11	ed=6.7e3
<086>	'm2' + c2h4	→ c7h15/ch2.	ad=1.65e11	ed=6.9e3
<087>	'm3' + c2h4	→ c6h13/c2h4.	ad=5.60e12	ed=6.7e3
<088>	'm1' + c3h6	→ c9h19.	ad=1.20e11	ed=7.0e3
<089>	'm1' + c3h6	→ c8h17/ch2.	ad=2.00e10	ed=8.7e3
<090>	'm2' + c3h6	→ c7h15/ch./ch3	ad=4.00e10	ed=8.0e3
<091>	'm2' + c3h6	→ c6h11/ch3/ch3/ch2.	ad=1.80e10	ed=9.7e3
<092>	'm3' + c3h6	→ c6h13/ch./c2h5	ad=2.00e12	ed=8.0e3
<093>	'm3' + c3h6	→ c5h9/c2h5/ch3/ch2.	ad=6.00e10	ed=9.7e3
<094>	'm1' + c4h8	→ c10h21.	ad=1.70e11	ed=7.0e3
<095>	'm1' + c4h8	→ c9h19/ch2.	ad=1.00e10	ed=8.7e3

<096>	'm2' + c4h8	→ c8h17/ch./ch3	ad=5.10e10	ed=8.0e3
<097>	'm2' + c4h8	→ c7h13/ch3/ch3/ch2.	ad=5.00e10	ed=9.7e3
<098>	'm3' + c4h8	→ c7h15/ch./c2h5	ad=1.20e12	ed=7.0e3
<099>	'm3' + c4h8	→ c6h11/c2h5/ch3/ch2.	ad=3.00e10	ed=9.7e3
<100>	'm1' + c5h10	→ c11h23.	ad=5.00e12	ed=7.0e3
<101>	'm1' + c5h10	→ c10h21/ch2.	ad=6.59e11	ed=8.7e3
<102>	'm2' + c5h10	→ c9h19/ch./ch3	ad=1.20e12	ed=8.0e3
<103>	'm2' + c5h10	→ c8h15/ch3/ch3/ch2.	ad=7.60e11	ed=9.7e3
<104>	'm3' + c5h10	→ c8h17/ch./c2h5	ad=9.90e12	ed=8.0e3
<105>	'm3' + c5h10	→ c7h13/c2h5/ch3/ch2.	ad=7.50e11	ed=9.7e3
<106>	c4h8 + c8h17.	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=7.3e3
<107>	c4h8 + c7h15/ch2.	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3
<108>	c4h8 + c6h13/c2h4.	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3
<109>	c3h6 + c9h19.	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3
<110>	c3h6 + c8h17/ch2.	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3
<111>	c3h6 + c7h15/ch./ch3	→ c12h25.	ad=7.50e11	ed=8.3e3
<112>	c3h6 + c6h11/ch3/ch3/ch2.	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3
<113>	c3h6 + c6h13/ch./c2h5	→ c12h25.	ad=7.50e11	ed=8.3e3
<114>	c3h6 + c5h9/c2h5/ch3/ch2.	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3
<115>	c2h4 + c10h21.	→ c12h25.	ad=2.50e11	ed=8.3e3
<116>	c2h4 + c9h19/ch2.	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3
<117>	c2h4 + c8h17/ch./ch3	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3
<118>	c2h4 + c7h13/ch3/ch3/ch2.	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3
<119>	c2h4 + c7h15/ch./c2h5	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3
<120>	c2h4 + c6h11/c2h5/ch3/ch2.	→ c12h25.	ad=3.50e11	ed=8.3e3

Décompositions par β -scissions

<121>	'm1'	→ c4h9. + c2h4	ad=9.00e12	ed=28.8e3
<122>	'm2'	→ c3h7. + c3h6	ad=2.65e12	ed=28.3e3
<123>	'm3'	→ c2h5. + c4h8	ad=5.50e14	ed=29.1e3
<124>	'm3'	→ ch3. + c5h10	ad=4.50e14	ed=32.2e3
<125>	c3h7.	→ ch3. + c2h4	ad=3.26e13	ed=31.5e3
<126>	c4h9.	→ c2h5. + c2h4	ad=3.51e13	ed=28.8e3
<127>	c5h11.	→ c3h7. + c2h4	ad=3.16e13	ed=28.4e3
<128>	c8h17.	→ 'm1' + c2h4	ad=2.51e13	ed=28.8e3
<129>	c7h15/ch2.	→ 'm2' + c2h4	ad=4.00e12	ed=26.2e3
<130>	c6h13/c2h4.	→ 'm3' + c2h4	ad=4.00e12	ed=26.2e3
<131>	c9h19.	→ 'm1' + c3h6	ad=1.58e13	ed=28.3e3
<132>	c8h17/ch2.	→ 'm1' + c3h6	ad=1.26e13	ed=29.5e3
<133>	c7h15/ch./ch3	→ 'm2' + c3h6	ad=2.51e13	ed=28.2e3
<134>	c6h11/ch3/ch3/ch2.	→ 'm2' + c3h6	ad=1.26e13	ed=29.5e3
<135>	c6h13/ch./c2h5	→ 'm3' + c3h6	ad=2.51e13	ed=28.2e3
<136>	c5h9/c2h5/ch3/ch2.	→ 'm3' + c3h6	ad=1.26e13	ed=29.5e3
<137>	c10h21.	→ 'm1' + c4h8	ad=1.58e13	ed=28.3e3
<138>	c9h19/ch2.	→ 'm1' + c4h8	ad=1.26e13	ed=29.5e3
<139>	c8h17/ch./ch3	→ 'm2' + c4h8	ad=2.51e13	ed=28.2e3
<140>	c7h13/ch3/ch3/ch2.	→ 'm2' + c4h8	ad=4.26e12	ed=29.5e3
<141>	c7h15/ch./c2h5	→ 'm3' + c4h8	ad=2.51e13	ed=28.2e3
<142>	c6h11/c2h5/ch3/ch2.	→ 'm3' + c4h8	ad=1.26e13	ed=29.5e3
<143>	c11h23.	→ 'm1' + c5h10	ad=1.58e13	ed=28.3e3

<144>	c10h21/ch2.	→ 'm1'	+ c5h10	ad=1.26e13	ed=29.5e3
<145>	c9h19/ch./ch3	→ 'm2'	+ c5h10	ad=2.51e13	ed=28.2e3
<146>	c8h15/ch3/ch3/ch2.	→ 'm2'	+ c5h10	ad=1.26e13	ed=29.5e3
<147>	c8h17/ch./c2h5	→ 'm3'	+ c5h10	ad=2.51e13	ed=28.2e3
<148>	c7h13/c2h5/ch3/ch2.	→ 'm3'	+ c5h10	ad=1.26e13	ed=29.5e3

Isomérisations

<149>	'm1'	→ 'm2'		ad=1.58e9	ed=11.1e3
<150>	'm2'	→ 'm1'		ad=1.40e9	ed=15.4e3

Terminaisons

<151>	'm1'	+ 'm1'	→ c12h26	kd=7.94e12
<152>	'm1'	+ 'm2'	→ c12h26	kd=6.31e12
<153>	'm3'	+ 'm1'	→ c12h26	kd=6.31e12
<154>	'm2'	+ 'm2'	→ c12h26	kd=3.16e12
<155>	'm2'	+ 'm3'	→ c12h26	kd=3.16e12
<156>	'm3'	+ 'm3'	→ c12h26	kd=3.16e12

Annexe 2.2

Ordre courant

Considérons le cas simple d'une réaction faisant intervenir un réactif unique et admettant un ordre initial n_0 :

$$r_0 = k_0 \cdot C_0^{n_0} \quad (1)$$

Supposons qu'à avancement non nul, la loi de vitesse courante soit de la forme :

$$r = k \cdot C^n \quad (2)$$

Sur la figure 1, on a représenté à la fois :

- la droite D_0 : $\ln r_0 = f(\ln C_0)$ de pente n_0 (détermination de l'ordre initial)
- les droites D_1 et D_2 : $\ln r = f(\ln C)$ de pente n (détermination de l'ordre courant)

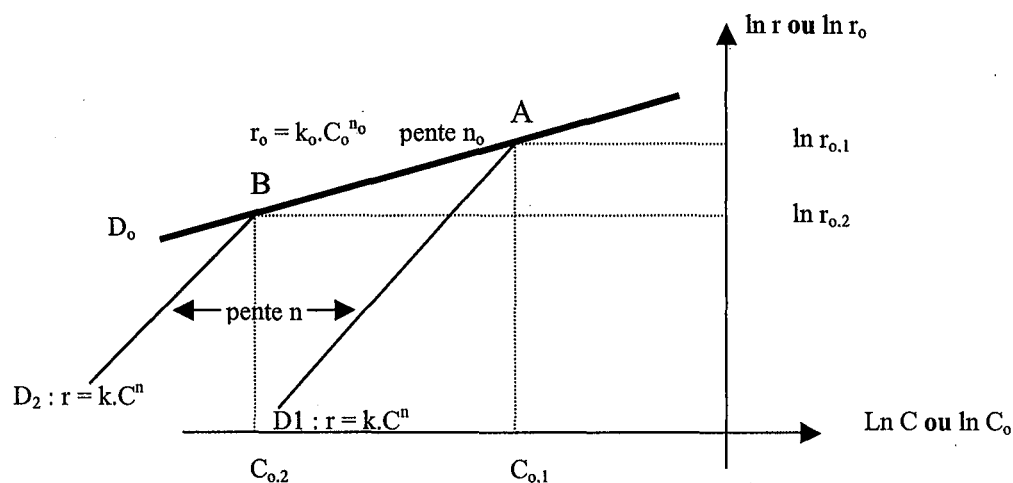


Figure 1 : Ordre initial et ordre courant

Au point A, on a simultanément :

- sur la droite D_0 : $r_{0,1} = k_0 \cdot C_{0,1}^{n_0}$
- sur la droite D_1 : $r_{0,1} = k \cdot C_{0,1}^n$ ($r = k \cdot C^n$ à avancement nul)

D'où l'on tire :

$$\frac{k_0}{k} = C_{0,1}^{n-n_0} \quad (3)$$

De la même façon, si D_2 a la même pente n que D_1 , on a au point B :

- sur la droite D_0 : $r_{0,2} = k_0 \cdot C_{0,2}^{n_0}$
- sur la droite D_2 : $r_{0,2} = k \cdot C_{0,2}^n$ ($r = k \cdot C^n$ à avancement nul)

D'où l'on tire :

$$\frac{k_0}{k} = C_{o,2}^{n-n_0} \quad (4)$$

Les deux relations (3) et (4) sont incompatibles sauf si :

$n = n_0$, et $k = k_0$ ce qui équivaut à ce que la vitesse, au cours du temps, ait l'expression suivante :

$$r = k_0 \cdot C^{n_0} \quad (5)$$

Dans le cas contraire la réaction n'admet pas d'ordre courant. La vitesse courante diminue par simple consommation du réactif.

Malgré tout, la recherche de cet « ordre courant » peut donner de précieux renseignements sur le déroulement de la réaction au cours du temps et notamment sur l'influence des produits de la réaction :

a) Aucune influence cinétique des produits :

La réaction se poursuit au cours du temps comme elle a commencé, c'est-à-dire qu'aucun des produits n'a d'influence cinétique sur la réaction. La loi de vitesse courante est alors la même que la loi de vitesse initiale en remplaçant r_0 par r et C_0 par C (relation 5).

Si l'on porte $\ln r$ en fonction de $\ln C$, on obtient la droite (I), de pente n_0 , de la figure 2.

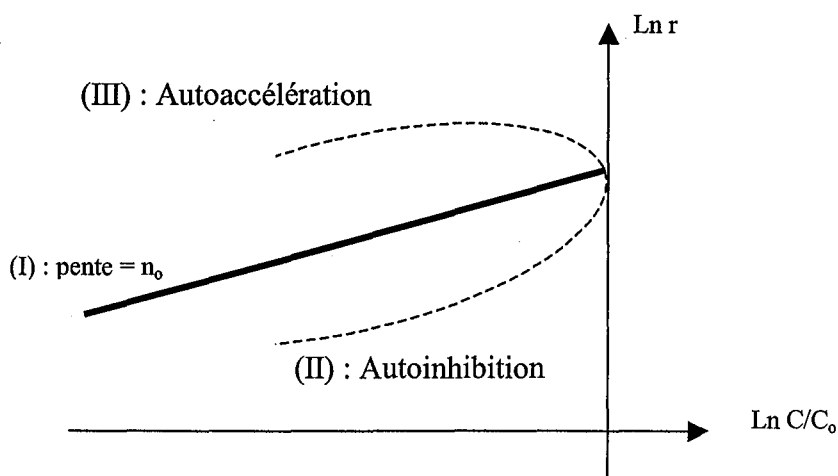


Figure 2 : Recherche d'un ordre courant et mise en évidence de phénomènes d'autoaccélération ou d'autoinhibition

b) Influence d'un des produits

Si l'un des produits formés a une influence cinétique sur la réaction, en portant $\ln r$ en fonction de $\ln C$, les points expérimentaux s'écartent de la droite (I) de pente n_0 :

- si les points se placent en dessous de (I), la vitesse, pour un même taux de conversion, est inférieure à ce qu'elle serait si les produits n'intervenaient pas, donc la réaction est autoinhibée par au moins un des produits formés (courbe II).
- Si un produit formé a un effet autoaccélérateur les points expérimentaux se placent au-dessus de la droite (I). L'effet autoaccélérateur tend à s'opposer à l'effet de consommation du réactif ; selon l'importance relative de ces deux effets inverses, la vitesse diminue plus ou moins rapidement. Dans le cas de fortes autoaccélérations elle peut même commencer par augmenter, avant de passer par un maximum puis décroître (courbe III).

Annexe 2.3

Mécanisme radicalaire détaillé de pyrolyse de l'hexane généré automatiquement par EXGAS

Ce mécanisme radicalaire détaillé décrit la pyrolyse de l'hexane. Généré automatiquement par EXGAS il comporte :

- 214 processus élémentaires
- 34 molécules
 - 30 alcanes
 - 1 réactif
 - 5 alcanes primaires (sans les produits de terminaison)
 - 24 alcanes secondaires
 - 4 alcènes
- 51 radicaux
 - 3 radicaux $\mu\cdot$
 - 5 radicaux $\beta\cdot$
 - 43 radicaux issus du mécanisme secondaire

Unités : [A] = mol,cm³,s [E] = cal/mol

$$k = A * \exp(-E / RT)$$

MECANISME PRIMAIRE

					A	E
<i>Amorçages</i>						
1	M1C6H14		→ R1C3H7	+ R1C3H7	5,3E+16	87754
2	M1C6H14		→ R2C2H5	+ R3C4H9	1,2E+17	85472
3	M1C6H14		→ R4CH3	+ R5C5H11	1,7E+17	86982
 <i>Métathèses</i>						
4	M1C6H14	+	R1C3H7	→ M3C3H8	+ R6C6H13	1,0E+11 11200
5	M1C6H14	+	R1C3H7	→ M3C3H8	+ R7C6H13	1,0E+11 11200
6	M1C6H14	+	R1C3H7	→ M3C3H8	+ R8C6H13	3,0E+11 13500
7	M1C6H14	+	R2C2H5	→ M4C2H6	+ R6C6H13	4,0E+11 10400
8	M1C6H14	+	R2C2H5	→ M4C2H6	+ R7C6H13	4,0E+11 10400
9	M1C6H14	+	R2C2H5	→ M4C2H6	+ R8C6H13	6,0E+11 12300
10	M1C6H14	+	R3C4H9	→ M5C4H10	+ R6C6H13	4,0E+11 11200
11	M1C6H14	+	R3C4H9	→ M5C4H10	+ R7C6H13	4,0E+11 11200
12	M1C6H14	+	R3C4H9	→ M5C4H10	+ R8C6H13	6,0E+11 13500
13	M1C6H14	+	R4CH3	→ M6CH4	+ R6C6H13	8,0E+11 10400
14	M1C6H14	+	R4CH3	→ M6CH4	+ R7C6H13	8,0E+11 10400

15	M1C6H14	+	R4CH3	→	M6CH4	+	R8C6H13	4,0E+11	12300
16	M1C6H14	+	R5C5H11	→	M7C5H12	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
17	M1C6H14	+	R5C5H11	→	M7C5H12	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
18	M1C6H14	+	R5C5H11	→	M7C5H12	+	R8C6H13	6,0E+11	13500

Décompositions par β -scission

19	R6C6H13			→	R4CH3	+	M8C5H10Z	1,5E+13	31000
20	R6C6H13			→	R2C2H5	+	M9C4H8Y	3,6E+13	28700
21	R7C6H13			→	R1C3H7	+	M10C3H6Y	6,1E+13	28700
22	R8C6H13			→	R3C4H9	+	M2C2H4Z	2,0E+13	28700

Isomérisations

23	R7C6H13			=	R8C6H13			1,6E+10	16000
24	R6C6H13			=	R8C6H13			1,0E+11	23000
25	M1C6H14	+	R6C6H13	→	M1C6H14	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
26	M1C6H14	+	R6C6H13	→	M1C6H14	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
27	M1C6H14	+	R7C6H13	→	M1C6H14	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
28	M1C6H14	+	R7C6H13	→	M1C6H14	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
29	M1C6H14	+	R8C6H13	→	M1C6H14	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
30	M1C6H14	+	R8C6H13	→	M1C6H14	+	R7C6H13	4,0E+11	11200

Terminaisons

31	R6C6H13	+	R6C6H13	→	M45C12H26			1,9E+12	0
32	R6C6H13	+	R7C6H13	→	M46C12H26			1,9E+12	0
33	R6C6H13	+	R8C6H13	→	M47C12H26			1,9E+12	0
34	R7C6H13	+	R7C6H13	→	M48C12H26			1,9E+12	0
35	R7C6H13	+	R8C6H13	→	M49C12H26			1,9E+12	0
36	R8C6H13	+	R8C6H13	→	M50C12H26			1,9E+12	0

MECANISME SECONDAIRE**Additions**

37	R6C6H13	+	M2C2H4Z	→	R26C8H17			3,5E+11	7000
38	R6C6H13	+	M8C5H10Z	→	R34C11H23			3,5E+11	7000
39	R6C6H13	+	M8C5H10Z	→	R41C11H23			3,5E+11	7000
40	R6C6H13	+	M9C4H8Y	→	R29C10H21			3,5E+11	7000
41	R6C6H13	+	M9C4H8Y	→	R30C10H21			3,5E+11	7000
42	R6C6H13	+	M10C3H6Y	→	R31C9H19			3,5E+11	7000
43	R6C6H13	+	M10C3H6Y	→	R32C9H19			3,5E+11	7000
44	R7C6H13	+	M2C2H4Z	→	R33C8H17			3,5E+11	7000
45	R7C6H13	+	M8C5H10Z	→	R34C11H23			3,5E+11	7000
46	R7C6H13	+	M8C5H10Z	→	R41C11H23			3,5E+11	7000
47	R7C6H13	+	M9C4H8Y	→	R36C10H21			3,5E+11	7000
48	R7C6H13	+	M9C4H8Y	→	R37C10H21			3,5E+11	7000
49	R7C6H13	+	M10C3H6Y	→	R38C9H19			3,5E+11	7000
50	R7C6H13	+	M10C3H6Y	→	R39C9H19			3,5E+11	7000
51	R8C6H13	+	M2C2H4Z	→	R40C8H17			3,5E+11	7000
52	R8C6H13	+	M8C5H10Z	→	R41C11H23			2,2E+12	7000
53	R8C6H13	+	M8C5H10Z	→	R34C11H23			2,2E+12	7000
54	R8C6H13	+	M9C4H8Y	→	R43C10H21			2,2E+12	7000
55	R8C6H13	+	M9C4H8Y	→	R44C10H21			2,2E+12	7000
56	R8C6H13	+	M10C3H6Y	→	R45C9H19			2,2E+12	7000

57	R8C6H13	+	M10C3H6Y	→	R46C9H19	2,2E+12	7000
58	R4CH3	+	M2C2H4Z	→	R1C3H7	2,0E+11	7000
59	R4CH3	+	M8C5H10Z	→	R8C6H13	2,0E+11	7000
60	R4CH3	+	M8C5H10Z	→	R27C6H13	2,0E+11	7000
61	R4CH3	+	M9C4H8Y	→	R5C5H11	2,0E+11	7000
62	R4CH3	+	M9C4H8Y	→	R15C5H11	2,0E+11	7000
63	R4CH3	+	M10C3H6Y	→	R98C4H9	2,0E+11	7000
64	R4CH3	+	M10C3H6Y	→	R98C4H9	2,0E+11	7000
65	R2C2H5	+	M2C2H4Z	→	R3C4H9	2,0E+11	7000
66	R2C2H5	+	M8C5H10Z	→	R8C7H15	2,0E+11	7000
67	R2C2H5	+	M8C5H10Z	→	R8C7H15	2,0E+11	7000
68	R2C2H5	+	M9C4H8Y	→	R7C6H13	2,0E+11	7000
69	R2C2H5	+	M9C4H8Y	→	R27C6H13	2,0E+11	7000
70	R2C2H5	+	M10C3H6Y	→	R13C5H11	2,0E+11	7000
71	R2C2H5	+	M10C3H6Y	→	R14C5H11	2,0E+11	7000
72	R1C3H7	+	M2C2H4Z	→	R14C5H11	2,0E+11	7000
73	R1C3H7	+	M8C5H10Z	→	R26C8H17	2,0E+11	7000
74	R1C3H7	+	M8C5H10Z	→	R33C8H17	2,0E+11	7000
75	R1C3H7	+	M9C4H8Y	→	R8C7H15	2,0E+11	7000
76	R1C3H7	+	M9C4H8Y	→	R8C7H15	2,0E+11	7000
77	R1C3H7	+	M10C3H6Y	→	R8C7H15	2,0E+11	7000
78	R1C3H7	+	M10C3H6Y	→	R27C6H13	2,0E+11	7000
79	R3C4H9	+	M2C2H4Z	→	R7C6H13	2,0E+11	8000
80	R3C4H9	+	M8C5H10Z	→	R31C9H19	2,0E+11	8000
81	R3C4H9	+	M8C5H10Z	→	R32C9H19	2,0E+11	8000
82	R3C4H9	+	M9C4H8Y	→	R26C8H17	2,0E+11	8000
83	R3C4H9	+	M9C4H8Y	→	R33C8H17	2,0E+11	8000
84	R3C4H9	+	M10C3H6Y	→	R8C7H15	2,0E+11	8000
85	R3C4H9	+	M10C3H6Y	→	R8C7H15	2,0E+11	8000

Métathèses

86	M1C6H14	+	R98C4H9	→	M5C4H10	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
87	M1C6H14	+	R98C4H9	→	M5C4H10	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
88	M1C6H14	+	R98C4H9	→	M5C4H10	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
89	M1C6H14	+	R13C5H11	→	M7C5H12	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
90	M1C6H14	+	R13C5H11	→	M7C5H12	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
91	M1C6H14	+	R13C5H11	→	M7C5H12	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
92	M1C6H14	+	R14C5H11	→	M7C5H12	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
93	M1C6H14	+	R14C5H11	→	M7C5H12	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
94	M1C6H14	+	R14C5H11	→	M7C5H12	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
95	M1C6H14	+	R26C8H17	→	M11C8H18	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
96	M1C6H14	+	R26C8H17	→	M11C8H18	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
97	M1C6H14	+	R26C8H17	→	M11C8H18	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
98	M1C6H14	+	R29C10H21	→	M16C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
99	M1C6H14	+	R29C10H21	→	M16C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
100	M1C6H14	+	R29C10H21	→	M16C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
101	M1C6H14	+	R30C10H21	→	M17C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
102	M1C6H14	+	R30C10H21	→	M17C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
103	M1C6H14	+	R30C10H21	→	M17C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
104	M1C6H14	+	R31C9H19	→	M18C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
105	M1C6H14	+	R31C9H19	→	M18C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
106	M1C6H14	+	R31C9H19	→	M18C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
107	M1C6H14	+	R32C9H19	→	M19C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
108	M1C6H14	+	R32C9H19	→	M19C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	11200

109	M1C6H14	+	R32C9H19	→	M19C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
110	M1C6H14	+	R33C8H17	→	M20C8H18	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
111	M1C6H14	+	R33C8H17	→	M20C8H18	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
112	M1C6H14	+	R33C8H17	→	M20C8H18	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
113	M1C6H14	+	R34C11H23	→	M22C11H24	+	R6C6H13	2,0E+11	12200
114	M1C6H14	+	R34C11H23	→	M22C11H24	+	R7C6H13	2,0E+11	12200
115	M1C6H14	+	R34C11H23	→	M22C11H24	+	R8C6H13	3,0E+11	14500
116	M1C6H14	+	R36C10H21	→	M25C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
117	M1C6H14	+	R36C10H21	→	M25C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
118	M1C6H14	+	R36C10H21	→	M25C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
119	M1C6H14	+	R37C10H21	→	M26C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
120	M1C6H14	+	R37C10H21	→	M26C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
121	M1C6H14	+	R37C10H21	→	M26C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
122	M1C6H14	+	R38C9H19	→	M27C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
123	M1C6H14	+	R38C9H19	→	M27C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
124	M1C6H14	+	R38C9H19	→	M27C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
125	M1C6H14	+	R39C9H19	→	M28C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
126	M1C6H14	+	R39C9H19	→	M28C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
127	M1C6H14	+	R39C9H19	→	M28C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
128	M1C6H14	+	R40C8H17	→	M29C8H18	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
129	M1C6H14	+	R40C8H17	→	M29C8H18	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
130	M1C6H14	+	R40C8H17	→	M29C8H18	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
131	M1C6H14	+	R41C11H23	→	M31C11H24	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
132	M1C6H14	+	R41C11H23	→	M31C11H24	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
133	M1C6H14	+	R41C11H23	→	M31C11H24	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
134	M1C6H14	+	R43C10H21	→	M34C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
135	M1C6H14	+	R43C10H21	→	M34C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
136	M1C6H14	+	R43C10H21	→	M34C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
137	M1C6H14	+	R44C10H21	→	M35C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
138	M1C6H14	+	R44C10H21	→	M35C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
139	M1C6H14	+	R44C10H21	→	M35C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
140	M1C6H14	+	R45C9H19	→	M36C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
141	M1C6H14	+	R45C9H19	→	M36C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
142	M1C6H14	+	R45C9H19	→	M36C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
143	M1C6H14	+	R46C9H19	→	M37C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
144	M1C6H14	+	R46C9H19	→	M37C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
145	M1C6H14	+	R46C9H19	→	M37C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
146	M1C6H14	+	R47C8H17	→	M11C8H18	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
147	M1C6H14	+	R47C8H17	→	M11C8H18	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
148	M1C6H14	+	R47C8H17	→	M11C8H18	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
149	M1C6H14	+	R53C10H21	→	M16C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
150	M1C6H14	+	R53C10H21	→	M16C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
151	M1C6H14	+	R53C10H21	→	M16C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
152	M1C6H14	+	R54C10H21	→	M16C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
153	M1C6H14	+	R54C10H21	→	M16C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
154	M1C6H14	+	R54C10H21	→	M16C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
155	M1C6H14	+	R55C10H21	→	M17C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
156	M1C6H14	+	R55C10H21	→	M17C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
157	M1C6H14	+	R55C10H21	→	M17C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
158	M1C6H14	+	R56C10H21	→	M17C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
159	M1C6H14	+	R56C10H21	→	M17C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
160	M1C6H14	+	R56C10H21	→	M17C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
161	M1C6H14	+	R57C9H19	→	M18C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
162	M1C6H14	+	R57C9H19	→	M18C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	11200

163	M1C6H14	+	R57C9H19	→	M18C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
164	M1C6H14	+	R58C9H19	→	M19C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	11200
165	M1C6H14	+	R58C9H19	→	M19C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	11200
166	M1C6H14	+	R58C9H19	→	M19C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	13500
167	M1C6H14	+	R59C9H19	→	M19C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
168	M1C6H14	+	R59C9H19	→	M19C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
169	M1C6H14	+	R59C9H19	→	M19C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
170	M1C6H14	+	R60C8H17	→	M20C8H18	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
171	M1C6H14	+	R60C8H17	→	M20C8H18	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
172	M1C6H14	+	R60C8H17	→	M20C8H18	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
173	M1C6H14	+	R61C11H23	→	M22C11H24	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
174	M1C6H14	+	R61C11H23	→	M22C11H24	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
175	M1C6H14	+	R61C11H23	→	M22C11H24	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
176	M1C6H14	+	R64C10H21	→	M26C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
177	M1C6H14	+	R64C10H21	→	M26C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
178	M1C6H14	+	R64C10H21	→	M26C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
179	M1C6H14	+	R65C9H19	→	M27C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
180	M1C6H14	+	R65C9H19	→	M27C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
181	M1C6H14	+	R65C9H19	→	M27C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
182	M1C6H14	+	R66C9H19	→	M28C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
183	M1C6H14	+	R66C9H19	→	M28C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
184	M1C6H14	+	R66C9H19	→	M28C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
185	M1C6H14	+	R67C8H17	→	M29C8H18	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
186	M1C6H14	+	R67C8H17	→	M29C8H18	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
187	M1C6H14	+	R67C8H17	→	M29C8H18	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
188	M1C6H14	+	R70C10H21	→	M34C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
189	M1C6H14	+	R70C10H21	→	M34C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
190	M1C6H14	+	R70C10H21	→	M34C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
191	M1C6H14	+	R71C10H21	→	M35C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
192	M1C6H14	+	R71C10H21	→	M35C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
193	M1C6H14	+	R71C10H21	→	M35C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
194	M1C6H14	+	R72C9H19	→	M36C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
195	M1C6H14	+	R72C9H19	→	M36C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
196	M1C6H14	+	R72C9H19	→	M36C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
197	M1C6H14	+	R73C9H19	→	M37C9H20	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
198	M1C6H14	+	R73C9H19	→	M37C9H20	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
199	M1C6H14	+	R73C9H19	→	M37C9H20	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
200	M1C6H14	+	R80C8H17	→	M20C8H18	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
201	M1C6H14	+	R80C8H17	→	M20C8H18	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
202	M1C6H14	+	R80C8H17	→	M20C8H18	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
203	M1C6H14	+	R81C10H21	→	M17C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
204	M1C6H14	+	R81C10H21	→	M17C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
205	M1C6H14	+	R81C10H21	→	M17C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
206	M1C6H14	+	R91C10H21	→	M26C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
207	M1C6H14	+	R91C10H21	→	M26C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
208	M1C6H14	+	R91C10H21	→	M26C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
209	M1C6H14	+	R97C10H21	→	M35C10H22	+	R6C6H13	4,0E+11	12200
210	M1C6H14	+	R97C10H21	→	M35C10H22	+	R7C6H13	4,0E+11	12200
211	M1C6H14	+	R97C10H21	→	M35C10H22	+	R8C6H13	6,0E+11	14500
212	M1C6H14	+	R98C4H9	→	M83C4H10	+	R6C6H13	4,0E+11	9600
213	M1C6H14	+	R98C4H9	→	M83C4H10	+	R7C6H13	4,0E+11	9600
214	M1C6H14	+	R98C4H9	→	M83C4H10	+	R8C6H13	6,0E+11	8200

Annexe 2.4

Mécanisme radicalaire réduit de la pyrolyse du tétradécane

Ce mécanisme radicalaire réduit modélise la pyrolyse du tétradécane. Il comporte 2624 processus. Le mécanisme présenté ci-dessous n'est qu'une forme résumée du mécanisme complet existant sur disquette.

Remarque : les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre de processus de chaque type.

<u>Unités :</u>		[A] = mol,cm ³ ,s		[E] = cal/mol		k = A * exp(-E / RT)			
						A	E		
<i>Amorçages bimoléculaires (168)</i>									
1	nC14	+	C2H4.A	→	C2H5	+	mu14	7.00E+13	64000
2	nC14	+	C3H6.A	→	mu3	+	mu14	7.00E+13	64000
3	nC14	+	C4H8.A	→	mu4	+	mu14	7.00E+13	64000
4	nC14	+	C5H10.A	→	mu5	+	mu14	7.00E+13	64000
...	...								
108	nC6	+	C4H8.A	→	mu4	+	mu6	7.00E+13	64000
109	nC6	+	C5H10.A	→	mu5	+	mu6	7.00E+13	64000
110	nC6	+	C6H12.A	→	mu6	+	mu6	7.00E+13	64000
...	...								
<i>Amorçage des alcènes (11)</i>									
169	C14H28.A			→	C3H5.allyl	+	mu11	1.00E+16	70000
170	C13H26.A			→	C3H5.allyl	+	mu10	1.00E+16	70000
171	C12H24.A			→	C3H5.allyl	+	mu9	1.00E+16	70000
...	...								
<i>Initiation (1)</i>									
180	nC3			→	Radicaux	+	Radicaux	3.00E+17	86797
<i>Décompositions par β-scission (76)</i>									
181	mu3			→	CH3	+	C2H4.A	1.00E+13	31000
...	...								
<i>Initiation (1)</i>									
257	nC14			→	Radicaux	+	Radicaux	4.00E+18	85340
<i>Décompositions par β-scission (185)</i>									
258	mu14			→	mu5	+	C9H18.A	2.90E+12	28700
259	mu14			→	mu6	+	C8H16.A	2.90E+12	28700
260	mu14			→	mu4	+	C10H20.A	2.90E+12	28700
261	mu14			→	mu7	+	C7H14.A	2.90E+12	28700

262	mu14		→	mu3	+	C11H22.A	2.90E+12	28700
263	mu14		→	mu8	+	C6H12.A	2.90E+12	28700
264	mu14		→	C2H5	+	C12H24.A	2.90E+12	28700
265	mu14		→	mu9	+	C5H10.A	2.90E+12	28700
266	mu14		→	CH3	+	C13H26.A	2.90E+12	31000
267	mu14		→	mu10	+	C4H8.A	2.90E+12	28700
268	mu14		→	mu11	+	C3H6.A	2.90E+12	28700
269	mu14		→	mu12	+	C2H4.A	2.90E+12	28700
...	...							

Métathèses (837)

443	nC14	+ Radicaux	→	mu14	+	Alcane	1.40E+12	11200
...	...							
897	nC14	+ CH3	→	mu14	+	CH4	1.40E+12	9600
898	nC14	+ C2H5	→	mu14	+	nC2	1.40E+12	13500
899	nC14	+ mu3	→	mu14	+	nC3	1.40E+12	12200
900	nC14	+ mu4	→	mu14	+	nC4	1.40E+12	12200
901	nC14	+ mu5	→	mu14	+	nC5	1.40E+12	12200
902	nC14	+ mu6	→	mu14	+	nC6	1.40E+12	12200
...	...							

Terminaisons (263)

1280	mu14	+ mu14	→	Produit			1.70E+12	0
...	...							

Additions (671)

1543	CH3	+ C2H4.A	→	mu3			2.00E+11	7000
1544	CH3	+ C3H6.A	→	mu4			2.00E+11	7000
1545	CH3	+ C4H8.A	→	mu5			2.00E+11	7000
...	...							
1941	mu14	+ C2H4.A	→	C16H33.R			2.70E+10	7000
1942	mu14	+ C3H6.A	→	C17H35.R			5.38E+10	7000
1943	mu14	+ C4H8.A	→	C18H37.R			5.38E+10	7000
...	...							

Métathèses du mécanisme secondaire (210)

2214	nC14	+ C4H9.R	→	mu14	+	C4H10.iso	1.40E+12	12200
2215	nC14	+ C8H17.R	→	mu14	+	C8H18.iso	1.40E+12	12200
2216	nC14	+ C9H19.R	→	mu14	+	C9H20.iso	1.40E+12	12200
...	...							

Réactions rétroènes (10)

2424	C14H28.A		→	C3H6.A	+	C11H22.A	1.60E+12	54000
2425	C13H26.A		→	C3H6.A	+	C10H20.A	1.60E+12	54000
2426	C12H24.A		→	C3H6.A	+	C9H18.A	1.60E+12	54000
2427	C11H22.A		→	C3H6.A	+	C8H16.A	1.60E+12	54000
2428	C10H20.A		→	C3H6.A	+	C7H14.A	1.60E+12	54000
2429	C9H18.A		→	C3H6.A	+	C6H12.A	1.60E+12	54000
2430	C8H16.A		→	C3H6.A	+	C5H10.A	1.60E+12	54000
2431	C7H14.A		→	C3H6.A	+	C4H8.A	1.60E+12	54000
2432	C6H12.A		→	C3H6.A	+	C3H6.A	1.60E+12	54000
2433	C5H10.A		→	C3H6.A	+	C2H4.A	1.60E+12	54000

Métathèses $\mu\pm$ alcènes (22)

2434	C13H26.A	+ mu14	→	C13H25.allyl	+	nC14	1.00E+11	10000
2435	C12H24.A	+ mu14	→	C12H23.allyl	+	nC14	1.00E+11	10000

2436	C11H22.A	+	mu14	→	C11H21.allyl	+	nC14	1.00E+11	10000
...	...								
<i>Décompositions C-C ou C-H sur allyles donnant des diènes (19)</i>									
2456	C5H9.allyl			→	C4.diene	+	CH3	3.90E+13	35000
2457	C6H11.allyl			→	C4.diene	+	C2H5	3.90E+13	35000
...	...								
2465	C4H7.allyl			→	C4.diene	+	H	1.20E+14	48000
2466	C5H9.allyl			→	C4.diene	+	H	1.20E+14	48000
...	...								
<i>Additions allyle + alcènes suivies d'additions intramoléculaires (24)</i>									
2475	C3H5.allyl	+	C2H4.A	→	C5H9.alk			1.00E+11	10000
2476	C5H9.alk			→	C5.rad.cyc			1.40E+11	16000
2477	C3H5.allyl	+	C4H8.A	→	C7H13.alk			1.00E+11	10000
2478	C7H13.alk			→	C5.rad.cyc			1.40E+11	16000
...	...								
<i>Métathèse formant des cyclopentanes (1)</i>									
2499	nC14	+	C5.rad.cyc	→	mu14	+	C5.cyc	1.40E+12	13000
<i>Décompositions C-H ou C-C sur les cyclopentyles (10)</i>									
2500	C5.rad.cyc			→	C5.cyc.alce	+	H	1.60E+14	39000
2501	C5.cyc.alce	+	H	→	C5.rad.cyc			1.00E+13	1500
2502	C5.rad.cyc			→	alkenyl			2.00E+13	28700
2503	alkenyl	+	nC14	→	alcene	+	mu14	1.40E+12	12200
...	...								
<i>Terminaisons allyles et radicaux (77)</i>									
2510	C3H5.allyl	+	C3H5.allyl	→	Produit.1			1.00E+13	0
2511	C4H7.allyl	+	C4H7.allyl	→	Produit.2			1.00E+13	0
...	...								
2521	C3H5.allyl	+	mu14	→	Produit.4			3.80E+12	0
2522	C4H7.allyl	+	mu14	→	Produit.5			3.80E+12	0
...	...								
2532	C3H5.allyl	+	C4H7.allyl	→	Produit.7			1.00E+13	0
2533	C3H5.allyl	+	C5H9.allyl	→	Produit.8			1.00E+13	0
...	...								
<i>Réactions de Diels-Alder (8)</i>									
2587	C4.diene	+	C2H4.A	→	C6.cyc.alce			3.00E+10	27500
2588	C4.diene	+	C3H6.A	→	C6.cyc.alce			3.00E+10	27500
2589	C4.diene	+	C4H8.A	→	C6.cyc.alce			3.00E+10	27500
...	...								
<i>Amorçages des alcènes (coupure C-H) (12)</i>									
2595	C3H6.A			→	H	+	C3H5.allyl	1.00E+14	80000
2596	C4H8.A			→	H	+	C4H7.allyl	1.00E+14	80000
2597	C5H10.A			→	H	+	C5H9.allyl	1.00E+14	80000
...	...								
<i>Formation des aromatiques (18)</i>									
2607	C6.cyc.alce			→	C6.rad.cyc	+	H	1.00E+15	73000
2608	C6.rad.cyc			→	C6.cyc.alce.1	+	H	3.20E+13	38000
2609	C6.cyc.alce.1			→	C6.rad.cyc.1	+	H	1.00E+15	73000
2610	C6.rad.cyc.1			→	C6.cyc.aro	+	H	3.20E+13	25000

2611	C6.cyc.alce	+	mu14	→	nC14	+	C6.rad.cyc	2.00E+11	10000
2612	C6.cyc.alce	+	H	→	H2	+	C6.rad.cyc	2.00E+11	3900
2613	C6.cyc.alce.1	+	mu14	→	nC14	+	C6.rad.cyc.1	2.00E+11	9000
2614	C6.cyc.alce.1	+	H	→	H2	+	C6.rad.cyc.1	2.00E+11	2900
2615	cyclohexane.rad	+	nC14	→	mu14	+	cyclohexane	1.40E+12	12000
2616	C6.cyc.alce	+	nC14	→	cyclohexane.rad	+	mu14	2.24E+13	67000
2617	C6.cyc.alce	+	CH3	→	cyclohexane.rad			1.00E+11	9100
2618	C6.cyc.alce	+	C2H5	→	cyclohexane.rad			1.00E+11	9100
2619	C6.cyc.alce	+	mu3	→	cyclohexane.rad			1.00E+11	9100
2620	C6.cyc.alce	+	mu4	→	cyclohexane.rad			1.00E+11	9100
2621	C6.cyc.alce	+	mu5	→	cyclohexane.rad			1.00E+11	9100
2622	C6.cyc.alce	+	mu6	→	cyclohexane.rad			1.00E+11	9100
2623	C6.cyc.alce	+	mu7	→	cyclohexane.rad			1.00E+11	9100
2624	C6.cyc.alce	+	mu8	→	cyclohexane.rad			1.00E+11	9100

Annexe 3.1

Analyse des vitesses dans le cas de la pyrolyse de l'hexane

Deux simulations ont été effectuées à partir du mécanisme de pyrolyse de l'hexane donné en Annexe 2.3. Les conditions opératoires pour ces simulations sont les suivantes :

Température : 357°C

Pression : 210 bar

Temps de séjour :

le premier temps correspond à une conversion en hexane de 8%

le deuxième temps correspond à une conversion en hexane de 20%

A l'aide de CHEMKIN II, il est possible de calculer, pour chaque espèce, la valeur de la vitesse des processus qui forment ou qui consomment cette espèce (valeurs absolues ou relatives).

Premier cas : conversion en hexane de 8%

<i>R6C6H13 = 3-C₆H₁₃</i>	NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
24. R6C6H13 <=> R8C6H13	-0.053	(-6.06E-12)
25. M1C6H14 + R6C6H13 => M1C6H14 + R7C6H13	-0.787	(-9.08E-11)
26. M1C6H14 + R6C6H13 => M1C6H14 + R8C6H13	-0.157	(-1.81E-11)
27. M1C6H14 + R7C6H13 => M1C6H14 + R6C6H13	0.605	(6.98E-11)
29. M1C6H14 + R8C6H13 => M1C6H14 + R6C6H13	0.392	(4.52E-11)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) = 1.15E-10		
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) = 1.15E-10		

<i>R7C6H13 = 2-C₆H₁₃</i>	NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
23. R7C6H13 <=> R8C6H13	-0.380	(-5.16E-11)
25. M1C6H14 + R6C6H13 => M1C6H14 + R7C6H13	0.666	(9.08E-11)
27. M1C6H14 + R7C6H13 => M1C6H14 + R6C6H13	-0.515	(-6.98E-11)
28. M1C6H14 + R7C6H13 => M1C6H14 + R8C6H13	-0.102	(-1.39E-11)
30. M1C6H14 + R8C6H13 => M1C6H14 + R7C6H13	0.331	(4.52E-11)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) = 1.36E-10		
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) = 1.36E-10		

<i>R8C6H13 = 1-C₆H₁₃</i>	NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
24. R6C6H13 <=> R8C6H13	0.068	(6.06E-12)
23. R7C6H13 <=> R8C6H13	0.575	(5.16E-11)
26. M1C6H14 + R6C6H13 => M1C6H14 + R8C6H13	0.201	(1.81E-11)
28. M1C6H14 + R7C6H13 => C6H1 4+ R8C6H13	0.155	(1.39E-11)
29. M1C6H14 + R8C6H13 => M1C6H14 + R6C6H13	-0.499	(-4.52E-11)
30. M1C6H14 + R8C6H13 => M1C6H14 + R7C6H13	-0.499	(-4.52E-11)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) = 8.97E-11		
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) = 9.05E-11		

C_3H_7	NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
21. R7C6H13 \Rightarrow R1C3H7 + M10C3H6Y	1.000	(1.66E-13)
4. M1C6H14 + R1C3H7 \Rightarrow M3C3H8 + R6C6H13	-0.455	(-7.65E-14)
5. M1C6H14 + R1C3H7 \Rightarrow M3C3H8 + R7C6H13	-0.455	(-7.65E-14)
6. M1C6H14 + R1C3H7 \Rightarrow M3C3H8 + R8C6H13	-0.090	(-1.52E-14)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) = 1.66E-13		
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) = 1.68E-13		

C_2H_5	NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
20. R6C6H13 \Rightarrow R2C2H5+M9C4H8Y	1.000	(2.16E-13)
7. M1C6H14 + R2C2H5 \Rightarrow M4C2H6+R6C6H13	-0.461	(-1.01E-13)
8. M1C6H14 + R2C2H5 \Rightarrow M4C2H6+R7C6H13	-0.461	(-1.01E-13)
9. M1C6H14 + R2C2H5 \Rightarrow M4C2H6+R8C6H13	-0.077	(-1.69E-14)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) = 2.16E-13		
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) = 2.19E-13		

C_4H_9	NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
22. R8C6H13 \Rightarrow R3C4H9 + M2C2H4Z	1.000	(4.47E-14)
10. M1C6H14 + R3C4H9 \Rightarrow M5C4H10 + R6C6H13	-0.455	(-2.06E-14)
11. M1C6H14 + R3C4H9 \Rightarrow M5C4H10 + R7C6H13	-0.455	(-2.06E-14)
12. M1C6H14 + R3C4H9 \Rightarrow M5C4H10 + R8C6H13	-0.090	(-4.09E-15)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) = 4.47E-14		
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) = 4.53E-14		

CH_3	NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
19. R6C6H13 \Rightarrow R4CH3 + M8C5H10Z	0.999	(2.86E-14)
13. M1C6H14 + R4CH3 \Rightarrow M6CH4 + R6C6H13	-0.392	(-1.14E-14)
14. M1C6H14 + R4CH3 \Rightarrow M6CH4 + R7C6H13	-0.392	(-1.14E-14)
15. M1C6H14 + R4CH3 \Rightarrow M6CH4 + R8C6H13	-0.217	(-6.29E-15)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) = 2.87E-14		
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) = 2.90E-14		

Les processus d'isomérisation (processus 23 à 30) ont une vitesse moyenne d'environ $1.0E-10 \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$, alors que ceux de propagation (métathèse ou décomposition) sont nettement plus lents : vitesse moyenne d'environ $1.0E-13 \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

A 357°C, 210 bar et 8% de conversion en hexane, les isomérisations sont ainsi environ 1000 fois plus rapides que les propagations.

Deuxième cas : conversion en hexane de 20%

$R6C6H13 = 3-C_6H_{13}$	NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
24. R6C6H13 \Leftrightarrow R8C6H13	-0.061	(-5.21E-12)
25. M1C6H14 + R6C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R7C6H13	-0.779	(-6.64E-11)
26. M1C6H14 + R6C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R8C6H13	-0.155	(-1.32E-11)
27. M1C6H14 + R7C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R6C6H13	0.593	(5.06E-11)
29. M1C6H14 + R8C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R6C6H13	0.403	(3.44E-11)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) = 8.53E-11		
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) = 8.52E-11		

$R7C6H13 = 2-C_6H_{13}$	NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
23. R7C6H13 \Leftrightarrow R8C6H13	-0.394	(-3.97E-11)
25. M1C6H14 + R6C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R7C6H13	0.656	(6.64E-11)
27. M1C6H14 + R7C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R6C6H13	-0.503	(-5.06E-11)
28. M1C6H14 + R7C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R8C6H13	-0.100	(-1.01E-11)
30. M1C6H14 + R8C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R7C6H13	0.340	(3.44E-11)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) = 1.01E-10		
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) = 1.01E-10		

$R8C6H13 = 1 - C_6H_{13}$		NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
24.	$R6C6H13 \rightleftharpoons R8C6H13$	0.076	(5.21E-12)
23.	$R7C6H13 \rightleftharpoons R8C6H13$	0.582	(3.97E-11)
26.	$M1C6H14 + R6C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R8C6H13$	0.194	(1.32E-11)
28.	$M1C6H14 + R7C6H13 \Rightarrow C6H14 + R8C6H13$	0.147	(1.01E-11)
29.	$M1C6H14 + R8C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R6C6H13$	-0.499	(-3.44E-11)
30.	$M1C6H14 + R8C6H13 \Rightarrow M1C6H14 + R7C6H13$	-0.499	(-3.44E-11)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) =		6.82E-11	
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) =		6.88E-11	
C_3H_7		NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
21.	$R7C6H13 \Rightarrow R1C3H7 + M10C3H6Y$	1.000	(1.49E-13)
4.	$M1C6H14 + R1C3H7 \Rightarrow M3C3H8 + R6C6H13$	-0.455	(-6.89E-14)
5.	$M1C6H14 + R1C3H7 \Rightarrow M3C3H8 + R7C6H13$	-0.455	(-6.89E-14)
6.	$M1C6H14 + R1C3H7 \Rightarrow M3C3H8 + R8C6H13$	-0.090	(-1.37E-14)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) =		1.49E-13	
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) =		1.51E-13	
C_2H_5		NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
20.	$R6C6H13 \Rightarrow R2C2H5 + M9C4H8Y$	0.999	(1.96E-13)
7.	$M1C6H14 + R2C2H5 \Rightarrow M4C2H6 + R6C6H13$	-0.461	(-9.18E-14)
8.	$M1C6H14 + R2C2H5 \Rightarrow M4C2H6 + R7C6H13$	-0.461	(-9.18E-14)
9.	$M1C6H14 + R2C2H5 \Rightarrow M4C2H6 + R8C6H13$	-0.077	(-1.53E-14)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) =		1.96E-13	
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) =		1.99E-13	
C_4H_9		NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
22.	$R8C6H13 \Rightarrow R3C4H9 + M2C2H4Z$	1.000	(4.22E-14)
10.	$M1C6H14 + R3C4H9 \Rightarrow M5C4H10 + R6C6H13$	-0.455	(-1.94E-14)
11.	$M1C6H14 + R3C4H9 \Rightarrow M5C4H10 + R7C6H13$	-0.455	(-1.94E-14)
12.	$M1C6H14 + R3C4H9 \Rightarrow M5C4H10 + R8C6H13$	-0.090	(-3.87E-15)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) =		4.22E-14	
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) =		4.28E-14	
CH_3		NORMALIZED (MOLES/CC-SEC)	
19.	$R6C6H13 \Rightarrow R4CH3 + M8C5H10Z$	0.999	(2.60E-14)
13.	$M1C6H14 + R4CH3 \Rightarrow M6CH4 + R6C6H13$	-0.392	(-1.03E-14)
14.	$M1C6H14 + R4CH3 \Rightarrow M6CH4 + R7C6H13$	-0.392	(-1.03E-14)
15.	$M1C6H14 + R4CH3 \Rightarrow M6CH4 + R8C6H13$	-0.217	(-5.72E-15)
NET RATE-OF-PRODUCTION (MOLES/CC-SEC) =		2.61E-14	
NET RATE-OF-CONSUMPTION (MOLES/CC-SEC) =		2.64E-14	

Les processus d'isomérisation (processus 23 à 30) ont une vitesse moyenne d'environ $8.5E-11 \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$, alors que ceux de propagation (métathèse ou décomposition) sont nettement plus lents : vitesse moyenne d'environ $1.0E-13 \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$.

A 357°C, 210 bar et 20% de conversion en hexane, les isomérisations sont ainsi environ 850 fois plus rapides que les propagations.

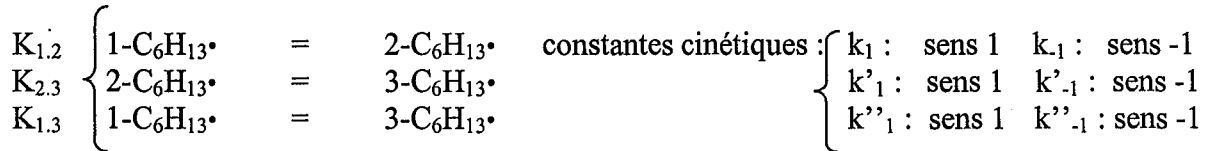
On constate que, quelle que soit la conversion en hexane, la vitesse des isomérisations est toujours plus grande que celles des propagations. Les isomérisations imposent donc la distribution en radicaux μ .

Annexe 3.2

Calcul de la distribution en radicaux $\mu\cdot$ issus de l'hexane

Distribution interne des radicaux $\mu\cdot$ que donnerait la thermodynamique

Considérons les trois isomérisations suivantes :



sens 1 : sens direct, de gauche à droite

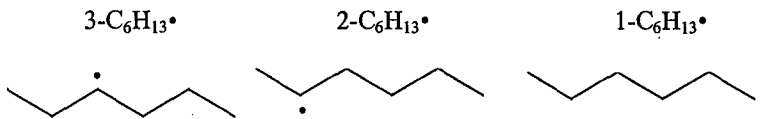
sens -1 : sens inverse, de droite à gauche

Soit $K_{1,2}$, $K_{2,3}$ et $K_{1,3}$ les constantes d'équilibre des processus ci-dessus.

A l'aide du logiciel KINGAS on peut calculer à la fois les valeurs de $K_{1,2}$, $K_{2,3}$ et $K_{1,3}$, ainsi que les valeurs des constantes cinétiques de chaque processus.

A 357°C, nous obtenons les valeurs suivantes :

(Unités : mol, cm³, s)



$$K_{1,2} = \frac{[2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]_{\text{éq}}}{[1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]_{\text{éq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = 2,65 \quad k_1 = 0,427 \cdot 10^7 \quad k_{-1} = 0,161 \cdot 10^7 \quad (\text{éq. A3.2.1})$$

$$K_{2,3} = \frac{[3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]_{\text{éq}}}{[2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]_{\text{éq}}} = \frac{k'_{-1}}{k'_{-1}} = 0,96 \quad k'_{-1} = 0,308 \quad k'_{-1} = 0,320 \quad (\text{éq. A3.2.2})$$

$$K_{1,3} = \frac{[3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]_{\text{éq}}}{[1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]_{\text{éq}}} = \frac{k''_{-1}}{k''_{-1}} = 2,54 \quad k''_{-1} = 0,361 \cdot 10^6 \quad k''_{-1} = 0,142 \cdot 10^6 \quad (\text{éq. A3.2.3})$$

Appelons $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot$ la somme de tous les radicaux isomères en $\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot$:

$$[\text{C}_6\text{H}_{13}\cdot] = [1\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] + [2\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot] + [3\text{-C}_6\text{H}_{13}\cdot]$$

D'après les équations (A3.2.1) et (A3.2.3) on a :

$$[C_6H_{13}\cdot] = [1-C_6H_{13}\cdot] + 2,65 \cdot [1-C_6H_{13}\cdot] + 2,54 \cdot [1-C_6H_{13}\cdot]$$

$$[C_6H_{13}\cdot] = 6,19 \cdot [1-C_6H_{13}\cdot]$$

Le pourcentage en $1-C_6H_{13}\cdot$ est ainsi :

$$[1-C_6H_{13}\cdot \text{ \%}] = \frac{[1-C_6H_{13}\cdot]}{[C_6H_{13}\cdot]} = 16,2\%$$

On en déduit la distribution des radicaux $\mu\cdot$ issus de l'hexane :

$$[1-C_6H_{13}\cdot \text{ \%}] = 16,2\% \quad [2-C_6H_{13}\cdot \text{ \%}] = 42,8\% \quad [3-C_6H_{13}\cdot \text{ \%}] = 41,0\%$$

Distribution interne des radicaux $\mu\cdot$ donnée par la simulation

Une simulation sur le mécanisme complet donne les fractions molaires en radicaux $\mu\cdot$, dont on déduit la distribution.

Exemple d'un fichier résultat :

t(jours)= 70 P(atm)= 2.1000E+02 T(K)= 6.3000E+02 Conversion = 13%

M1C6H14 = 8.71E-01

M6CH4 = 1.57E-03 R2C2H5 = 7.83E-15 R8C6H13 = 1.17E-12

M4C2H6 = 2.25E-02 R3C4H9 = 1.03E-15 R7C6H13 = 3.35E-12

M3C3H8 = 3.77E-02 R1C3H7 = 1.52E-14 R6C6H13 = 4.05E-12

M5C4H10 = 2.54E-03 R4CH3 = 1.45E-16

M7C5H12 = 5.71E-07 R5C5H11 = 1.49E-19

M11C8H18 = 8.26E-09

M27C9H20 = 1.38E-08

M16C10H22 = 8.71E-10

M22C11H24 = 2.54E-13

[1-C₆H₁₃· %] = 13,65 %

M45C12H26 = 2.46E-06

[2-C₆H₁₃· %] = 39,10 %

M2C2H4Z = 2.60E-03

[3-C₆H₁₃· %] = 47,25 %

M10C3H6Y = 3.77E-02

M9C4H8Y = 2.25E-02

M8C5H10Z = 1.54E-03

Distribution interne des radicaux $\mu\cdot$ imposée par la cinétique des isomérisations

On écrit un fichier compatible CHEMKIN II dans lequel seuls les processus d'isomérisation sont présents. Une simulation sur ce «mécanisme», en partant d'une composition équimolaire en radicaux $\mu\cdot$, donne la distribution interne des radicaux $\mu\cdot$.

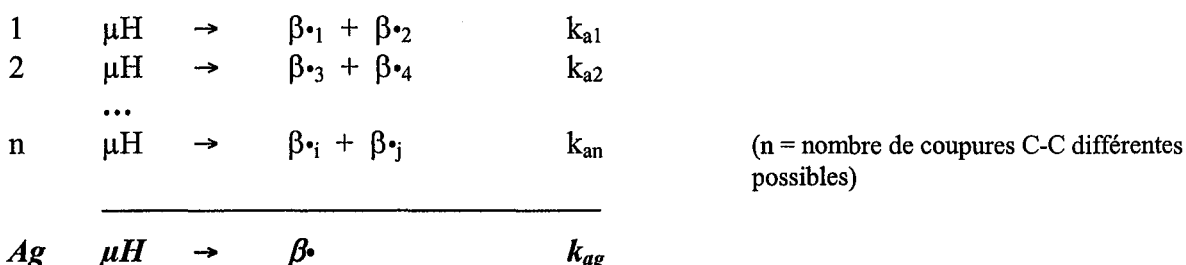
Ce moyen très simple permet de faire rapidement une étude cinétique des processus d'isomérisation.

Annexe 3.3

Calcul du flux total des amorçages et des terminaisons

Calcul du flux total des amorçages

Un alcane μH réagit par homolyse de liaisons C-C pour donner des radicaux $\beta\cdot$ selon les réactions suivantes :



Le processus Ag représente la réaction d'amorçage globale équivalente aux réactions (1) à (n) avec :

$$\beta\cdot = \sum_{t=1}^{\text{nombre de radicaux } \beta} \beta_{\cdot t}$$

Pour que (Ag) soit équivalent aux processus (1) à (n) il faut que :

$$k_{ag} \cdot [\mu\text{H}] = k_{a1} \cdot [\mu\text{H}] + k_{a2} \cdot [\mu\text{H}] + \dots + k_{an} \cdot [\mu\text{H}] + \dots$$

Pour un alcane quelconque μH , on a ainsi :

Flux global des amorçages : $r_{ag} = k_{ag} \cdot [\mu\text{H}]$ (éq. A3.3.1)

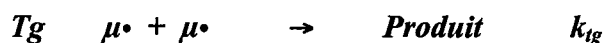
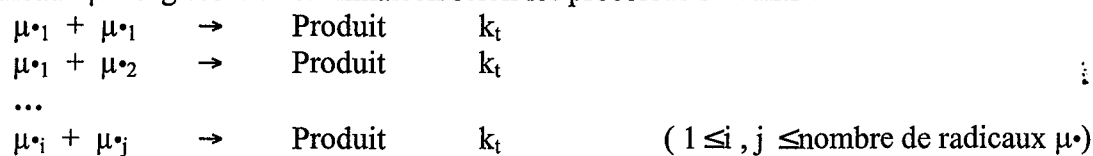
Constante cinétique globale des amorçages : $k_{ag} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de coupures C-C différentes}} k_{ai}$ (éq. A3.3.2)

Calcul du flux total des terminaisons

Considérons les radicaux $\mu_{\cdot i}$ ($1 \leq i \leq \text{nombre de radicaux } \mu$) issus d'un alcane quelconque μH , et appelons $\mu\cdot$ la concentration totale en radicaux $\mu_{\cdot i}$:

$$[\mu\cdot] = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} [\mu_{\cdot i}]$$

Les radicaux μ^\bullet réagissent en terminaison selon les processus suivants :



Pour que le processus global (Tg) ci-dessus soit équivalent aux autres, il faut que :

$$k_{tg} \cdot [\mu^\bullet] \cdot [\mu^\bullet] = k_t \cdot [\mu_{\bullet 1}] \cdot [\mu_{\bullet 1}] + k_t \cdot [\mu_{\bullet 1}] \cdot [\mu_{\bullet 2}] + \dots + k_t \cdot [\mu_{\bullet i}] \cdot [\mu_{\bullet j}] + \dots$$

la distribution des radicaux $\mu_{\bullet i}$ est définie par :

$$[\mu_{\bullet i} \%] = \frac{[\mu_{\bullet i}]}{[\mu^\bullet]}$$

$$\begin{aligned} \text{d'où :} \quad k_{tg} \cdot [\mu^\bullet] \cdot [\mu^\bullet] &= k_t \cdot [\mu_{\bullet 1} \%] \cdot [\mu_{\bullet 1} \%] \cdot [\mu^\bullet]^2 + \dots + k_t \cdot [\mu_{\bullet i} \%] \cdot [\mu_{\bullet j} \%] \cdot [\mu^\bullet]^2 + \dots \\ k_{tg} \cdot [\mu^\bullet] \cdot [\mu^\bullet] &= k_t \cdot ([\mu_{\bullet 1} \%] \cdot [\mu_{\bullet 1} \%] + \dots + [\mu_{\bullet i} \%] \cdot [\mu_{\bullet j} \%] + \dots) \cdot [\mu^\bullet]^2 \end{aligned}$$

On a ainsi, pour un alcane quelconque :

$$\text{Flux global des terminaisons :} \quad r_t = k_{tg} \cdot [\mu^\bullet]^2 \quad (\text{éq. A3.3.3})$$

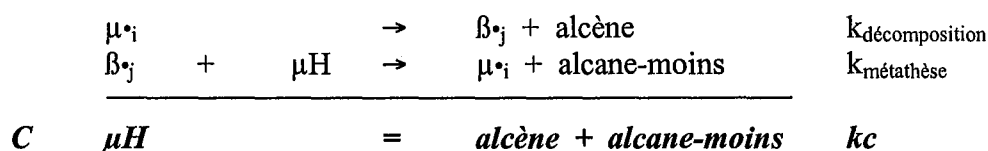
$$\text{Constante de terminaison globale :} \quad k_{tg} = k_t \cdot \sum_{1 \leq i, j \leq \text{nombre de radicaux } \mu} [\mu_{\bullet i} \%] \cdot [\mu_{\bullet j} \%] \quad (\text{éq. A3.3.4})$$

Annexe 3.4

Réduction de type I : le modèle stœchiométrique

Ecriture des réactions de craquage

Considérons une boucle de propagation du mécanisme primaire où un radical μ_i se décompose pour donner un alcène et un radical β_j :



μ_i et β_j sont deux radicaux quelconques de l'ensemble des radicaux du milieu réactionnel. En sommant le processus de décomposition et de métathèse on obtient une réaction moléculaire (C).

L'Approximation de l'Etat Quasi Stationnaire permet décrire :

Vitesse globale d'amorçage = Vitesse globale de terminaison

$$k_{ag} \cdot [\mu H] = k_{tg} \cdot [\mu \cdot]^2 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} [\mu \cdot] = \sqrt{\frac{k_{ag}}{k_{tg}}} \cdot [\mu H]^{1/2} \\ [\mu \cdot] = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} [\mu \cdot_i] \end{cases}$$

- k_{ag} et k_{tg} sont définis dans l'Annexe (3.3)

L'étape limitante contrôlant la cinétique globale de consommation de μH est le processus de décomposition donc :

Vitesse de craquage : $r_c = k_{\text{décomposition}} \cdot [\mu \cdot_i]$ or $[\mu \cdot_i \text{ \%}] = \frac{[\mu \cdot_i]}{[\mu \cdot]}$ donc :

avec

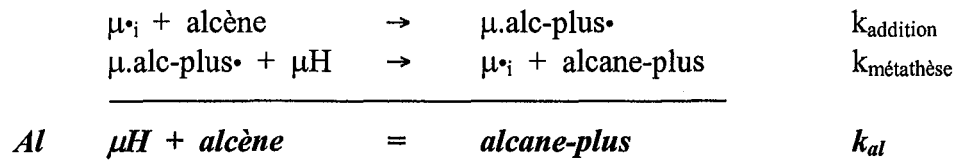
$$r_c = k_c \cdot [\mu H]^{1/2}$$

$$k_c = [\mu \cdot_i \text{ \%}] \cdot k_{\text{décomposition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{ag}}{k_{tg}}}$$

L'ordre fractionnaire, par rapport à l'alcane μH est égal à $\frac{1}{2}$.

Ecriture des réactions d'alkylation

En s'intéressant à une boucle de propagation du mécanisme secondaire partiel, on obtient une réaction moléculaire :



L'étape limitante est l'étape d'addition. La vitesse d'alkylation est donc égale à celle-ci :

$$r_{\text{al}} = k_{\text{addition}} \cdot [\mu\cdot_i] \cdot [\text{alcène}] \quad \text{or} \quad [\mu\cdot_i \%] = \frac{[\mu\cdot_i]}{[\mu\cdot]} \quad \text{donc :}$$

$$\begin{array}{l}
 r_{\text{al}} = k_{\text{al}} \cdot [\mu\text{H}]^{1/2} \cdot [\text{alcène}] \\
 k_{\text{al}} = [\mu\cdot_i \%] \cdot k_{\text{addition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{ag}}}{k_{\text{tg}}}}
 \end{array}$$

avec

On obtient un ordre $\frac{1}{2}$ par rapport à l'alcane et 1 par rapport à l'alcène.

Annexe 3.5

Réduction de type II : le « lumping » d'espèces

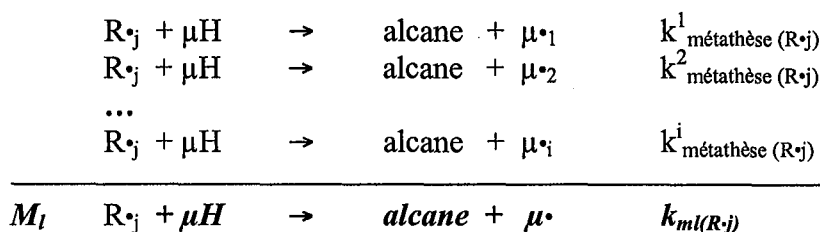
Quand on regroupe les radicaux $\mu\cdot$ ensemble, seuls les processus de métathèse, de décomposition, d'addition et de terminaison vont être réduits. La difficulté réside dans le calcul de la nouvelle constante cinétique correspondante.

On appelle $\mu\cdot$, l'ensemble de tous les radicaux $\mu_i\cdot$ issus de l'alcane de départ μH .

$$[\mu\cdot] = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} [\mu_i\cdot]$$

Processus de métathèse

Un radical alkyle $R_j\cdot$ ($1 \leq j \leq \text{nombre de radicaux}$, radicaux pouvant être des radicaux $\beta\cdot$, $\mu\cdot\text{alc-plus}\cdot$ ou $\beta\cdot\text{alc}\cdot$), va pouvoir réagir par métathèse avec un alcane μH pour donner des radicaux $\mu_i\cdot$ ($1 \leq i \leq \text{nombre de radicaux } \mu$) et un alcane (alcane pouvant être un alcane-moins, un alcane-plus ou un alcane-bis) :



La vitesse du processus (M_l) doit être égale à la somme des processus ci-dessus :

$$k_{ml(R_j)} \cdot [\mu\text{H}] \cdot [R_j\cdot] = k^1_{\text{métathèse (R}_j)} \cdot [\mu\text{H}] \cdot [R_j\cdot] + k^2_{\text{métathèse (R}_j)} \cdot [\mu\text{H}] \cdot [R_j\cdot] + \dots + k^i_{\text{métathèse (R}_j)} \cdot [\mu\text{H}] \cdot [R_j\cdot] + \dots$$

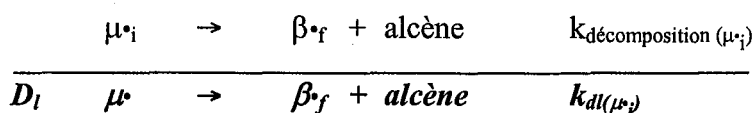
$$k_{ml(R_j)} \cdot [\mu\text{H}] \cdot [R_j\cdot] = (k^1_{\text{métathèse (R}_j)} + k^2_{\text{métathèse (R}_j)} + \dots + k^i_{\text{métathèse (R}_j)} + \dots) \cdot [\mu\text{H}] \cdot [R_j\cdot]$$

Soit :

$$k_{ml(R_j)} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} k^i_{\text{métathèse (R}_j)}$$

Processus de décomposition par β -scission

Tous les radicaux $\mu_i\cdot$ peuvent se décomposer pour donner un alcène et un radical alkyle $\beta_f\cdot$ ($1 \leq f \leq \text{nombre de radicaux } \beta\cdot$) selon :



Pour que ces deux processus soient équivalents, il faut qu'ils aient la même vitesse :

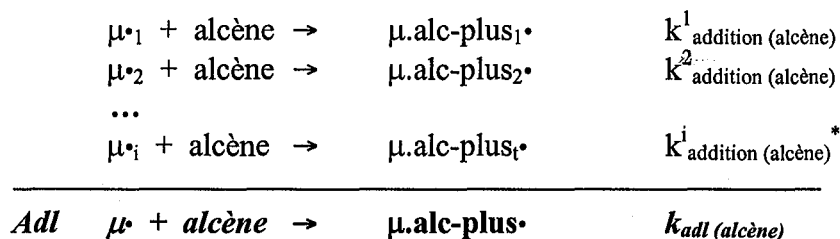
$$k_{\text{dl}(\mu_{\bullet i})} \cdot [\mu_{\bullet}] = k_{\text{décomposition } (\mu_{\bullet i})} \cdot [\mu_{\bullet i}] \quad \text{or} \quad [\mu_{\bullet i} \%] = \frac{[\mu_{\bullet i}]}{[\mu_{\bullet}]}$$

donc :

$$k_{\text{dl}(\mu_{\bullet i})} = [\mu_{\bullet i} \%] \cdot k_{\text{décomposition } (\mu_{\bullet i})}$$

Processus d'addition

Les radicaux $\mu_{\bullet i}$ peuvent s'additionner sur un alcène formé dans le mécanisme primaire selon :



Dans ce cas, les radicaux ($\mu_{\bullet} \cdot \text{alc-plus}_i \bullet$) formés par addition des radicaux $\mu_{\bullet i}$ sur un alcène, sont regroupés dans une même classe ($\mu_{\bullet} \cdot \text{alc-plus} \bullet$) :

$$[\mu_{\bullet} \cdot \text{alc-plus} \bullet] = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu_{\bullet} \cdot \text{alc-plus}} [\mu_{\bullet} \cdot \text{alc-plus}_i \bullet]$$

La vitesse du processus (Adl) est égale à la somme des vitesses des processus ci-dessus, donc :

$$k_{\text{adl (alcène)}} \cdot [\mu_{\bullet}] \cdot [\text{alcène}] = k_{\text{addition (alcène)} }^1 \cdot [\mu_{\bullet 1}] \cdot [\text{alcène}] + k_{\text{addition (alcène)} }^2 \cdot [\mu_{\bullet 2}] \cdot [\text{alcène}] + \dots + k_{\text{addition (alcène)} }^i \cdot [\mu_{\bullet i}] \cdot [\text{alcène}] + \dots$$

Compte tenu de $[\mu_{\bullet i} \%] = \frac{[\mu_{\bullet i}]}{[\mu_{\bullet}]}$ on a :

$$k_{\text{adl (alcène)}} \cdot [\mu_{\bullet}] \cdot [\text{alcène}] = (k_{\text{addition (alcène)} }^1 \cdot [\mu_{\bullet 1} \%] + k_{\text{addition (alcène)} }^2 \cdot [\mu_{\bullet 2} \%] + \dots + k_{\text{addition (alcène)} }^i \cdot [\mu_{\bullet i} \%] + \dots) \cdot [\mu_{\bullet}] \cdot [\text{alcène}]$$

Donc

$$k_{\text{adl (alcène)}} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu_{\bullet}} [\mu_{\bullet i} \%] \cdot k_{\text{addition (alcène)} }^i$$

* On n'a pas autant de radicaux $\mu_{\bullet} \cdot \text{alc-plus} \bullet$ que de radicaux μ_{\bullet} d'où l'utilisation d'un indice t.

Processus de terminaison

Calculer la constante cinétique du processus de terminaison « lumpé » revient à calculer la constante cinétique globale de terminaison donnée en Annexe 3.3, c'est-à-dire :



$$k_{tg} = k_t \cdot \sum_{1 \leq i, j \leq \text{nombre de radicaux } \mu} [\mu \cdot_i \%] \cdot [\mu \cdot_j \%]$$

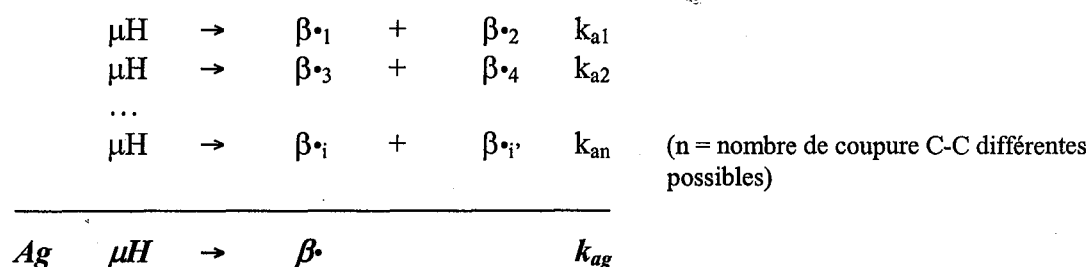
Annexe 3.6

Réduction de type III : le modèle générique

Le modèle générique consiste en un regroupement de classes de réactions ce qui a pour conséquence un regroupement d'espèces. En fait c'est un « lumping » à la fois de radicaux $\mu\cdot$, de radicaux $\beta\cdot$, $\mu\text{-alc-plus}\cdot$, $\beta\text{-alc}\cdot$ et de molécules alcane-moins, alcane-plus, alcane-bis et alcène.

Processus d'amorçage

Un hydrocarbure μH réagit par réactions d'homolyse en donnant différents radicaux β_i ($1 \leq i \leq \text{nombre de radicaux } \beta$) :



Tous les radicaux β_i sont regroupés en une seule espèce β telle que :

$$[\beta_{\cdot}] = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \beta} [\beta_{\cdot i}]$$

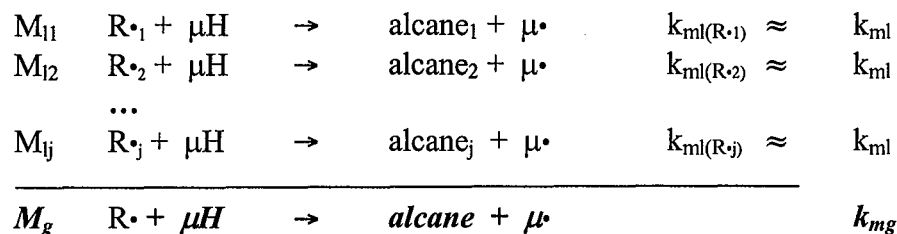
La constante k_{ag} a déjà été calculée en Annexe 3.3 :

$$k_{ag} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de coupures C-C}} k_{ai}$$

Processus de métathèse

L'hypothèse de base consiste à écrire que tous les processus de métathèse non « lumpés » d'un radical sur un alcane ont la même constante cinétique dont on se fixe une valeur moyenne. Il est à noter que du fait que, dans nos conditions expérimentales, les métathèses ne sont pas limitantes, cette approximation n'a pas de conséquence.

Considérons toutes les métathèses d'un radical $R_{\cdot j}$ ($1 \leq j \leq \text{nombre de radicaux}$, radicaux pouvant être des radicaux $\beta\cdot$, $\mu\text{-alc-plus}\cdot$ ou $\beta\text{-alc}\cdot$) sur un alcane μH pour former un radical $\mu\cdot$ et un alcane_j (alcane_j pouvant être alcane-moins, alcane-plus ou alcane.bis) et écrivons les processus « lumpés » correspondants (M_{11} à M_{1j}):



Dans ce cas, alcane représente la somme de tous les alcane_j c'est-à-dire les alcane-moins, les alcane-plus ou les alcane-bis, et R• représente la somme de tous les radicaux R_j.

La relation qui permet de calculer $k_{ml(R_j)}$ est (cf. Annexe 3.5 pour l'explication) :

$$k_{ml(R_j)} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} k_{\text{métathèse } (R_j)}^i$$

Comme les constantes de métathèse des processus non « lumpés » sont toutes égales à une valeur moyenne $k_{\text{métathèse moyenne}}$, la relation ci-dessus devient :

$$k_{ml(R_j)} = (\text{nombre de radicaux } \mu) \cdot k_{\text{métathèse moyenne}} = k_{ml}$$

La vitesse du processus (M_g) est égale à la somme des vitesses des processus ci-dessus :

$$k_{mg} \cdot [\mu H] \cdot [R\bullet] = k_{ml} \cdot [\mu H] \cdot [R_{\bullet 1}] + k_{ml} \cdot [\mu H] \cdot [R_{\bullet 2}] + \dots + k_{ml} \cdot [\mu H] \cdot [R_{\bullet j}] + \dots$$

$$k_{mg} \cdot [\mu H] \cdot [R\bullet] = k_{ml} \cdot [\mu H] \cdot ([R_{\bullet 1}] + [R_{\bullet 2}] + \dots + [R_{\bullet j}] + \dots)$$

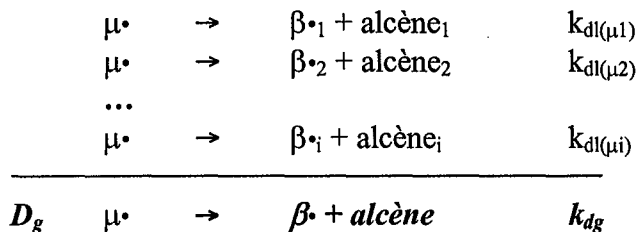
Ceci implique : $k_{mg} = k_{ml}$

D'où :

$$k_{mg} = (\text{nombre de radicaux } \mu\bullet) \cdot k_{\text{métathèse moyenne}}$$

Processus de décomposition

En « lumpant » les radicaux $\mu\bullet$ on obtient les processus suivants :



où « alcène » représente la somme totale des alcènes dans le milieu :

$$[\text{alcène}] = \sum_{i=1}^{\text{nombre d'alcènes}} [\text{alcène } i]$$

La vitesse du processus (D_g) est égale à la somme des vitesses des processus ci-dessus :

$$k_{dg} \cdot [\mu\bullet] = k_{dl(\mu 1)} \cdot [\mu\bullet] + k_{dl(\mu 2)} \cdot [\mu\bullet] + \dots + k_{dl(\mu i)} \cdot [\mu\bullet] + \dots$$

$$k_{dg} \cdot [\mu\bullet] = (k_{dl(\mu 1)} + k_{dl(\mu 2)} + \dots + k_{dl(\mu i)} + \dots) \cdot [\mu\bullet]$$

D'après l'Annexe 3.5 on a :

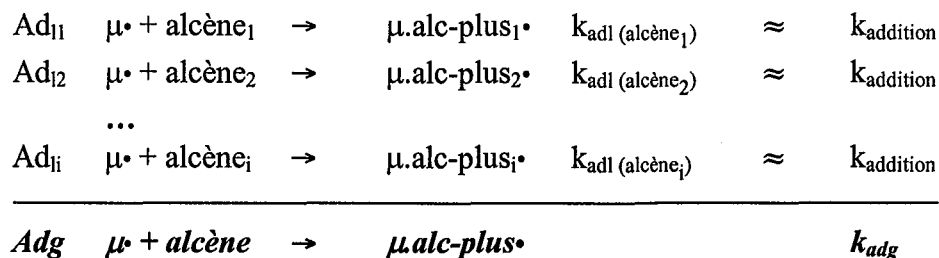
$$k_{dl(\mu_i)} = [\mu_{\bullet i} \text{ \%}] \cdot k_{\text{décomposition } (\mu_i)}$$

D'où :

$$k_{dg} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de décompositions}} [\mu_{\bullet i} \text{ \%}] \cdot k_{\text{décomposition } (\mu_i)}$$

Processus d'addition

Comme dans le cas des métathèses, on définit une constante cinétique moyenne. Après avoir effectué un « lumping » de radicaux $\mu\cdot$, on écrit les processus suivants :



Ici, $\mu.\text{alc-plus}\cdot$ représente la somme de tous les radicaux $\mu.\text{alc-plus}_i\cdot$ formés par addition d'un radical $\mu\cdot$ sur un alcène :

$$[\mu.\text{alc-plus}\cdot] = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu.\text{alc-plus}} [\mu.\text{alc-plus}_i\cdot]$$

L'Annexe 3.5 donne la relation pour calculer $k_{\text{adl}(\text{alcène})}$:

$$k_{\text{adl}(\text{alcène})} = \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} [\mu\cdot_i \%] \cdot k_{\text{addition}(\text{alcène})}^i$$

Comme $k_{\text{addition}}^i = k_{\text{addition}}$ (valeur moyenne des additions), on a, quel que soit l'alcène :

$$k_{\text{adl}(\text{alcène})} = k_{\text{addition}} \cdot \sum_{i=1}^{\text{nombre de radicaux } \mu} [\mu\cdot_i \%] \quad \text{d'où} \quad k_{\text{adl}(\text{alcène})} = k_{\text{addition}}$$

La vitesse du processus (Adg) est égale à la somme des vitesses des processus ci-dessus :

$$\begin{aligned}
 k_{\text{adg}} \cdot [\mu\cdot] \cdot [\text{alcène}] &= k_{\text{addition}} \cdot [\mu\cdot] \cdot [\text{alcène}_1] + k_{\text{addition}} \cdot [\mu\cdot] \cdot [\text{alcène}_2] + \dots + k_{\text{addition}} \cdot [\mu\cdot] \cdot [\text{alcène}_i] + \dots \\
 k_{\text{adg}} \cdot [\mu\cdot] \cdot [\text{alcène}] &= k_{\text{addition}} \cdot [\mu\cdot] \cdot ([\text{alcène}_1] + [\text{alcène}_2] + \dots + [\text{alcène}_i] + \dots)
 \end{aligned}$$

D'où :

$$k_{\text{adg}} = k_{\text{addition}}$$

Processus de terminaison

Comme on ne tient compte que des terminaisons en $\mu\mu$, la relation pour le calcul de la constante cinétique de terminaison du processus générique est la même que celle donnée en Annexe 3.5 :

$$k_{\text{tg}} = k_{\text{t}} \cdot \sum_{1 \leq i, j \leq \text{nombre de radicaux } \mu} [\mu\cdot_i \%] \cdot [\mu\cdot_j \%]$$

Annexe 3.7

Mécanisme détaillé et mécanismes réduits représentant la pyrolyse du mélange de deux alcanes (mélange n°1)

Le mélange binaire n°1 est constitué des composés suivants :



La description du mécanisme détaillé est la suivante :

Nombre de processus : **1099**

Nombre d'alcanes : 155 { 8 alcanes primaires (« alcane-moins »)
119 alcanes secondaires (« alcane-plus »)
28 provenant des terminaisons

Nombre d'alcènes : 9

Nombre de radicaux : 134 { 4 radicaux $\mu\cdot$ issus de rC_6H_{14}
3 radicaux $\mu\cdot$ issus de rC_7H_{16}
8 radicaux $\beta\cdot$
119 radicaux $\mu.alc-plus\cdot$

MECANISME PRIMAIRE :

Amorçages : 5 { 3 pour rC_6H_{14}
2 pour rC_7H_{16}

Isomérisations : 25 { 4 de type I : $rC_6H_{13}\cdot = rC_6H_{13}'\cdot$
4*3=12 de type II : $rC_6H_{13}\cdot + rC_6H_{14} = rC_6H_{14} + rC_6H_{13}'\cdot$
3 de type I : $rC_7H_{15}\cdot = rC_7H_{15}'\cdot$
3*2=6 de type II : $rC_7H_{15}\cdot + rC_7H_{16} = rC_7H_{16} + rC_7H_{15}'\cdot$

Décompositions : 9 { 5 pour les radicaux $\mu\cdot$ issus de rC_6H_{14}
4 pour les radicaux $\mu\cdot$ issus de rC_7H_{16}

Métathèses :

$$80 \left\{ \begin{array}{l} 8*4=32 \text{ pour } rC_6H_{14} + \beta \cdot = \text{alcane-moins} + rC_6H_{13} \cdot \\ 8*3=24 \text{ pour } rC_7H_{16} + \beta \cdot = \text{alcane-moins} + rC_7H_{15} \cdot \\ 3*4=12 \text{ pour le couplage } rC_7H_{15} \cdot + rC_6H_{14} = rC_7H_{16} + rC_6H_{13} \cdot \\ 4*3=12 \text{ pour le couplage } rC_6H_{13} \cdot + rC_7H_{16} = rC_6H_{14} + rC_7H_{15} \cdot \end{array} \right.$$

Terminaisons :

$$28 \left\{ \begin{array}{l} 10 \text{ pour les radicaux } rC_6H_{13} \cdot \\ 6 \text{ pour les radicaux } rC_7H_{15} \cdot \\ 4*3=12 \text{ pour le couplage entre les radicaux } rC_6H_{13} \cdot \text{ et } rC_7H_{15} \cdot \end{array} \right.$$

MECANISME SECONDAIRE :**Additions :**

$$119 \left\{ \begin{array}{l} 1*4=4 \text{ pour } rC_6H_{13} \cdot + C_2H_4 \\ 8*4*2=64 \text{ pour } rC_6H_{13} \cdot + \text{alcène (addition gauche et droite)} \\ 1*3=3 \text{ pour } rC_7H_{15} \cdot + C_2H_4 \\ 8*3*2=48 \text{ pour } rC_7H_{15} \cdot + \text{alcène (addition gauche et droite)} \end{array} \right.$$

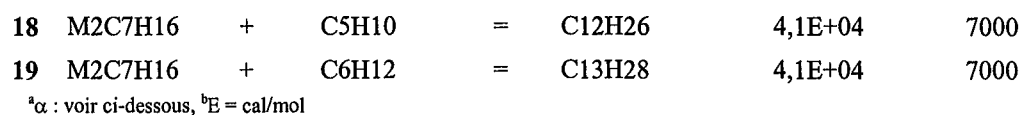
Métathèses :

$$833 \left\{ \begin{array}{l} 119*4=476 \text{ pour } \mu.\text{alc-plus} \cdot + rC_6H_{14} = \text{alcane-plus} + rC_6H_{13} \cdot \\ 119*3=357 \text{ pour } \mu.\text{alc-plus} \cdot + rC_7H_{16} = \text{alcane-plus} + rC_7H_{15} \cdot \end{array} \right.$$

Réduction de type I : le modèle stœchiométrique

Le mécanisme stœchiométrique représentant la pyrolyse du mélange n°1 est le suivant :

					^a α	^b E
Réactions de craquage						
1	M1C6H14	=	CH4	+	C5H10	1,1E+07 31000
2	M1C6H14	=	CH4	+	C5H10	2,2E+06 31000
3	M1C6H14	=	C2H6	+	C4H8	6,6E+05 28700
4	M1C6H14	=	C2H6	+	C4H8	2,2E+06 28700
5	M1C6H14	=	C4H10	+	C2H4	2,6E+05 28700
6	M2C7H16	=	CH4	+	C6H12	3,5E+06 31000
7	M2C7H16	=	CH4	+	C6H12	1,1E+06 31000
8	M2C7H16	=	C3H8	+	C4H8	5,1E+06 28700
9	M2C7H16	=	C4H10	+	C3H6	1,1E+06 28700
Réactions d'alkylation						
10	M1C6H14	+	C2H4	=	C8H18	2,6E+04 7000
11	M1C6H14	+	C3H6	=	C9H20	5,1E+04 7000
12	M1C6H14	+	C4H8	=	C10H22	5,1E+04 7000
13	M1C6H14	+	C5H10	=	C11H24	5,1E+04 7000
14	M1C6H14	+	C6H12	=	C12H26	5,1E+04 7000
15	M2C7H16	+	C2H4	=	C9H20	2,1E+04 7000
16	M2C7H16	+	C3H6	=	C10H22	4,1E+04 7000
17	M2C7H16	+	C4H8	=	C11H24	4,1E+04 7000



Avec ($[\alpha]$ =mol, cm³, s) :

$$\alpha = \frac{[\mu \cdot \%] \cdot A_{\text{décomposition ou addition}}}{\sqrt{k_{tg}}} \quad \text{et} \quad E = E_{\text{décomposition ou addition}}$$

Les valeurs α sont calculées pour une composition de départ égale à :

- 60 % molaire de rC₆H₁₄
- 40 % molaire de rC₇H₁₆

Les lois de vitesse des réactions de craquage et d'alkylation sont (par exemple) les suivantes :

$$r_c = [C_6H_{13}^3 \cdot \%]_{\text{global}} \cdot k_{\text{décomposition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{ag}(rC_6H_{14}) \cdot [C_6H_{14}] + k_{ag}(rC_7H_{16}) \cdot [rC_7H_{16}]}{k_{tg}}} \quad (\text{réaction 1})$$

$$r_{al} = [C_6H_{13}^3 \cdot \%]_{\text{global}} \cdot k_{\text{addition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{ag}(rC_6H_{14}) \cdot [rC_6H_{14}] + k_{ag}(rC_7H_{16}) \cdot [rC_7H_{16}]}{k_{tg}}} \cdot [C_2H_4] \quad (\text{réaction 10})$$

Réduction de type II : le « lumping » d'espèces

Le mécanisme « lumpé » représentant la pyrolyse du mélange n°1 est le suivant :

MECANISME PRIMAIRE					k (357°C)
<i>Amorçages</i>					<i>(mol, cm³, s)</i>
1	M1C6H14		→	R1CH3 + R2C5H11	1,60E-13
2	M1C6H14		→	R3C2H5 + R4C4H9	7,41E-13
3	M1C6H14		→	R1CH3 + R5C5H11	3,08E-12
4	M2C7H16		→	R6C3H7 + R7C4H9	5,27E-13
5	M2C7H16		→	R1CH3 + R8C6H13	3,75E-13
<i>Métathèses</i>					
6	M1C6H14	+ R1CH3	→	M3CH4 + mu6	1,82E+08
7	M2C7H16	+ R1CH3	→	M3CH4 + mu7	1,09E+09
8	M1C6H14	+ R2C5H11	→	M5C5H12 + mu6	6,58E+07
9	M2C7H16	+ R2C5H11	→	M5C5H12 + mu7	2,10E+08
10	M1C6H14	+ R3C2H5	→	M6C2H6 + mu6	6,58E+07
11	M2C7H16	+ R3C2H5	→	M6C2H6 + mu7	2,10E+08
12	M1C6H14	+ R4C4H9	→	M8C4H10 + mu6	6,58E+07
13	M2C7H16	+ R4C4H9	→	M8C4H10 + mu7	2,10E+08
14	M1C6H14	+ R5C5H11	→	M9C5H12 + mu6	6,58E+07

15	M2C7H16	+	R5C5H11	→	M9C5H12	+	mu7	2,10E+08
16	M1C6H14	+	R6C3H7	→	M10C3H8	+	mu6	6,58E+07
17	M2C7H16	+	R6C3H7	→	M10C3H8	+	mu7	2,10E+08
18	M1C6H14	+	R7C4H9	→	M11C4H10	+	mu6	6,58E+07
19	M2C7H16	+	R7C4H9	→	M11C4H10	+	mu7	2,10E+08
20	M1C6H14	+	R8C6H13	→	M12C6H14	+	mu6	6,58E+07
21	M2C7H16	+	R8C6H13	→	M12C6H14	+	mu7	2,10E+08
22	M1C6H14	+	mu7	→	M2C7H16	+	mu6	6,58E+07
23	M2C7H16	+	mu6	→	M1C6H14	+	mu7	2,04E+08
24	M1C6H14	+	R16C5H11	→	M9C5H12	+	mu6	6,58E+07
25	M2C7H16	+	R16C5H11	→	M9C5H12	+	mu7	2,10E+08
26	M1C6H14	+	R17C6H13	→	M12C6H14	+	mu6	6,58E+07
27	M2C7H16	+	R17C6H13	→	M12C6H14	+	mu7	2,10E+08
28	M1C6H14	+	R18C6H13	→	M12C6H14	+	mu6	6,58E+07
29	M2C7H16	+	R18C6H13	→	M12C6H14	+	mu7	2,10E+08
30	M1C6H14	+	R19C3H7	→	M10C3H8	+	mu6	6,58E+07
31	M2C7H16	+	R19C3H7	→	M10C3H8	+	mu7	2,10E+08
32	M1C6H14	+	R20C6H13	→	M12C6H14	+	mu6	6,58E+07
33	M2C7H16	+	R20C6H13	→	M12C6H14	+	mu7	2,10E+08

Décompositions par β -scissions

34	mu6			→	R1CH3	+	M13C5H10Y	4,70E+02
35	mu6			→	R3C2H5	+	M4C4H8Y	1,73E+02
36	mu6			→	R1CH3	+	M14C5H10Y	9,26E+01
37	mu6			→	R3C2H5	+	M15C4H8Y	5,82E+02
38	mu6			→	R4C4H9	+	M16C2H4Z	6,86E+01
39	mu7			→	R1CH3	+	M17C6H12Y	1,73E+02
40	mu7			→	R6C3H7	+	M18C4H8Y	1,61E+03
41	mu7			→	R1CH3	+	M19C6H12Z	5,32E+01
42	mu7			→	R7C4H9	+	M7C3H6Y	3,34E+02

Terminaisons

43	mu6	+	mu6	→	M170C12H26			1,44E+12
44	mu6	+	mu7	→	M162C13H28			3,60E+12
45	mu7	+	mu7	→	M152C14H30			1,30E+12

MECANISME SECONDAIRE

Additions

46	mu6	+	M4C4H8Y	→	μ .alc-plus			4,48E+08
47	mu7	+	M4C4H8Y	→	μ .alc-plus			4,48E+08
48	mu6	+	M7C3H6Y	→	μ .alc-plus			4,48E+08
49	mu7	+	M7C3H6Y	→	μ .alc-plus			4,48E+08

50	mu6	+	M13C5H10Y	→	μ.alc-plus	4,48E+08
51	mu7	+	M13C5H10Y	→	μ.alc-plus	4,48E+08
52	mu6	+	M14C5H10Y	→	μ.alc-plus	4,48E+08
53	mu7	+	M14C5H10Y	→	μ.alc-plus	4,48E+08
54	mu6	+	M15C4H8Y	→	μ.alc-plus	4,48E+08
55	mu7	+	M15C4H8Y	→	μ.alc-plus	4,48E+08
56	mu6	+	M17C6H12Y	→	μ.alc-plus	4,48E+08
57	mu7	+	M17C6H12Y	→	μ.alc-plus	4,48E+08
58	mu6	+	M18C4H8Y	→	μ.alc-plus	4,48E+08
59	mu7	+	M18C4H8Y	→	μ.alc-plus	4,48E+08
60	mu6	+	M16C2H4Z	→	μ.alc-plus	4,48E+08
61	mu7	+	M16C2H4Z	→	μ.alc-plus	4,48E+08
62	mu6	+	M19C6H12Z	→	μ.alc-plus	4,48E+08
63	mu7	+	M19C6H12Z	→	μ.alc-plus	4,48E+08
64	mu6	+	M20C5H10Z	→	μ.alc-plus	4,48E+08
65	mu7	+	M20C5H10Z	→	μ.alc-plus	4,48E+08

Métathèses

66	M1C6H14	+	μ.alc-plus	→	mu6	+	alcane-plus	1,36E+08
67	M2C7H16	+	μ.alc-plus	→	mu7	+	alcane-plus	2,04E+08

Réduction de type III : le modèle générique

Le mécanisme est le suivant :

MECANISME PRIMAIRE

					k (357°C)
					(mol, cm ³ , s)
1	M1C6H14		→	radicaux + radicaux	3,96E-12
2	M2C7H16		→	radicaux + radicaux	8,98E-13

Métathèses

3	M1C6H14	+	radicaux	→	alcane-moins + mu6	1,44E+08
4	M2C7H16	+	radicaux	→	alcane-moins + mu7	1,84E+08
5	M2C7H16	+	mu6	→	M1C6H14 + mu7	2,04E+08
6	M1C6H14	+	mu7	→	M2C7H16 + mu6	1,36E+08

Décompositions par β-scissions

7	mu6		→	radicaux + alcene	4,70E+02
8	mu6		→	radicaux + alcene	1,73E+02
9	mu6		→	radicaux + alcene	9,27E+01
10	mu6		→	radicaux + alcene	5,82E+02

11	mu6		→ radicaux	+	alcene	6,86E+01
12	mu7		→ radicaux	+	alcene	1,73E+02
13	mu7		→ radicaux	+	alcene	1,61E+03
14	mu7		→ radicaux	+	alcene	5,32E+01
15	mu7		→ radicaux	+	alcene	3,34E+02

Terminaisons

16	mu6	+	mu6	→ produits		1,44E+12
17	mu6	+	mu7	→ produits		3,60E+12
18	mu7	+	mu7	→ produits		1,30E+12

*MECANISME SECONDAIRE**Additions*

19	mu6	+	alcène	→ μ.alc-plus		4,48E+08
20	mu7	+	alcène	→ μ.alc-plus		4,48E+08


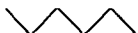

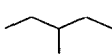

Métathèses

21	M1C6H14	+	μ.alc-plus	→ mu6	+	alcane-plus	1,36E+08
22	M2C7H16	+	μ.alc-plus	→ mu7	+	alcane-plus	2,04E+08

Annexe 3.8

Mécanisme détaillé et mécanismes réduits représentant la pyrolyse du mélange de cinq alcanes (mélange n°2)

Le mélange n°2 est constitué des composants suivants :

pentane		C_5H_{12}
hexane		C_6H_{14}
heptane		C_7H_{16}
3-méthylpentane		rC_6H_{14}
2,4-diméthylpentane		rC_7H_{16}

Le mécanisme implique :

Nombre de processus : **7673**

Nombre d'alcane : 556 {
 12 alcanes primaires (« alcane-moins »)
 391 alcanes secondaires (« alcane-plus »)
 153 provenant des terminaisons

Nombre d'alcènes : 12

Nombre de radicaux : 420 {
 3 radicaux $\mu\cdot$ issus de C_5H_{12}
 3 radicaux $\mu\cdot$ issus de C_6H_{14}
 4 radicaux $\mu\cdot$ issus de C_7H_{16}
 4 radicaux $\mu\cdot$ issus de rC_6H_{14}
 3 radicaux $\mu\cdot$ issus de rC_7H_{16}
 12 radicaux $\beta\cdot$
 391 radicaux $\mu\cdot$ alc-plus

MECANISME PRIMAIRE :**Amorçages :**

$$13 \left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ pour } C_5H_{12} \\ 3 \text{ pour } C_6H_{14} \\ 3 \text{ pour } C_7H_{16} \\ 3 \text{ pour } rC_6H_{16} \\ 2 \text{ pour } rC_7H_{16} \end{array} \right.$$

Isomérisations : 14**Décompositions :**

$$21 \left\{ \begin{array}{l} 3 \text{ pour les radicaux } \mu \cdot \text{ issus de } C_5H_{12} \\ 4 \text{ pour les radicaux } \mu \cdot \text{ issus de } C_6H_{14} \\ 5 \text{ pour les radicaux } \mu \cdot \text{ issus de } C_7H_{16} \\ 5 \text{ pour les radicaux } \mu \cdot \text{ issus de } rC_6H_{14} \\ 4 \text{ pour les radicaux } \mu \cdot \text{ issus de } rC_7H_{16} \end{array} \right.$$

Métathèses :

$$434 \left\{ \begin{array}{l} 12 \cdot 3 = 36 \text{ pour } \beta \cdot + C_5H_{12} = \text{alcane-moins} + C_5H_{11} \cdot \\ 12 \cdot 3 = 36 \text{ pour } \beta \cdot + C_6H_{14} = \text{alcane-moins} + C_6H_{13} \cdot \\ 12 \cdot 4 = 48 \text{ pour } \beta \cdot + C_7H_{16} = \text{alcane-moins} + C_7H_{15} \cdot \\ 12 \cdot 4 = 48 \text{ pour } \beta \cdot + rC_6H_{14} = \text{alcane-moins} + rC_6H_{13} \cdot \\ 12 \cdot 3 = 36 \text{ pour } \beta \cdot + rC_7H_{16} = \text{alcane-moins} + rC_7H_{15} \cdot \\ 230 \text{ processus de couplages} \end{array} \right.$$

Terminaisons :

$$153 \left\{ \begin{array}{l} 6 \text{ pour les radicaux } C_5H_{11} \cdot \\ 6 \text{ pour les radicaux } C_6H_{13} \cdot \\ 10 \text{ pour les radicaux } C_7H_{15} \cdot \\ 10 \text{ pour les radicaux } rC_6H_{13} \cdot \\ 6 \text{ pour les radicaux } rC_7H_{15} \cdot \\ 115 \text{ couplages} \end{array} \right.$$

MECANISME SECONDAIRE :**Additions :**

$$391 \left\{ \begin{array}{l} 69 \text{ pour } C_5H_{11} \cdot \\ 69 \text{ pour } C_6H_{13} \cdot \\ 92 \text{ pour } C_7H_{15} \cdot \\ 92 \text{ pour } rC_6H_{13} \cdot \\ 69 \text{ pour } rC_7H_{15} \cdot \end{array} \right.$$

Métathèses :

$$6647 \left\{ \begin{array}{l} 1173 \text{ pour } C_5H_{12} \\ 1173 \text{ pour } C_6H_{14} \\ 1564 \text{ pour } C_7H_{16} \\ 1564 \text{ pour } rC_6H_{14} \\ 1173 \text{ pour } rC_7H_{16} \end{array} \right.$$

Réduction de type I : le modèle stœchiométrique

Le mécanisme stœchiométrique représentant la pyrolyse du mélange n°2 est le suivant :

					^a α	^b E
<i>Réactions de craquage</i>						
1	C7H16	=	CH4	+	C6H12	5,2E+05 31000
2	C7H16	=	C2H6	+	C5H10	5,7E+05 28700
3	C7H16	=	C3H8	+	C4H8	5,2E+05 28700
4	C7H16	=	C4H10	+	C3H6	5,6E+05 28700
5	C7H16	=	C5H12	+	C2H4	1,9E+05 28700
6	C6H14	=	CH4	+	C5H10	1,2E+06 31000
7	C6H14	=	C2H6	+	C4H8	1,2E+06 28700
8	C6H14	=	C3H8	+	C3H6	1,0E+06 28700
9	C6H14	=	C4H10	+	C2H4	3,9E+05 28700
10	C5H12	=	CH4	+	C4H8	2,9E+06 31000
11	C5H12	=	C2H6	+	C3H6	2,3E+06 28700
12	C5H12	=	C3H8	+	C2H4	5,9E+05 28700
13	rC7H16	=	CH4	+	C6H12	2,5E+06 31000
14	rC7H16	=	CH4	+	C6H12	8,8E+05 31000
15	rC7H16	=	C3H8	+	C4H8	3,3E+06 28700
16	rC7H16	=	C4H10	+	C3H6	8,8E+05 28700
17	rC6H14	=	CH4	+	C5H10	3,0E+06 31000
18	rC6H14	=	CH4	+	C5H10	5,4E+05 31000
19	rC6H14	=	C2H6	+	C4H8	2,2E+05 28700
20	rC6H14	=	C2H6	+	C4H8	5,4E+05 28700
21	rC6H14	=	C4H10	+	C2H4	6,7E+04 28700
<i>Réactions d'alkylation</i>						
22	C7H16	+	C2H4	=	C9H20	4,6E+03 7000
23	C7H16	+	C3H6	=	C10H22	9,3E+03 7000
24	C7H16	+	C4H8	=	C11H24	9,3E+03 7000
25	C7H16	+	C5H10	=	C12H26	9,3E+03 7000
26	C7H16	+	C6H12	=	C13H28	9,3E+03 7000
27	C6H14	+	C2H4	=	C8H18	7,8E+03 7000
28	C6H14	+	C3H6	=	C9H20	1,6E+04 7000
29	C6H14	+	C4H8	=	C10H22	1,6E+04 7000
30	C6H14	+	C5H10	=	C11H24	1,6E+04 7000
31	C6H14	+	C6H12	=	C12H26	1,6E+04 7000
32	C5H12	+	C2H4	=	C7H16	1,6E+04 7000
33	C5H12	+	C3H6	=	C8H18	3,2E+04 7000
34	C5H12	+	C4H8	=	C9H20	3,2E+04 7000
35	C5H12	+	C5H10	=	C10H22	3,2E+04 7000

36	C5H12	+	C6H12	=	C11H24	3,2E+04	7000
37	rC7H16	+	C2H4	=	C9H20	1,1E+04	7000
38	rC7H16	+	C3H6	=	C10H22	2,3E+04	7000
39	rC7H16	+	C4H8	=	C11H24	2,3E+04	7000
40	rC7H16	+	C5H10	=	C12H26	2,3E+04	7000
41	rC7H16	+	C6H12	=	C13H28	2,3E+04	7000
42	rC6H14	+	C2H4	=	C8H18	6,6E+03	7000
43	rC6H14	+	C3H6	=	C9H20	1,3E+04	7000
44	rC6H14	+	C4H8	=	C10H22	1,3E+04	7000
45	rC6H14	+	C5H10	=	C11H24	1,3E+04	7000
46	rC6H14	+	C6H12	=	C12H26	1,3E+04	7000

^a α : voir ci-dessous, ^bE = cal/mol

Avec ($[\alpha]$ =mol, cm³, s) :

$$\alpha = \frac{[\mu \cdot \%] \cdot A_{\text{décomposition ou addition}}}{\sqrt{k_{\text{tg}}}} \quad \text{et} \quad E = E_{\text{décomposition ou addition}}$$

Les valeurs α ont été calculées à partir de la composition de départ suivante :

- 40 % molaire de C₅H₁₂
- 20 % molaire de C₆H₁₄
- 10 % molaire de C₇H₁₆
- 20 % molaire de rC₆H₁₄
- 10 % molaire de rC₇H₁₆

Les lois de vitesse des réactions de craquage et d'alkylation sont (par exemple) les suivantes :

$$r_c = [C_6H_{13} \cdot \%]_{\text{global}} \cdot k_{\text{décomposition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{ag}}(rC_6H_{14}) \cdot [C_6H_{14}] + k_{\text{ag}}(rC_7H_{16}) \cdot [rC_7H_{16}]}{k_{\text{tg}}}} \quad (\text{réactions 6 et 7})$$

$$r_{\text{al}} = [C_6H_{13} \cdot \%]_{\text{global}} \cdot k_{\text{addition}} \cdot \sqrt{\frac{k_{\text{ag}}(rC_6H_{14}) \cdot [rC_6H_{14}] + k_{\text{ag}}(rC_7H_{16}) \cdot [rC_7H_{16}]}{k_{\text{tg}}}} \cdot [C_2H_4] \quad (\text{réaction 27})$$

Réduction de type II : le « lumping » d'espèces

Le mécanisme « lumpé » représentant la pyrolyse du mélange n°2 est le suivant :

MECANISME PRIMAIRE

Amorçages

					^a A	^b E
1	M1C5H12	→	R1C2H5	+	R2C3H7	1,0E+17 86721
2	M1C5H12	→	R3CH3	+	R4C4H9	1,9E+17 86894
3	M2C6H14	→	R2C3H7	+	R2C3H7	4,9E+16 87779
4	M2C6H14	→	R1C2H5	+	R4C4H9	1,1E+17 85475

5	M2C6H14		→	R3CH3	+	MU5	1,6E+17	86986
6	M3C7H16		→	R2C3H7	+	R4C4H9	1,1E+17	86508
7	M3C7H16		→	R1C2H5	+	MU5	9,7E+16	85542
8	M3C7H16		→	R3CH3	+	MU6	1,6E+17	86947
9	M4C7H16		→	R7C3H7	+	R8C4H9	1,9E+17	85202
10	M4C7H16		→	R3CH3	+	R9C6H13	6,2E+17	87109
11	M5C6H14		→	R3CH3	+	MU5	2,3E+17	86935
12	M5C6H14		→	R1C2H5	+	R11C4H9	3,1E+17	85387
13	M5C6H14		→	R3CH3	+	R12C5H11	2,5E+17	83335

Métathèses

14	M1C5H12	+	R1C2H5	→	M6C2H6	+	MU5	1,2E+12	12200
15	M2C6H14	+	R1C2H5	→	M6C2H6	+	MU6	1,2E+12	12200
16	M3C7H16	+	R1C2H5	→	M6C2H6	+	MU7	1,6E+12	12200
17	M4C7H16	+	R1C2H5	→	M6C2H6	+	MU7r	1,2E+12	11000
18	M5C6H14	+	R1C2H5	→	M6C2H6	+	MU6r	1,6E+12	12000
19	M1C5H12	+	R2C3H7	→	M8C3H8	+	MU5	1,2E+12	12200
20	M2C6H14	+	R2C3H7	→	M8C3H8	+	MU6	1,2E+12	12200
21	M3C7H16	+	R2C3H7	→	M8C3H8	+	MU7	1,6E+12	12200
22	M4C7H16	+	R2C3H7	→	M8C3H8	+	MU7r	1,2E+12	11000
23	M5C6H14	+	R2C3H7	→	M8C3H8	+	MU6r	1,6E+12	12000
24	M1C5H12	+	R3CH3	→	M9CH4	+	MU5	1,2E+12	12200
25	M2C6H14	+	R3CH3	→	M9CH4	+	MU6	1,2E+12	12200
26	M3C7H16	+	R3CH3	→	M9CH4	+	MU7	1,6E+12	12200
27	M4C7H16	+	R3CH3	→	M9CH4	+	MU7r	1,2E+12	11000
28	M5C6H14	+	R3CH3	→	M9CH4	+	MU6r	1,6E+12	12000
29	M1C5H12	+	R4C4H9	→	M10C4H10	+	MU5	1,2E+12	12200
30	M2C6H14	+	R4C4H9	→	M10C4H10	+	MU6	1,2E+12	12200
31	M3C7H16	+	R4C4H9	→	M10C4H10	+	MU7	1,6E+12	12200
32	M4C7H16	+	R4C4H9	→	M10C4H10	+	MU7r	1,2E+12	11000
33	M5C6H14	+	R4C4H9	→	M10C4H10	+	MU6r	1,6E+12	12000
34	M1C5H12	+	R7C3H7	→	M8C3H8	+	MU5	1,2E+12	12200
35	M2C6H14	+	R7C3H7	→	M8C3H8	+	MU6	1,2E+12	12200
36	M3C7H16	+	R7C3H7	→	M8C3H8	+	MU7	1,6E+12	12200
37	M4C7H16	+	R7C3H7	→	M8C3H8	+	MU7r	1,2E+12	11000
38	M5C6H14	+	R7C3H7	→	M8C3H8	+	MU6r	1,6E+12	12000
39	M1C5H12	+	R8C4H9	→	M12C4H10	+	MU5	1,2E+12	12200
40	M2C6H14	+	R8C4H9	→	M12C4H10	+	MU6	1,2E+12	12200
41	M3C7H16	+	R8C4H9	→	M12C4H10	+	MU7	1,6E+12	12200
42	M4C7H16	+	R8C4H9	→	M12C4H10	+	MU7r	1,2E+12	11000
43	M5C6H14	+	R8C4H9	→	M12C4H10	+	MU6r	1,6E+12	12000
44	M1C5H12	+	R9C6H13	→	M13C6H14	+	MU5	1,2E+12	12200
45	M2C6H14	+	R9C6H13	→	M13C6H14	+	MU6	1,2E+12	12200

46	M3C7H16	+	R9C6H13	→	M13C6H14	+	MU7	1,6E+12	12200
47	M4C7H16	+	R9C6H13	→	M13C6H14	+	MU7r	1,2E+12	11000
48	M5C6H14	+	R9C6H13	→	M13C6H14	+	MU6r	1,6E+12	12000
49	M1C5H12	+	R11C4H9	→	M10C4H10	+	MU5	1,2E+12	12200
50	M2C6H14	+	R11C4H9	→	M10C4H10	+	MU6	1,2E+12	12200
51	M3C7H16	+	R11C4H9	→	M10C4H10	+	MU7	1,6E+12	12200
52	M4C7H16	+	R11C4H9	→	M10C4H10	+	MU7r	1,2E+12	11000
53	M5C6H14	+	R11C4H9	→	M10C4H10	+	MU6r	1,6E+12	12000
54	M1C5H12	+	R12C5H11	→	M15C5H12	+	MU5	1,2E+12	12200
55	M2C6H14	+	R12C5H11	→	M15C5H12	+	MU6	1,2E+12	12200
56	M3C7H16	+	R12C5H11	→	M15C5H12	+	MU7	1,6E+12	12200
57	M4C7H16	+	R12C5H11	→	M15C5H12	+	MU7r	1,2E+12	11000
58	M5C6H14	+	R12C5H11	→	M15C5H12	+	MU6r	1,6E+12	12000
59	M1C5H12	+	R27C6H13	→	M13C6H14	+	MU5	1,2E+12	12200
60	M2C6H14	+	R27C6H13	→	M13C6H14	+	MU6	1,2E+12	12200
61	M3C7H16	+	R27C6H13	→	M13C6H14	+	MU7	1,6E+12	12200
62	M4C7H16	+	R27C6H13	→	M13C6H14	+	MU7r	1,2E+12	11000
63	M5C6H14	+	R27C6H13	→	M13C6H14	+	MU6r	1,6E+12	12000
64	M1C5H12	+	R28C5H11	→	M15C5H12	+	MU5	1,2E+12	12200
65	M2C6H14	+	R28C5H11	→	M15C5H12	+	MU6	1,2E+12	12200
66	M3C7H16	+	R28C5H11	→	M15C5H12	+	MU7	1,6E+12	12200
67	M4C7H16	+	R28C5H11	→	M15C5H12	+	MU7r	1,2E+12	11000
68	M5C6H14	+	R28C5H11	→	M15C5H12	+	MU6r	1,6E+12	12000
69	M1C5H12	+	R29C6H13	→	M13C6H14	+	MU5	1,2E+12	12200
70	M2C6H14	+	R29C6H13	→	M13C6H14	+	MU6	1,2E+12	12200
71	M3C7H16	+	R29C6H13	→	M13C6H14	+	MU7	1,6E+12	12200
72	M4C7H16	+	R29C6H13	→	M13C6H14	+	MU7r	1,2E+12	11000
73	M5C6H14	+	R29C6H13	→	M13C6H14	+	MU6r	1,6E+12	12000
74	M1C5H12	+	R30C6H13	→	M13C6H14	+	MU5	1,2E+12	12200
75	M2C6H14	+	R30C6H13	→	M13C6H14	+	MU6	1,2E+12	12200
76	M3C7H16	+	R30C6H13	→	M13C6H14	+	MU7	1,6E+12	12200
77	M4C7H16	+	R30C6H13	→	M13C6H14	+	MU7r	1,2E+12	11000
78	M5C6H14	+	R30C6H13	→	M13C6H14	+	MU6r	1,6E+12	12000
79	M3C7H16	+	MU5	→	MU7	+	M1C5H12	1,6E+12	12200
80	M3C7H16	+	MU6	→	MU7	+	M2C6H14	1,6E+12	12200
81	M3C7H16	+	MU7r	→	MU7	+	M4C7H16	1,6E+12	12200
82	M3C7H16	+	MU6r	→	MU7	+	M5C6H14	1,6E+12	12200
83	M1C5H12	+	MU7	→	MU5	+	M3C7H16	1,2E+12	12200
84	M1C5H12	+	MU6	→	MU5	+	M2C6H14	1,2E+12	12200
85	M1C5H12	+	MU7r	→	MU5	+	M4C7H16	1,2E+12	12200
86	M1C5H12	+	MU6r	→	MU5	+	M5C6H14	1,2E+12	12200
87	M2C6H14	+	MU7	→	MU6	+	M3C7H16	1,2E+12	12200
88	M2C6H14	+	MU5	→	MU6	+	M1C5H12	1,2E+12	12200

89	M2C6H14	+	MU7r	→	MU6	+	M4C7H16	1,2E+12	12200
90	M2C6H14	+	MU6r	→	MU6	+	M5C6H14	1,2E+12	12200
91	M4C7H16	+	MU7	→	MU7r	+	M3C7H16	1,2E+12	11000
92	M4C7H16	+	MU5	→	MU7r	+	M1C5H12	1,2E+12	11000
93	M4C7H16	+	MU6	→	MU7r	+	M2C6H14	1,2E+12	11000
94	M4C7H16	+	MU6r	→	MU7r	+	M5C6H14	1,2E+12	11000
95	M5C6H14	+	MU7	→	MU6r	+	M3C7H16	1,6E+12	12000
96	M5C6H14	+	MU5	→	MU6r	+	M1C5H12	1,6E+12	12000
97	M5C6H14	+	MU6	→	MU6r	+	M2C6H14	1,6E+12	12000
98	M5C6H14	+	MU7r	→	MU6r	+	M4C7H16	1,6E+12	12000

Décompositions par β -scissions

99	MU5			→	R2C3H7	+	alcène	2,8E+12	28700
100	MU5			→	R3CH3	+	alcène	1,4E+13	31000
101	MU5			→	R1C2H5	+	alcène	1,0E+13	28700
102	MU6			→	R4C4H9	+	alcène	3,0E+12	28700
103	MU6			→	R3CH3	+	alcène	9,2E+12	31000
104	MU6			→	R1C2H5	+	alcène	9,2E+12	28700
105	MU6			→	R2C3H7	+	alcène	7,8E+12	28700
106	MU7			→	R1C2H5	+	alcène	7,2E+12	28700
107	MU7			→	R3CH3	+	alcène	6,8E+12	31000
108	MU7			→	R2C3H7	+	alcène	6,8E+12	28700
109	MU7			→	R4C4H9	+	alcène	7,2E+12	28700
110	MU7			→	MU5	+	alcène	2,4E+12	28700
111	MU7r			→	R3CH3	+	alcène	1,0E+13	31000
112	MU7r			→	R7C3H7	+	alcène	1,3E+13	28700
113	MU7r			→	R3CH3	+	alcène	4,0E+12	31000
114	MU7r			→	R8C4H9	+	alcène	4,0E+12	28700
115	MU6r			→	R3CH3	+	alcène	2,7E+13	31000
116	MU6r			→	R1C2H5	+	alcène	2,4E+12	28700
117	MU6r			→	R3CH3	+	alcène	4,6E+12	31000
118	MU6r			→	R1C2H5	+	alcène	4,6E+12	28700
119	MU6r			→	R11C4H9	+	alcène	6,0E+11	28700

Terminaisons

120	MU7	+	MU7	→	produits			1,0E+12	0
121	MU5	+	MU5	→	produits			1,4E+12	0
122	MU6	+	MU6	→	produits			1,3E+12	0
123	MU7r	+	MU7r	→	produits			1,3E+12	0
124	MU6r	+	MU6r	→	produits			1,4E+12	0
125	MU7	+	MU5	→	produits			3,8E+12	0
126	MU7	+	MU6	→	produits			3,6E+12	0
127	MU7	+	MU7r	→	produits			1,7E+12	0

128	MU7	+	MU6r	→	produits	3,6E+12	0
129	MU6	+	MU7r	→	produits	3,6E+12	0
130	MU5	+	MU6r	→	produits	3,9E+12	0
131	MU5	+	MU7r	→	produits	3,8E+12	0
132	MU5	+	MU6	→	produits	3,9E+12	0
133	MU6	+	MU6r	→	produits	1,9E+12	0
134	MU7r	+	MU6r	→	produits	3,6E+12	0

MECANISME SECONDAIRE

Additions

135	MU5	+	alcène	→	mu.alc.plus	1,2E+11	7000
136	MU6	+	alcène	→	mu.alc.plus	1,2E+11	7000
137	MU7	+	alcène	→	mu.alc.plus	1,2E+11	7000
138	MU7r	+	alcène	→	mu.alc.plus	1,2E+11	7000
139	MU6r	+	alcène	→	mu.alc.plus	1,2E+11	7000

Métathèses

140	M3C7H16	+	mu.alc.plus	→	MU7	+	alcane.plus	1,6E+12	12200
141	M1C5H12	+	mu.alc.plus	→	MU5	+	alcane.plus	1,2E+12	12200
142	M2C6H14	+	mu.alc.plus	→	MU6	+	alcane.plus	1,2E+12	12200
143	M4C7H16	+	mu.alc.plus	→	MU7r	+	alcane.plus	1,2E+12	11000
144	M5C6H14	+	mu.alc.plus	→	MU6r	+	alcane.plus	1,6E+12	12000

^AA : facteur pré-exponentiel (mol,cm³,s), ^BE : énergie d'activation (cal/mol)

Réduction de type III : le modèle générique

Le mécanisme est le suivant :

MECANISME PRIMAIRE

Amorçages

						k (357°C)		
						<u>(mol,cm³,s)</u>		
1	C5H12			→	radicaux	+	radicaux	2,2E-13
2	C6H14			→	radicaux	+	radicaux	3,7E-13
3	C7H16			→	radicaux	+	radicaux	4,3E-13
4	rC7H16			→	radicaux	+	radicaux	9,0E-13
5	rC6H14			→	radicaux	+	radicaux	4,0E-12

Métathèses

6	radicaux	+	C5H12	→	MU5	+	alcane-moins	7,0E+07
7	radicaux	+	C6H14	→	MU6	+	alcane-moins	7,0E+07
8	radicaux	+	C7H16	→	MU7	+	alcane-moins	9,4E+07

9	radicaux	+	rC7H16	→	MU7r	+	alcane-moins	7,0E+07
10	radicaux	+	rC6H14	→	MU6r	+	alcane-moins	9,4E+07
11	C7H16	+	MU5	→	MU7	+	C5H12	9,4E+07
12	C7H16	+	MU6	→	MU7	+	C6H14	9,4E+07
13	C7H16	+	MU7r	→	MU7	+	rC7H16	9,4E+07
14	C7H16	+	MU6r	→	MU7	+	rC6H14	9,4E+07
15	C5H12	+	MU7	→	MU5	+	C7H16	7,0E+07
16	C5H12	+	MU6	→	MU5	+	C6H14	7,0E+07
17	C5H12	+	MU7r	→	MU5	+	rC7H16	7,0E+07
18	C5H12	+	MU6r	→	MU5	+	rC6H14	7,0E+07
19	C6H14	+	MU7	→	MU6	+	C7H16	7,0E+07
20	C6H14	+	MU5	→	MU6	+	C5H12	7,0E+07
21	C6H14	+	MU7r	→	MU6	+	rC7H16	7,0E+07
22	C6H14	+	MU6r	→	MU6	+	rC6H14	7,0E+07
23	rC7H16	+	MU7	→	MU7r	+	C7H16	1,8E+08
24	rC7H16	+	MU5	→	MU7r	+	C5H12	1,8E+08
25	rC7H16	+	MU6	→	MU7r	+	C6H14	1,8E+08
26	rC7H16	+	MU6r	→	MU7r	+	rC6H14	1,8E+08
27	rC6H14	+	MU7	→	MU6r	+	C7H16	1,1E+08
28	rC6H14	+	MU5	→	MU6r	+	C5H12	1,1E+08
29	rC6H14	+	MU6	→	MU6r	+	C6H14	1,1E+08
30	rC6H14	+	MU7r	→	MU6r	+	rC7H16	1,1E+08

Décompositions

31	MU5			→	radicaux	+	alcène	1,7E+03
32	MU6			→	radicaux	+	alcène	2,4E+03
33	MU7			→	radicaux	+	alcène	2,5E+03
34	MU7			→	radicaux	+	alcène	2,7E+02
35	MU7r			→	radicaux	+	alcène	2,2E+03
36	MU6r			→	radicaux	+	alcène	1,4E+03

Terminaisons

37	MU7	+	MU7	→	produits			1,0E+12
38	MU5	+	MU5	→	produits			1,4E+12
39	MU6	+	MU6	→	produits			1,3E+12
40	MU7r	+	MU7r	→	produits			1,3E+12
41	MU6r	+	MU6r	→	produits			1,4E+12
42	MU7	+	MU5	→	produits			3,8E+12
43	MU7	+	MU6	→	produits			3,6E+12
44	MU7	+	MU7r	→	produits			1,7E+12
45	MU7	+	MU6r	→	produits			3,6E+12
46	MU6	+	MU7r	→	produits			3,6E+12
47	MU5	+	MU6r	→	produits			3,9E+12

48	MU5	+	MU7r	→	produits	3,8E+12
49	MU5	+	MU6	→	produits	3,9E+12
50	MU6	+	MU6r	→	produits	1,9E+12
51	MU7r	+	MU6r	→	produits	3,6E+12

MECANISME SECONDAIRE

Additions

52	MU5	+	alcène	→	mu.alc-plus	4,5E+08
53	MU6	+	alcène	→	mu.alc-plus	4,5E+08
54	MU7	+	alcène	→	mu.alc-plus	4,5E+08
55	MU7r	+	alcène	→	mu.alc-plus	4,5E+08
56	MU6r	+	alcène	→	mu.alc-plus	4,5E+08

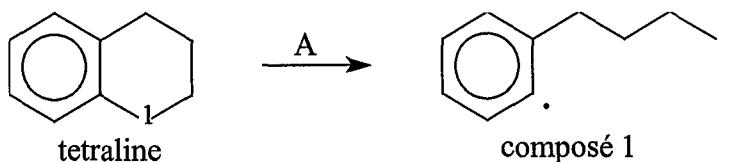
Métathèses

57	C7H16	+	mu.alc-plus	→	MU7	+	alcane-plus	9,4E+07
58	C5H12	+	mu.alc-plus	→	MU5	+	alcane-plus	7,0E+07
59	C6H14	+	mu.alc-plus	→	MU6	+	alcane-plus	7,0E+07
60	rC7H16	+	mu.alc-plus	→	MU7r	+	alcane-plus	1,8E+08
61	rC6H14	+	mu.alc-plus	→	MU6r	+	alcane-plus	1,1E+08

Annexe 4.1

Estimation de l'énergie de dissociation de la liaison C-C alkyle-aryle de la tétraline

Unités: kcal/mol



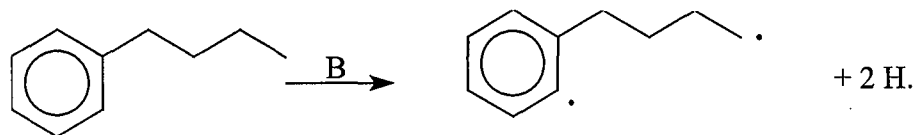
- $D_{C_\phi-C_1}$ = énergie de la liaison C-C alkyle-aryle
- $D_{C_\phi-H}$ = énergie de la liaison C-H d'un carbone benzénique
- D_{C-H} = énergie de la liaison C-H d'un carbone alkyle
- $\Delta_f H^\circ$ = enthalpie standard de la réaction
- $\Delta_f H^\circ$ = enthalpie standard de formation d'une espèce

Pour estimer l'énergie de la liaison C-C alkyle-aryle de la tétraline nous devons calculer $\Delta_f H^\circ$ de la réaction ci-dessus :

$$\Delta_f H^\circ_A = \Delta_f H^\circ(\text{composé 1}) - \Delta_f H^\circ(\text{tétraline}) = D_{C_\phi-C_1}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{tétraline}) = 6,2 \text{ (voir Annexe 4.3)}$$

Pour évaluer $\Delta_f H^\circ(\text{composé 1})$, nous utilisons la réaction suivante :



$$\Delta_f H^\circ_B = \Delta_f H^\circ(\text{composé 1}) + 2 \cdot \Delta_f H^\circ(H.) - \Delta_f H^\circ(\text{butylbenzène}) = D_{C_\phi-H} + D_{C-H}$$

- $\Delta_f H^\circ(\text{butylbenzène})$ = -3,1 (voir Annexe 4.3)
- $\Delta_f H^\circ(H.)$ = 52,1 (voir Annexe 4.3)
- $D_{C_\phi-H}$ = 111,0 (*Berkowitz et al. 1994*)
- D_{C-H} = 99,5 (*Berkowitz et al. 1994*)

$$\Delta_f H^\circ_B = 111,0 + 99,5 = \Delta_f H^\circ(\text{composé 1}) + 2 \cdot 52,1 + 3,1$$

Soit:

$$\Delta_f H^\circ(\text{composé 1}) = 103.2$$

D'où:

$$\Delta_f H^\circ_A = D_{C_\phi-C_1} = 103,2 - 6,2 = 97,0 \quad \text{donc} \quad D_{C_\phi-C_1} = 97,0 \text{ kcal/mol}$$

Annexe 4.2

Mécanisme radicalaire du craquage thermique de la tétraline

Unités : [A] = mol,cm³,s [E] = cal / mol

Les noms et formules développées des composés sont détaillés en Annexe 4.3

F = k ajusté / k estimé

$k = A * \exp(-E / RT)$

				A	E	F
MECANISME PRIMAIRE						
<i>Amorçages</i>						
1	tetralin	=> diradic		6.30E+15	73800	/3,4
2	tetralin	=> 1-tetralyl	+h.	1.30E+16	83900	
3	tetralin	=> 2-tetralyl	+h.	1.30E+16	96400	
RHT						
4	tetralin	+ 1-tetralyl => phbut4	+ dhnaf	2.52E+11	36400	
<i>Métathèses</i>						
5	c12h15	+ tetralin => c12h16	+ 1-tetralyl	3.30E+11	10600	
6	c13h17	+ tetralin => c13h18	+ 1-tetralyl	3.30E+11	10600	
7	h.	+ tetralin => h2	+ 1-tetralyl	4.00E+11	8450	
8	h.	+ tetralin => h2	+ 2-tetralyl	4.00E+11	11175	
9	c12h15	+ tetralin => c12h16	+ 2-tetralyl	4.00E+11	12185	* 2,3
10	c13h17	+ tetralin => c13h18	+ 2-tetralyl	4.00E+11	12185	* 2,4
11	indylm1	+ tetralin => meindane	+ 1-tetralyl	9.00E+11	10925	
12	indylm1	+ tetralin => meindane	+ 2-tetralyl	9.00E+11	13700	
13	indyl	+ tetralin => indan	+ 1-tetralyl	4.00E+11	16000	
14	phyylben	+ tetralin => phybuen	+ 1-tetralyl	4.00E+11	6900	
15	o-xyllyl	+ tetralin => o-xylen	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14740	
16	m-2rp2	+ tetralin => me2pyl	+ 1-tetralyl	4.00E+11	12185	
17	me-rphy	+ tetralin => toluene	+ 1-tetralyl	4.00E+11	6900	
18	c2h4sty	+ tetralin => o-etsy	+ 1-tetralyl	4.00E+11	10925	
19	styryl	+ tetralin => phealke	+ 1-tetralyl	4.00E+11	6900	
20	o-xyllyd	+ tetralin => o-xyllyl	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14740	

21	c20h21	+ tetralin	=>c20h22	+ 1-tetralyl	4.00E+11	16000
22	ch3	+ tetralin	=> 1-tetralyl	+ ch4	4.00E+11	12185
23	c3h7	+ tetralin	=> 1-tetralyl	+ c3h8	4.00E+11	12185
24	c2h5	+ tetralin	=> 1-tetralyl	+ c2h6	4.00E+11	10925
25	benzyl	+ tetralin	=> toluene	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14740 * 3
26	phbut1	+ tetralin	=> butbz	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14740 / 4
27	phbut2	+ tetralin	=> butbz	+ 1-tetralyl	1.00E+11	12185
28	phbut3	+ tetralin	=> butbz	+ 1-tetralyl	1.00E+11	12185
29	phbut4	+ tetralin	=> butbz	+ 1-tetralyl	4.00E+11	10925
30	c8h9	+ tetralin	=> etbenz	+ 1-tetralyl	4.00E+11	10925 * 1,6
31	ch2-2pe	+ tetralin	=> me2pey	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14700
32	diradic	+ tetralin	=> ch2-2p	+ 1-tetralyl	4.00E+11	10900
33	diradic	+ tetralin	=> m-2rpyl	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14700 * 1,2
34	ch2-2p	+ tetralin	=> me2pyl	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14700
35	m-2rpyl	+ tetralin	=> me2pyl	+ 1-tetralyl	1.00E+12	11900
36	mindyl	+ tetralin	=> 1-tetralyl	+ meindane	4.00E+11	16300

Isomérisations

37	tetralin	+ 1-tetralyl	=> tetralin	+ 2-tetralyl	1.20E+12	23100
38	tetralin	+ 2-tetralyl	=> tetralin	+ 1-tetralyl	5.00E+07	12200

Contractions de cycle

39	2-tetralyl	=> indylm1		2.00E+11	21400 / 5
40	indylm1	=> 2-tetralyl		1.90E+11	14900

Décompositions

41	c20h21	=> 1-tetralyl	+ dhnaf	3.20E+13	29550
42	phbut1	=> phealke	+ c2h5	1.50E+15	36200
43	phbut2	=> phealkplus	+ ch3	1.60E+14	29100
44	phbut3	=> c3h6	+ benzyl	6.30E+14	26300
45	phbut4	=> c2h4	+ c8h9	2.50E+13	26800 * 5
46	1-tetralyl	=> dhnaf	+ h.	1.10E+14	44000 * 5
47	2-tetralyl	=> dhnaf	+ h.	1.10E+14	35400 * 3,4
48	c10h13	=> phbut4		1.00E+14	5000 * 1,4
49	bc10h13	=> phbut3		1.00E+14	5000 * 10
50	bc10h12	=> toluene	+ c3h7	1.00E+14	5000
51	diradic	=> me2pey		1.00E+12	1000
52	diradic	=> benzocyclobutane	+ c2h4	3.16E+13	6000
53	diradic	=> ch2-2pe	+ h.	3.16E+13	35000
54	diradic	=> o-xyldy	+ c2h4	3.00E+13	26000
55	2-tetralyl	=> ch2-2pe		3.50E+13	28200
56	m-2rpyl	=> o-xylyl	+ c2h4	7.00E+13	25100
57	m-2rp2	=> me-rphy	+ c3h6	3.00E+13	38900
58	indylm1	=> phylben		3.50E+13	35000 / 4,6
59	phylben	=> indylm1		1.00E+12	6000 * 2,3
60	1-tetralyl	=> c2h4sty		3.50E+13	36250
61	indylm1	=> c2h4sty		3.50E+13	26950
62	c2h4sty	=> styryl	+ c2h4	3.00E+13	34400
63	2-tetralyl	=> phylben		3.50E+13	38250 / 2

Additions

64	h.	+ tetralin	=>c10h13	3.00e+13	2850	/ 1,5
65	h.	+ me2pyl	=>bc10h12	2.00E+13	3850	/ 2
66	c2h4sty		=> 1-tetralyl	2.29E+08	3450	* 10
67	c2h4sty		=>indylm1	4.80E+11	13450	
68	phyylben		=>2-tetralyl	4.60E+11	2150	
69	ch2-2pe		=>2-tetralyl	3.30E+10	12200	

Dismutations

70	1-tetralyl	+ 1-tetralyl	=>tetralin	+ dhnaf	1.26E+12	1728
71	1-tetralyl	+ 2-tetralyl	=>tetralin	+ dhnaf	1.26E+12	0
72	1-tetralyl	+ indylm1	=>meindane	+ dhnaf	1.26E+12	0
73	1-tetralyl	+ indylm1	=>meindene	+ tetralin	1.26E+12	0
74	phbut1	+ phbut1	=>butbz	+ phybuen	2.52E+12	1300
75	1-tetralyl	+ phbut1	=>dhnaf	+ butbz	2.52E+12	1080
76	mindyl	+ mindyl	=>meindane	+ meindene	6.30E+12	2200

Recombinaisons

77	1-tetralyl	+ 1-tetralyl	=>c20h22	1.70E+12	0
78	1-tetralyl	+ 2-tetralyl	=>c20h22	1.70E+12	0
79	2-tetralyl	+ 2-tetralyl	=>c20h22	1.70E+12	0

MECANISME SECONDAIRE**Amorçages**

80	c12h16	=>c2h5	+ 1-tetralyl	2.00E+16	73400
81	c13h18	=>c3h7	+ 2-tetralyl	2.00E+16	73400
82	meindane	=>ch3	+ indyl	4.00E+16	70400 * 2
83	dhnaf	+ dhnaf => 1-tetralyl	+ hnatyl1	8.00E+11	37200
84	tetralin	+ dhnaf => 1-tetralyl	+ 2-tetralyl	1.60E+12	51100
85	tetralin	+ dhnaf => 1-tetralyl	+ 1-tetralyl	1.60E+12	42100
86	nafln	+ dhnaf => hnatyl1	+ hnatyl1	1.60E+12	49400
87	tetralin	+ meindane => 1-tetralyl	+ mindyl	1.60E+12	49400
88	tetralin	+ phybuen => 1-tetralyl	+ phbut4	1.60E+12	50000
89	tetralin	+ phybuen => 1-tetralyl	+ phbut3	1.60E+12	46400
90	tetralin	+ me2pey => 1-tetralyl	+ m-2rp2	1.00E+12	47000
91	tetralin	+ me2pey => 1-tetralyl	+ m-2rpyl	1.60E+12	49000
92	tetralin	+ c3h6 => 1-tetralyl	+ c3h7	1.60E+12	47000
93	tetralin	+ c2h4 => 1-tetralyl	+ c2h5	1.60E+12	47000
94	butbz	=> c3h7	+ benzyl	3.00E+14	65000
95	tetralin	+ phealke => 1-tetralyl	+ c8h9	1.60E+12	51722

RHT

96	hnatyl1	+ dhnaf => nafln	+ 1-tetralyl	1.26E+11	11300
----	---------	------------------	--------------	----------	-------

97	hnatyl1	+ dhnaf	=> naftln	+2-tetralyl	1.26E+11	15100
98	tetralin	+ hnatyl1	=> phbut4	+ naftln	1.26E+11	26705
99	tetralin	+ ralkyl2	=> phbut4	+ ralkene	5.05E+11	32600
100	tetralin	+ ralkyl1	=> phbut4	+ ralkene	5.05E+11	30200
101	1-tetralyl	+ phybuen	=> dhnaf	+ phbut4	1.26E+11	22740
102	1-tetralyl	+ phybuen	=> dhnaf	+ phbut3	1.26E+11	20400
103	2-tetralyl	+ phybuen	=> dhnaf	+ phbut4	1.26E+11	16045
104	1-tetralyl	+ me2pey	=> dhnaf	+ m-2rp2	1.26E+11	22335
105	1-tetralyl	+ me2pey	=> dhnaf	+ m-2rpyl	1.26E+11	24675
106	hnatyl1	+ me2pey	=> naftln	+ m-2rp2	1.26E+11	13350
107	hnatyl1	+ me2pey	=> naftln	+ m-2rpyl	1.26E+11	14610
108	1-tetralyl	+ phealke	=> dhnaf	+ c8h9	1.26E+11	24105

Métathèses

109	1-tetralyl	+ dhnaf	=> tetralin	+ hnatyl1	1.00E+11	13900
110	2-tetralyl	+ dhnaf	=> tetralin	+ hnatyl1	1.00E+11	10100
111	1-tetralyl	+ dhnaf	=> tetralin	+ hnatyl2	1.00E+11	15600 * 4
112	2-tetralyl	+ dhnaf	=> tetralin	+ hnatyl2	1.00E+11	11800
113	indylm1	+ dhnaf	=> meindane	+ hnatyl1	2.00E+11	8825 * 3
114	indylm1	+ dhnaf	=> meindane	+ hnatyl2	2.00E+11	10575 / 2
115	benzyl	+ meindane	=> toluene	+ indylm1	3.00E+11	23000 * 7
116	butbz	+ 1-tetralyl	=> phbut4	+ tetralin	9.00E+11	25425 * 7
117	butbz	+ 1-tetralyl	=> phbut3	+ tetralin	1.40E+12	23085 * 1,5
118	butbz	+ 1-tetralyl	=> phbut2	+ tetralin	1.40E+12	23085
119	butbz	+ 1-tetralyl	=> phbut1	+ tetralin	3.00E+11	18340 / 4
120	1-tetralyl	+ meindane	=> tetralin	+ mindyl	2.90E+09	16300

Décompositions

121	ralketyl2	=> ralkene	+ 1-tetralyl	3.80E+13	27000
122	dhnaf	=> hnatyl1	+ h.	1.00E+16	77900 * 10
123	hnatyl1	=> naftln	+ h.	8.00E+14	29888
124	hnatyl2	=> naftln	+ h.	8.00E+13	27000 * 3,2

Additions

125	1-tetralyl	+ dhnaf	=> c20h21	1.26E+11	10850
126	c2h4	+ 1-tetralyl	=> c12h15	1.26E+11	13800
127	c3h6	+ 1-tetralyl	=> c13h17	1.26E+11	15100
128	h.	+ dhnaf	=> 1-tetralyl	2.00E+13	1500
129	meindane	+ h.	=> bc10h13	9.00E+13	2850 * 2,2

Dismutations

130	1-tetralyl	+ hnatyl1	=> dhnaf	+ dhnaf	1.26E+12	2808
131	hnatyl1	+ hnatyl1	=> naftln	+ dhnaf	1.26E+12	126
132	hnatyl1	+ 1-tetralyl	=> naftln	+ tetralin	1.26E+12	0

Annexe 4.3

Enthalpies de formation et entropies des espèces impliquées dans la pyrolyse de la tétraline

T.D.O.C. : Thermochemical Data of Organic Compounds

Pour l'entropie les valeurs choisies sont en **gras**

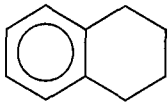
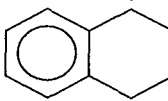
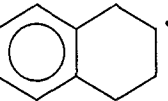
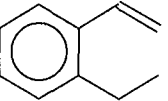
Littérature citée : (1) : Frantz et Camaioni, 1980

(2) : Poutsma, 1990

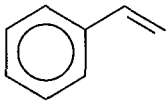
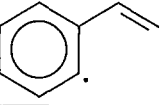
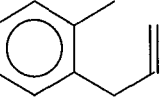
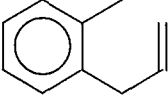
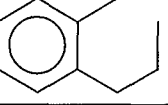
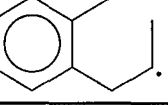
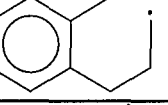
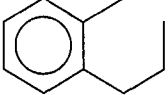
(3) : TRC, 1986

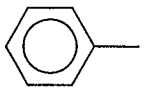
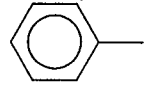
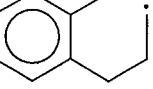

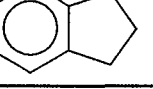
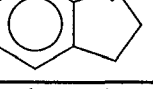


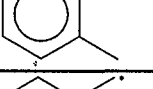
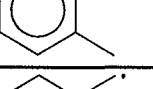
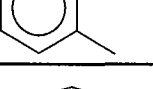
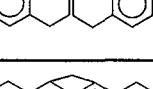
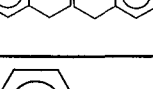
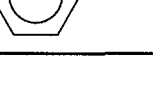
(4) : Muller et al., 1995

(?) : valeur incertaine

Composés	Formule	$\Delta_f H^\circ$ 298K, kcal/mol	Références - Commentaires	S° (298 K, cal/mol.K)		
				TRC (3)	THERGAS (4)	Publication
tétralin		6.2	T.D.O.C (<i>Pedley et al., 1986</i>)	88.3	87.0	87.6 (2)
1-tétralyl		39.1	<i>McMillen et al., 1987b</i>		69.4	74.4 (1)
2-tétralyl		50.0	BDE H secondaire = 95,9 kcal/mol		69.5	90.9 (1)
H ₂		0.0		30.7	31.2	31.0 (2)
H.		52.1	<i>NASA, 1997</i>	27.4	27.4	
o-etsty		23.2	<i>Benson, 1976</i>		100.6	

C ₂ H ₄ sty		70.6	BDE H primaire = 99.5 kcal/mol		102.7	105.8 (1)
meindane		9.7	Correction de cycle = 6,35 kcal/mol (Benson, 1976)		92.9	90.6 (2)
indylm1		57.1	BDE H primaire = 99.5 kcal/mol		67.7	94.1 (1)
mindyl		40.6	BDE H benzylique = 83,0 kcal/mol		67.2 (?)	
meindene		33.6	Benson, 1976		62.4 (?)	
dhnaf		31.6	McMillen et al., 1987b		85.6	84.8 (2)
hnatyl1		58.5	BDE H benzylique = 88,6 kcal/mol		65.3	
hnatyl2		63.5	BDE H secondaire = 95,9 kcal/mol		65.3	
phybuen		27.2	Benson, 1976		103.3	
phyylben		86.1	BDE H aryle = 111 kcal/mol		105.6	
phybut1en		22.7	Benson, 1976		100.8	
butbz		-3.1	T.D.O.C (Pedley et al., 1986)	105.0	105.0	107 (2)
phbut4		44.3	BDE H primaire = 99.5 kcal/mol		107.1	
phbut3		40.7	BDE H secondaire = 95,9 kcal/mol		107.3	
phbut2		40.7	BDE H secondaire = 95,9 kcal/mol		107.3	
phbut1		33.4	BDE H benzylique = 88,6 kcal/mol		105.7	

phealke		35.3	<i>Benson, 1976</i>	82.5	82.5	
styryl		94.2	BDE H aryle = 111 kcal/mol		84.8	
C ₂ H ₆		-20.0	<i>NASA, 1997</i>	54.8	54.8	
C ₂ H ₅		28.4	<i>NASA, 1997</i>		58.9	
C ₂ H ₄		12.5	<i>NASA, 1997</i>	52.4	52.4	
C ₃ H ₈		-24.8	<i>NASA, 1997</i>	64.6	64.5	
C ₃ H ₆		4.8	<i>NASA, 1997</i>	63.7	63.8	
1-C ₃ H ₇		22.6	<i>NASA, 1997</i>		67.9	
2-C ₃ H ₇		19.0	<i>NASA, 1997</i>		66.7	
me2pey		25.5	<i>Benson, 1976</i>		103.0	
CH ₂ -2pe		62.0	BDE H benzylique = 88,6 kcal/mol		102.9	105.3 (1)
me2pyl		-4.9	<i>Benson, 1976</i>	103.3	103.3	
m-2rp2		38.9	BDE H secondaire = 95,9 kcal/mol		105.5	
m-2rpyl		42.5	Using BDE primary H = 99.5 kcal/mol		105.3	
CH ₂ -2p		31.6	BDE H benzylique = 88,6 kcal/mol		103.1	

toluene		12.0	T.D.O.C (Pedley et al., 1986)	76.5	76.6	
me-rphy		70.9	BDE H aryle = 111 kcal/mol		75.4	
diradic		79.0	BDE H benzylique = 88.6 kcal/mol and H primaire = 99.5 kcal/mol		79.0	
naftln		36.1	McMillen et al. 1987b		79.7	
indan		13.5	Benson, 1976	79.6	80.2	80 (2)
indyl		46.4	BDE H benzylique = 88,6 kcal/mol		58.8	
etbenz		7.1	Pedley et al., 1986		60.0	
C ₈ H ₉		54.5	BDE H primaire = 99.5 kcal/mol	86.2	86.1	
o-xylen		4.6	Pedley et al., 1986		88.2	
o-xylyl		41.1	BDE H benzylique = 88,6 kcal/mol	84.6	84.3	
o-xyldy		77.6	BDE H benzylique = 88,6 kcal/mol		85.6	
C ₂₀ H ₂₂		19.1	BDE C-C = 72 kcal/mol		?	
C ₂₀ H ₂₁		52.0	BDE H benzylique = 85 kcal/mol		?	
benzyl		48.5	Benson, 1976		75.4	
CH ₄		-17.9	NASA, 1997	44.5	44.5	
CH ₃		35.0	NASA, 1997		46.4	46.4 (1)

Annexe 4.4**Mécanisme radicalaire de la transformation thermique des mélanges hexadécane-tétraline et hexadécane-toluène**

Unités : [A] = mol,cm³,s [E] = cal/mol

Les noms et formules développées des composés sont détaillés en Annexe 4.3

F = k ajusté / k estimé

k = A * exp(-E / RT)

				A	E	F
n-hexadécane pur						
<i>Amorçage</i>						
1	n-C ₁₆ H ₃₄	=> ralkyl1	+ ralkyl1	4.73E+17	83600	
<i>Métathèses</i>						
2	ralkane + C ₁₆ H ₃₃ .	=> ralkyl1	+ n-C ₁₆ H ₃₄	1.20E+12	18340	* 2
3	ralkane + C ₁₆ H ₃₃ .	=> ralkyl2	+ n-C ₁₆ H ₃₄	4.80E+12	16000	* 2
4	ralkyl1 + n-C ₁₆ H ₃₄	=> ralkane	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	11200	/ 8
5	ralkyl2 + n-C ₁₆ H ₃₄	=> ralkane	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	12200	/ 8
6	dalkyl2 + n-C ₁₆ H ₃₄	=> dalkane	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	12200	
<i>Décompositions</i>						
7	C ₁₆ H ₃₃ .	=> ralkene	+ ralkyl1	1.00E+14	29100	* 3,6
8	dalkyl2	=> ralkene	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.50E+13	29100	
<i>Addition</i>						
9	ralkene + C ₁₆ H ₃₃ .	=> dalkyl2		2.50E+11	8000	

Recombinaisons

10 $C_{16}H_{33}$ + $C_{16}H_{33}$ \Rightarrow $C_{32}H_{66}$ 1.60E+12 0

Toluène pur*Amorçage*

11 toluene \Rightarrow benzyl + H. 3.10E+15 89200

Métathèses

12 H. + toluene \Rightarrow benzyl + H_2 5.00E+14 12500

13 benzyl + H_2 \Rightarrow H. + toluene 2.82E+12 14500

14 CH_3 . + toluene \Rightarrow benzyl + CH_4 4.00E+11 9500

15 CH_3 . + H_2 \Rightarrow CH_4 + H. 5.00E+11 10500

16 H. + CH_4 \Rightarrow CH_3 . + H_2 1.20E+14 11900

Addition ipso

17 H. + toluene \Rightarrow benzene + CH_3 . 1.20E+13 5120

Recombinaisons

18 benzyl + CH_3 . \Rightarrow etbenz 1.19E+13 220

19 H. + benzyl \Rightarrow toluene 3.01E+14 0

20 benzyl + benzyl \Rightarrow dibzethane 1.26E+13 0

Tétraline pure*MECANISME PRIMAIRE**Amorçages*

21 tetralin \Rightarrow 1-tetralyl + H. 1.30E+16 83900

22 tetralin \Rightarrow 2-tetralyl + H. 1.30E+16 96400

23 tetralin \Rightarrow diradic 6.30E+15 73800 / 3,4

Métathèses

24 $C_{12}H_{15}$ + tetralin \Rightarrow $C_{12}H_{16}$ + 1-tetralyl 3.30E+11 10600

25 $C_{13}H_{17}$ + tetralin \Rightarrow $C_{13}H_{18}$ + 1-tetralyl 3.30E+11 10600

26 H. + tetralin \Rightarrow H_2 + 1-tetralyl 4.00E+11 8450 * 4

27 H. + tetralin \Rightarrow H_2 + 2-tetralyl 4.00E+11 11175

28 indylm1 + tetralin \Rightarrow meindane + 1-tetralyl 3.00E+11 10925 / 1,3

29	indylm1	+ tetralin	=> meindane	+ 2-tetralyl	3.00E+11	13700	/ 1,3
30	indyl	+ tetralin	=> indan	+ 1-tetralyl	4.00E+11	16000	
31	phyylben	+ tetralin	=> phybuen	+ 1-tetralyl	4.00E+11	6900	
32	o-xylyl	+ tetralin	=> o-xylene	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14740	
33	m-2rp2	+ tetralin	=> me2pyl	+ 1-tetralyl	4.00E+11	12185	
34	me-rphy	+ tetralin	=> toluene	+ 1-tetralyl	4.00E+11	6900	
35	c2h4sty	+ tetralin	=> o-etsty	+ 1-tetralyl	4.00E+11	10925	
36	styryl	+ tetralin	=> phealke	+ 1-tetralyl	4.00E+11	6900	
37	o-xyldy	+ tetralin	=> o-xylyl	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14740	
38	C ₂₀ H ₂₁	+ tetralin	=> C ₂₀ H ₂₂	+ 1-tetralyl	4.00E+11	16000	
39	CH ₃ .	+ tetralin	=> 1-tetralyl	+ CH ₄	4.00E+11	12185	
40	C ₃ H ₇	+ tetralin	=> 1-tetralyl	+ C ₃ H ₈	4.00E+11	12185	
41	C ₂ H ₅	+ tetralin	=> 1-tetralyl	+ C ₂ H ₆	4.00E+11	10925	
42	ch2-2pe	+ tetralin	=> me2pey	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14700	
43	diradic	+ tetralin	=> ch2-2p	+ 1-tetralyl	4.00E+11	10900	
44	diradic	+ tetralin	=> m-2rpyl	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14700	
45	ch2-2p	+ tetralin	=> me2pyl	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14700	
46	m-2rpyl	+ tetralin	=> me2pyl	+ 1-tetralyl	2.00E+11	11900	/ 4
47	phbut1	+ tetralin	=> butbz	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14740	
48	phbut2	+ tetralin	=> butbz	+ 1-tetralyl	4.00E+11	12185	
49	phbut3	+ tetralin	=> butbz	+ 1-tetralyl	4.00E+11	12185	
50	phbut4	+ tetralin	=> butbz	+ 1-tetralyl	4.00E+11	10925	

Isomérisations

51	tetralin	+ 1-tetralyl	=> tetralin	+ 2-tetralyl	4.00E+11	23100	
52	tetralin	+ 2-tetralyl	=> tetralin	+ 1-tetralyl	1.00E+08	12200	

Contractions de cycle

53	2-tetralyl		=> indylm1		2.00E+11	21400	/ 5
54	indylm1		=> 2-tetralyl		1.90E+11	14900	

Décompositions

55	C ₂₀ H ₂₁		=> 1-tetralyl	+ dhnaf	3.20E+13	29550	
56	1-tetralyl		=> dhnaf	+ H.	1.10E+14	44000	* 3,2
57	2-tetralyl		=> dhnaf	+ H.	1.10E+14	35400	* 1,4
58	C ₁₀ H ₁₃		=> phbut4		1.00E+14	5000	
59	bC ₁₀ H ₁₃		=> phbut3		1.00E+14	5000	
60	bC ₁₀ H ₁₂		=> toluene	+ C ₃ H ₇ .	1.00E+14	5000	
61	phbut1		=> phealke	+ C ₂ H ₅ .	1.50E+15	38200	
62	phbut2		=> phealkplus	+ CH ₃ .	1.60E+13	29100	
63	phbut3		=> C ₃ H ₆	+ benzyl	6.30E+14	28300	

64	phbut4	=>	C ₂ H ₄	+ C ₈ H ₉ .	2.50E+13	26800	* 3,4
65	diradic	=>	me2pey		1.00E+12	1000	
66	diradic	=>	c-c4bz	+ C ₂ H ₄	3.16E+13	6000	
67	diradic	=>	ch2-2pe	+ H.	3.16E+13	35000	
68	diradic	=>	o-xyldy	+ C ₂ H ₄	3.00E+13	26000	
69	2-tetralyl	=>	ch2-2pe		3.50E+13	28200	/ 4,6
70	m-2rpyl	=>	o-xylyl	+ C ₂ H ₄	7.00E+13	25100	* 2,3
71	m-2rp2	=>	me-rphy	+ C ₃ H ₆	3.00E+13	38900	
72	indylm1	=>	phyylben		3.50E+13	35000	
73	phyylben	=>	indylm1		1.00E+12	6000	
74	1-tetralyl	=>	c2h4sty		1.75E+13	36250	/ 2
75	c2h4sty	=>	styryl	+ C ₂ H ₄	3.00E+13	34400	
76	2-tetralyl	=>	phyylben		3.50E+13	38250	

Additions

77	H.	+ tetralin	=>	C ₁₀ H ₁₃	3.00E+13	2850	/ 1,5
78	H.	+ me2pyl	=>	bC ₁₀ H ₁₂	2.00E+13	3850	/ 2
79	c2h4sty		=>	1-tetralyl	2.29E+08	3450	* 10
80	c2h4sty		=>	indylm1	4.80E+11	13450	
81	phyylben		=>	2-tetralyl	4.60E+11	2150	
82	ch2-2pe		=>	2-tetralyl	3.30E+10	12200	* 1,6

Dismutations

83	1-tetralyl	+ 1-tetralyl	=>	tetralin	+ dhnaf	1.26E+12	1728
84	1-tetralyl	+ 2-tetralyl	=>	tetralin	+ dhnaf	1.26E+12	0
85	1-tetralyl	+ indylm1	=>	meindane	+ dhnaf	1.26E+12	0
86	1-tetralyl	+ indylm1	=>	meindene	+ tetralin	1.26E+12	0
87	phbut1	+ phbut1	=>	butbz	+ phybuen	2.52E+12	1300
88	1-tetralyl	+ phbut1	=>	dhnaf	+ butbz	2.52E+12	1080

Recombinaisons

89	1-tetralyl	+ 1-tetralyl	=>	C ₂₀ H ₂₂	1.70E+12	0	
90	1-tetralyl	+ 2-tetralyl	=>	C ₂₀ H ₂₂	1.70E+12		
91	2-tetralyl	+ 2-tetralyl	=>	C ₂₀ H ₂₂	1.70E+12		

MECANISME SECONDAIRE**Amorçages**

92	C ₁₂ H ₁₆	=>	C ₂ H ₅ .	+ 1-tetralyl	2.00E+16	73400	
93	C ₁₃ H ₁₈	=>	C ₃ H ₇ .	+ 2-tetralyl	2.00E+16	73400	

94	meindane		=> CH ₃ .	+ indyl	4.00E+15	70400	/ 5
95	dhnaf	+ dhnaf	=> 1-tetralyl	+ hnatyl1	8.00E+11	37200	
96	tetralin	+ dhnaf	=> 1-tetralyl	+ 2-tetralyl	1.60E+12	51100	
97	tetralin	+ dhnaf	=> 1-tetralyl	+ 1-tetralyl	1.60E+12	42100	
98	naftln	+ dhnaf	=> hnatyl1	+ hnatyl1	1.60E+12	49400	
99	tetralin	+ meindane	=> 1-tetralyl	+ mindyl	1.60E+12	49400	
100	tetralin	+ phybuen	=> 1-tetralyl	+ phbut4	1.60E+12	50000	
101	tetralin	+ phybuen	=> 1-tetralyl	+ phbut3	1.60E+12	46400	
102	tetralin	+ me2pey	=> 1-tetralyl	+ m-2rp2	1.00E+12	47000	
103	tetralin	+ me2pey	=> 1-tetralyl	+ m-2rpyl	1.60E+12	49000	
104	tetralin	+ C ₃ H ₆	=> 1-tetralyl	+ C ₃ H ₇ .	1.60E+12	47000	
105	tetralin	+ C ₂ H ₄	=> 1-tetralyl	+ C ₂ H ₅ .	1.60E+12	47000	
106	butbz		=> C ₃ H ₇ .	+ benzyl	3.00E+14	65000	
107	tetralin	+ phealke	=> 1-tetralyl	+ C ₈ H ₉ .	1.60E+12	51722	

Métathèses

108	1-tetralyl	+ dhnaf	=> tetralin	+ hnatyl1	1.00E+11	13900	
109	2-tetralyl	+ dhnaf	=> tetralin	+ hnatyl1	1.00E+11	10100	
110	1-tetralyl	+ dhnaf	=> tetralin	+ hnatyl2	1.00E+11	15600	
111	2-tetralyl	+ dhnaf	=> tetralin	+ hnatyl2	1.00E+11	11800	
112	indylm1	+ dhnaf	=> meindane	+ hnatyl1	2.00E+11	8825	
113	indylm1	+ dhnaf	=> meindane	+ hnatyl2	2.00E+11	10575	
114	benzyl	+ meindane	=> toluene	+ indylm1	3.00E+11	23000	
115	benzyl	+ tetralin	=> toluene	+ 1-tetralyl	4.00E+11	14740	
116	butbz	+ 1-tetralyl	=> phbut4	+ tetralin	9.00E+11	25425	* 3
117	butbz	+ 1-tetralyl	=> phbut3	+ tetralin	7.00E+11	23085	*3,3
118	butbz	+ 1-tetralyl	=> phbut2	+ tetralin	7.00E+11	23085	* 3,3
119	butbz	+ 1-tetralyl	=> phbut1	+ tetralin	3.00E+11	18340	* 1,5
120	1-tetralyl	+ meindane	=> tetralin	+ mindyl	2.90E+09	16300	
121	C ₈ H ₉	+ tetralin	=> etbenz	+ 1-tetralyl	4.00E+11	10925	
122	1-tetralyl	+ phealke	=> dhnaf	+ C ₈ H ₉	1.26E+11	24105	

Décompositions

123	dhnaf		=> hnatyl1	+ H.	1.00E+16	77900	
124	hnatyl1		=> naftln	+ H.	8.00E+14	29888	* 10
125	hnatyl2		=> naftln	+ H.	8.00E+13	27000	

Additions

126	1-tetralyl	+ dhnaf	=> C ₂₀ H ₂₁		1.26E+11	10850	
127	C ₂ H ₄	+ 1-tetralyl	=> C ₁₂ H ₁₅		1.26E+11	13800	
128	C ₃ H ₆	+ 1-tetralyl	=> C ₁₃ H ₁₇		1.26E+11	15100	

129 H.	+ dhnaf	=> 1-tetralyl		2.00E+13	1500
130 meindane	+ H.	=> bC ₁₀ H ₁₃		4.00E+13	2850
131 indylm1		=> c2h4sty		3.50E+13	26950

Dismutations

132 1-tetralyl	+ hnatyl1	=> dhnaf	+ dhnaf	1.26E+12	2808
133 hnatyl1	+ hnatyl1	=> nafiln	+ dhnaf	1.26E+12	126
134 hnatyl1	+ 1-tetralyl	=> nafiln	+ tetralin	1.26E+12	0

*REACTIONS CROISEES ENTRE N-HEXADECANE, TETRALINE OU TOLUENE**Amorçages*

135 ralkyl1tet		=> ralkyl1	+ 1-tetralyl	2.00E+16	73400
136 n-C ₁₆ H ₃₄	+ dhnaf	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ 1-tetralyl	1.28E+13	51300
137 n-C ₁₆ H ₃₄	+ dhnaf	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ 2-tetralyl	1.28E+13	62200
138 ralkene	+ tetralin	=> ralkyl2	+ 1-tetralyl	1.60E+12	47000
139 ralkene	+ tetralin	=> ralkyl2	+ 2-tetralyl	1.60E+12	55900
140 malkene	+ tetralin	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ 1-tetralyl	3.20E+12	47000
141 ralkene	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> ralkyl2	+ C ₁₆ H ₃₃ .	1.28E+13	57200
142 ralkene	+ dhnaf	=> ralkyl2	+ hnatyl1	8.00E+11	42000
143 n-C ₁₆ H ₃₄	+ phybuen	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ phbut4	1.60E+12	60900
144 n-C ₁₆ H ₃₄	+ phybuen	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ phbut3	1.28E+13	57300
145 n-C ₁₆ H ₃₄	+ C ₃ H ₆	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ C ₃ H ₇ .	1.28E+13	57200
146 n-C ₁₆ H ₃₄	+ C ₂ H ₄	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ C ₂ H ₅ .	1.28E+13	57200
147 toluene	+ ralkene	=> benzyl	+ ralkyl1	1.60E+12	50000

Additions

148 ralkene	+ 1-tetralyl	=> ralktetyl2		1.26E+11	15000
149 ralkyl1	+ dhnaf	=> ralktetyl2		1.26E+11	10200
150 ralkyl2	+ dhnaf	=> ralktetyl2		1.26E+11	12000
151 ralkene	+ ralkyl1	=> C ₁₆ H ₃₃ .		5.60E+11	7000
152 ralkene	+ ralkyl2	=> C ₁₆ H ₃₃ .		2.50E+11	8000
153 C ₁₆ H ₃₃ .	+ dhnaf	=> mutetetyl2		1.26E+11	12000
154 H.	+ ralkene	=> ralkyl2		2.00E+13	2237
155 H.	+ ralkene	=> ralkyl1		2.00E+13	2644

Métathèses

156 C ₁₆ H ₃₃ .	+ dhnaf	=> n-C ₁₆ H ₃₄	+ hnatyl1	1.00E+11	10085
157 C ₁₆ H ₃₃ .	+ dhnaf	=> n-C ₁₆ H ₃₄	+ hnatyl2	1.00E+11	11835

158	hnatyl1	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> dhnaf	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	26985	
159	hnatyl2	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> dhnaf	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	23735	
160	C ₁₆ H ₃₃ .	+ tetralin	=> n-C ₁₆ H ₃₄	+ 1-tetralyl	2.01E+08	12185	* 3,8
161	C ₁₆ H ₃₃ .	+ tetralin	=> n-C ₁₆ H ₃₄	+ 2-tetralyl	4.00E+11	16000	* 2
162	ralkyl2	+ dhnaf	=> ralkane	+ hnatyl1	5.30E+11	10085	
163	ralkyl1	+ dhnaf	=> ralkane	+ hnatyl1	2.00E+11	8825	
164	ralkyl2	+ dhnaf	=> ralkane	+ hnatyl2	1.30E+11	11835	
165	ralkyl1	+ dhnaf	=> ralkane	+ hnatyl2	2.00E+11	10575	
166	hnatyl1	+ ralkane	=> dhnaf	+ ralkyl2	1.60E+12	26985	
167	hnatyl1	+ ralkane	=> dhnaf	+ ralkyl1	6.00E+11	29325	
168	hnatyl2	+ ralkane	=> dhnaf	+ ralkyl2	4.00E+11	23735	
169	hnatyl2	+ ralkane	=> dhnaf	+ ralkyl1	6.00E+11	26075	
170	ralkyl2	+ tetralin	=> ralkane	+ 1-tetralyl	4.00E+11	12185	
171	ralkyl1	+ tetralin	=> ralkane	+ 1-tetralyl	4.00E+11	10925	
172	ralkyl2	+ tetralin	=> ralkane	+ 2-tetralyl	4.00E+11	16000	
173	ralkyl1	+ tetralin	=> ralkane	+ 2-tetralyl	4.00E+11	14740	
174	n-C ₁₆ H ₃₄	+ 1-tetralyl	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ tetralin	4.00E+11	23085	/ 8
175	n-C ₁₆ H ₃₄	+ 2-tetralyl	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ tetralin	4.00E+11	16000	/ 8
176	H.	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> H ₂	+ C ₁₆ H ₃₃ .	1.60E+12	11175	* 2
177	ralktetyl2	+ tetralin	=> ralkyl1tet	+ 1-tetralyl	4.00E+11	12185	
178	ralktetyl2	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> ralkyl1tet	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	12200	
179	mutetyl2	+ tetralin	=> mutet	+ 1-tetralyl	4.00E+11	12185	
180	mutetyl2	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> mutet	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	12200	
181	indylm1	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> meindane	+ C ₁₆ H ₃₃ .	2.00E+11	14740	/ 1,6
182	dalkyl2	+ tetralin	=> dalkane	+ 1-tetralyl	4.00E+11	12185	
183	indyl	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> indan	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	23085	
184	phyylben	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> phyben	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	10715	
185	o-xylyl	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> o-xylene	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	20745	
186	m-2rp2	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> me2pyl	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	16000	
187	me-rphy	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> toluene	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	10715	
188	c2h4sty	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> o-etsty	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	14740	
189	styryl	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> phealke	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	10715	
190	o-xyldy	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> o-xylyl	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	20745	
191	c20h21	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> c20h22	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	23085	
192	CH ₃ .	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ CH ₄	4.00E+11	12185	
193	c3h7	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ C ₃ H ₈	3.20E+12	12200	
194	c2h5	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ C ₂ H ₆	3.20E+12	11200	
195	ch2-2pe	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> me2pey	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	20700	

196	diradic	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> ch2-2p	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	14700
197	diradic	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> m-2rpyl	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	20700
198	ch2-2p	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> me2pyl	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	20700
199	m-2rpyl	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> me2pyl	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	13700
200	benzyl	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> toluene	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	20700
201	butbz	+ C ₁₆ H ₃₃ .	=> phbut4	+ n-C ₁₆ H ₃₄	3.00E+11	18340
202	butbz	+ C ₁₆ H ₃₃ .	=> phbut3	+ n-C ₁₆ H ₃₄	2.00E+11	16000
203	butbz	+ C ₁₆ H ₃₃ .	=> phbut2	+ n-C ₁₆ H ₃₄	2.00E+11	16000
204	butbz	+ C ₁₆ H ₃₃ .	=> phbut1	+ n-C ₁₆ H ₃₄	2.00E+11	13445
205	phbut1	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> butbz	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	20745
206	phbut2	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> butbz	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	16000
207	phbut3	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> butbz	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	16000
208	phbut4	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> butbz	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	14740
209	c8h9	+ n-C ₁₆ H ₃₄	=> etbenz	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	14740
210	C ₁₆ H ₃₃ .	+ phealke	=> malkene	+ c8h9	2.52E+11	19750
211	toluene	+ ralkyl1	=> ralkane	+ benzyl	4.20E+11	12200
212	toluene	+ ralkyl2	=> ralkane	+ benzyl	4.20E+11	13400
213	toluene	+ C ₁₆ H ₃₃ .	=> n-C ₁₆ H ₃₄	+ benzyl	4.20E+11	13400
214	toluene	+ dalkyl2	=> dalkane	+ benzyl	4.20E+11	13400
215	n-C ₁₆ H ₃₄	+ benzyl	=> C ₁₆ H ₃₃ .	+ toluene	8.40E+11	20800

Terminaisons

216	C ₁₆ H ₃₃ .	+ 1-tetralyl	=> n-C ₁₆ H ₃₄	+ dhnaf	1.26E+12	0
217	C ₁₆ H ₃₃ .	+ 2-tetralyl	=> n-C ₁₆ H ₃₄	+ dhnaf	1.26E+12	0
218	C ₁₆ H ₃₃ .	+ 1-tetralyl	=> malkene	+ tetralin	2.52E+12	522
219	C ₁₆ H ₃₃ .	+ hnatyl1	=> n-C ₁₆ H ₃₄	+ naftln	1.26E+12	0
220	C ₁₆ H ₃₃ .	+ hnatyl2	=> n-C ₁₆ H ₃₄	+ naftln	1.26E+12	0
221	C ₁₆ H ₃₃ .	+ phbut1	=> malkene	+ butbz	3.79E+12	0
222	benzyl	+ C ₁₆ H ₃₃ .	=> malkene	+ toluene	1.30E+12	0
223	benzyl	+ C ₁₆ H ₃₃ .	=> tolmu		1.60E+11	0

Décomposition

224	ralktetyl2		=> ralkene	+ 1-tetralyl	3.80E+13	27000
-----	------------	--	------------	--------------	----------	-------

Annexe 5.1

Mécanisme radicalaire de la transformation thermique du mélange hexadécane-di-isopropyl-di-sulfure

Unités : [A] = mol,cm³,s [E] = cal/mol

$$k = A * \exp(-E / RT)$$

				A	E		
n-hexadécane pur							
<i>Amorçage</i>							
1	n-C ₁₆ H ₃₄	→	ralkyl1 + ralkyl1	4.73E+17	83600		
<i>Métathèses</i>							
2	ralkane + C ₁₆ H ₃₃ .	→	ralkyl1 + n-C ₁₆ H ₃₄	1.20E+12	18340		
3	ralkane + C ₁₆ H ₃₃ .	→	ralkyl2 + n-C ₁₆ H ₃₄	4.80E+12	16000		
4	ralkyl1 + n-C ₁₆ H ₃₄	→	ralkane + C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	11200		
5	ralkyl2 + n-C ₁₆ H ₃₄	→	ralkane + C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	12200		
6	dalkyl2 + n-C ₁₆ H ₃₄	→	dalkane + C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	12200		
<i>Décompositions</i>							
7	C ₁₆ H ₃₃ .	→	ralkene + ralkyl1	1.00E+14	29100		
8	dalkyl2	→	ralkene + C ₁₆ H ₃₃ .	3.50E+13	29100		
<i>Addition</i>							
9	ralkene + C ₁₆ H ₃₃ .	→	dalkyl2	2.50E+11	8000		
<i>Recombinaison</i>							
10	C ₁₆ H ₃₃ .	+	C ₁₆ H ₃₃ .	→	C ₃₂ H ₆₆	1.60E+12	0

Disulfure pur

Amorçage

11	$C_6H_{14}S_2$		$\rightarrow C_3H_7S.$	$+ C_3H_7S.$	2.20E+14	46000
12	C_3H_8S		$\rightarrow C_3H_7.$	$+ HS.$	1.00E+16	75000

Métathèses

13	$C_3H_7S.$	$+ C_6H_{14}S_2$	$\rightarrow C_3H_8S$	$+ C_6H_{13}S_2.$	2.00E+11	9000
14	HS.	$+ C_6H_{14}S_2$	$\rightarrow H_2S$	$+ C_6H_{13}S_2.$	3.20E+11	5000
15	$C_9H_{19}S_3.$	$+ C_6H_{14}S_2$	$\rightarrow C_9H_{20}S_3$	$+ C_6H_{13}S_2.$	2.00E+11	9000

Décomposition par β -scission

16	$C_6H_{13}S_2.$		$\rightarrow C_3H_7S.$	$+ C_3H_6S$	2.00E+13	20000
----	-----------------	--	------------------------	-------------	----------	-------

Addition

17	$C_6H_{13}S_2.$	$+ C_3H_6S$	$\rightarrow C_9H_{19}S_3.$		2.00E+11	7000
----	-----------------	-------------	-----------------------------	--	----------	------

Terminaison

18	$C_6H_{13}S_2.$	$+ C_6H_{13}S_2.$	\rightarrow Produits		2.00E+12	0
----	-----------------	-------------------	------------------------	--	----------	---

Réactions croisées entre n-hexadécane et disulfure*Amorçages*

19	n- $C_{16}H_{34}$	$+ C_3H_6S$	$\rightarrow C_{16}H_{33}.$	$+ C_3H_7S.$	1.28E+13	51300
20	ralkene	$+ C_6H_{14}S_2$	\rightarrow ralkyl2	$+ C_6H_{13}S_2.$	1.28E+13	51300

Métathèses

21	$C_{16}H_{33}.$	$+ C_6H_{14}S_2$	\rightarrow n- $C_{16}H_{34}$	$+ C_6H_{13}S_2.$	2.00E+11	10000
22	$C_6H_{13}S_2.$	$+ n-C_{16}H_{34}$	$\rightarrow C_6H_{14}S_2$	$+ C_{16}H_{33}.$	2.00E+11	11200
23	HS.	$+ n-C_{16}H_{34}$	$\rightarrow H_2S$	$+ C_{16}H_{33}.$	3.20E+11	5000
24	$C_3H_7S.$	$+ n-C_{16}H_{34}$	$\rightarrow C_3H_8S$	$+ C_{16}H_{33}.$	2.00E+11	11200
25	$C_{19}H_{39}S.$	$+ C_6H_{14}S_2$	$\rightarrow C_{19}H_{40}S$	$+ C_6H_{13}S_2.$	2.00E+11	10000
26	$C_{19}H_{39}S.$	$+ n-C_{16}H_{34}$	$\rightarrow C_{19}H_{40}S$	$+ C_{16}H_{33}.$	2.00E+11	11200
27	radical	$+ C_6H_{14}S_2$	\rightarrow sulfure	$+ C_6H_{13}S_2.$	2.00E+11	10000
28	radical	$+ n-C_{16}H_{34}$	\rightarrow sulfure	$+ C_{16}H_{33}.$	2.00E+11	11200

Additions

29	$C_{16}H_{33}.$	$+ C_3H_7S$	$\rightarrow C_{19}H_{40}S.$		2.00E+11	8000
30	ralkene	$+ C_6H_{14}S_2$	\rightarrow radical		2.00E+11	8000

Terminaison

31	$C_{16}H_{33}.$	$+ C_6H_{13}S_2.$	\rightarrow produit		2.00E+13	0
----	-----------------	-------------------	-----------------------	--	----------	---

Annexe 5.2

Mécanisme radicalaire de la transformation thermique du mélange hexadécane-décylbenzène

Unités :

[A] = mol,cm³,s [E] = cal/mol

$$k = A * \exp(-E / RT)$$

				A	E
n-hexadécane pur					
<i>Amorçage</i>					
1	n-C ₁₆ H ₃₄	→ ralkyl1	+ ralkyl1	4.73E+17	83600
<i>Métathèses</i>					
2	ralkane	+ C ₁₆ H ₃₃ .	→ ralkyl1 + n-C ₁₆ H ₃₄	1.20E+12	18340
3	ralkane	+ C ₁₆ H ₃₃ .	→ ralkyl2 + n-C ₁₆ H ₃₄	4.80E+12	16000
4	ralkyl1	+ n-C ₁₆ H ₃₄	→ ralkane + C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	11200
5	ralkyl2	+ n-C ₁₆ H ₃₄	→ ralkane + C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	12200
6	dalkyl2	+ n-C ₁₆ H ₃₄	→ dalkane + C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	12200
<i>Décompositions</i>					
7	C ₁₆ H ₃₃ .	→ ralkene	+ ralkyl1	1.00E+14	29100
8	dalkyl2	→ ralkene	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.50E+13	29100
<i>Addition</i>					
9	ralkene	+ C ₁₆ H ₃₃ .	→ dalkyl2	2.50E+11	8000
<i>Recombinaisons</i>					
10	C ₁₆ H ₃₃ .	+ C ₁₆ H ₃₃ .	→ C ₃₂ H ₆₆	1.60E+12	0

Décylbenzène pur

Amorçage

11	décylbenzène		→ radicaux	+ radicaux	9.00E+15	65000
----	--------------	--	------------	------------	----------	-------

Métathèses

12	radicaux	+ décylbenzène	→ alcanedecyl	+ mudecyl	7.90E+11	10624
13	mudecylplus	+ décylbenzène	→ alcanedecyl	+ mudecyl.	7.90E+11	10624

Décomposition par β -scission

14	mudecyl		→ radicaux	+ styrène	7.60e+15	37300
----	---------	--	------------	-----------	----------	-------

Addition

15	mudecyl	+ styrène	→ mudecylplus		3.00E+10	7000
16	mudecyl	+ nonène	→ mudecylplus		3.00E+10	7000

Réaction de rétroène

17	décylbenzène		→ toluène	+ nonène	6.80E+12	54000
----	--------------	--	-----------	----------	----------	-------

Terminaison

18	mudecyl	+ mudecyl	→ Produits		2.00E+12	0
----	---------	-----------	------------	--	----------	---

Réactions croisées entre n-hexadécane et décylbenzène**Métathèses**

19	C ₁₆ H ₃₃ .	+ décylbenzène	→ n-C ₁₆ H ₃₄	+ mudecyl	7.90E+11	10624
20	C ₁₆ H ₃₃ .	+ toluène	→ n-C ₁₆ H ₃₄	+ benzyl	2.00E+11	10000
21	mudecyl	+ n-C ₁₆ H ₃₄	→ décylbenzène	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	21000
22	benzyl	+ n-C ₁₆ H ₃₄	→ toluène	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	21000
23	mudecylplus	+ n-C ₁₆ H ₃₄	→ alcanedecyl	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	21000
24	mudecylplus.1	+ n-C ₁₆ H ₃₄	→ alcane.bis	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	12200

Additions

25	C ₁₆ H ₃₃ .	+ styrène	→ mudecylplus		2.00E+11	8000
26	C ₁₆ H ₃₃ .	+ nonène	→ mudecylplus.1		2.00E+11	8000
27	mudecyl	+ ralkene	→ mudecylplus		2.00E+11	8000

Terminaisons

28	C ₁₆ H ₃₃ .	+ mudecyl	→ produit		2.00E+13	0
29	C ₁₆ H ₃₃ .	+ benzyl	→ produit		2.00E+13	0
30	benzyl.	+ benzyl	→ produit		2.00E+13	0

Annexe 5.3

Mécanisme radicalaire de la transformation thermique du mélange hexadécane-butylbenzène

Unités : [A] = mol,cm³,s [E] = cal/mol

$$k = A * \exp(-E / RT)$$

				A	E
n-hexadécane pur					
<i>Amorçage</i>					
1	n-C ₁₆ H ₃₄	→ ralkyl1	+ ralkyl1	4.73E+17	83600
<i>Métathèses</i>					
2	ralkane + C ₁₆ H ₃₃ .	→ ralkyl1	+ n-C ₁₆ H ₃₄	1.20E+12	18340
3	ralkane + C ₁₆ H ₃₃ .	→ ralkyl2	+ n-C ₁₆ H ₃₄	4.80E+12	16000
4	ralkyl1 + n-C ₁₆ H ₃₄	→ ralkane	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	11200
5	ralkyl2 + n-C ₁₆ H ₃₄	→ ralkane	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	12200
6	dalkyl2 + n-C ₁₆ H ₃₄	→ dalkane	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.20E+12	12200
<i>Décompositions</i>					
7	C ₁₆ H ₃₃ .	→ ralkene	+ ralkyl1	1.00E+14	29100
8	dalkyl2	→ ralkene	+ C ₁₆ H ₃₃ .	3.50E+13	29100
<i>Addition</i>					
9	ralkene + C ₁₆ H ₃₃ .	→ dalkyl2		2.50E+11	8000
<i>Recombinaison</i>					
10	C ₁₆ H ₃₃ .	+ C ₁₆ H ₃₃ .	→ C ₃₂ H ₆₆	1.60E+12	0

Butylbenzène pur

Amorçage

11	butylbenzène		→ ralkyl1	+ benzyl	3.00E+14	65000
----	--------------	--	-----------	----------	----------	-------

Métathèses

12	ralkyl1	+ butylbenzène	→ alcanedecyl	+ butylbenzyl	7.90E+11	10624
----	---------	----------------	---------------	---------------	----------	-------

13	butylbenzylplus	+ butylbenzène	→ alcanedecyl	+ butylbenzyl	7.90E+11	10624
----	-----------------	----------------	---------------	---------------	----------	-------

Décomposition par β -scission

14	butylbenzyl		→ radicaux	+ styrène	7.60e+15	37300
----	-------------	--	------------	-----------	----------	-------

Additions

15	butylbenzyl	+ styrène	→ butylbenzylplus		3.00E+10	8000
----	-------------	-----------	-------------------	--	----------	------

16	butylbenzyl	+ ralkene	→ butylbenzylplus		3.00E+10	8000
----	-------------	-----------	-------------------	--	----------	------

Réaction de rétroène

17	butylbenzène		→ toluène	+ ralkene	6.80E+12	54000
----	--------------	--	-----------	-----------	----------	-------

Terminaison

18	butylbenzyl	+ butylbenzyl	→ Produits		2.00E+12	0
----	-------------	---------------	------------	--	----------	---

Réactions croisées entre n-hexadécane et décybenzène*Métathèses*

19	C ₁₆ H ₃₃ .	+ butylbenzène	→ n-C ₁₆ H ₃₄	+ butylbenzyl	7.90E+11	10624
----	-----------------------------------	----------------	-------------------------------------	---------------	----------	-------

20	C ₁₆ H ₃₃ .	+ toluène	→ n-C ₁₆ H ₃₄	+ benzyl	2.00E+11	10000
----	-----------------------------------	-----------	-------------------------------------	----------	----------	-------

21	butylbenzyl	+ n-C ₁₆ H ₃₄	→ butylbenzène	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	21000
----	-------------	-------------------------------------	----------------	-------------------------------------	----------	-------

22	benzyl	+ n-C ₁₆ H ₃₄	→ toluène	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	21000
----	--------	-------------------------------------	-----------	-------------------------------------	----------	-------

23	butylbenzylplus	+ n-C ₁₆ H ₃₄	→ alcanedecyl	+ C ₁₆ H ₃₃ .	4.00E+11	21000
----	-----------------	-------------------------------------	---------------	-------------------------------------	----------	-------

Addition

24	C ₁₆ H ₃₃ .	+ styrène	→ butylbenzylplus		2.00E+11	8000
----	-----------------------------------	-----------	-------------------	--	----------	------

Terminaisons

25	C ₁₆ H ₃₃ .	+ butylbenzyl	→ produit		2.00E+13	0
----	-----------------------------------	---------------	-----------	--	----------	---

26	C ₁₆ H ₃₃ .	+ benzyl	→ produit		2.00E+13	0
----	-----------------------------------	----------	-----------	--	----------	---

27	benzyl.	+ benzyl	→ produit		2.00E+13	0
----	---------	----------	-----------	--	----------	---

**AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE**

Service Commun de la Documentation
INPL
Nancy-Brabois

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Madame Sylvie DERENNE, Directeur CNRS, LCBOP, Paris

Monsieur Michel CATHONNET, Directeur CNRS, LCSR, Orléans

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur BOUNACEUR Roda

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

« Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements »

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : **« GENIE DES PROCÉDES »**

NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre, le 22 décembre 2000

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



RESUME

Le but de ce travail est d'obtenir une meilleure compréhension des réactions impliquées dans le craquage thermique des huiles en bassins sédimentaires, et d'étudier leur cinétique en fonction de la température et de la pression. On s'intéresse à la cinétique de pyrolyse des alcanes à basse température, haute pression et conversion élevée ; et on propose trois méthodes de réduction de la taille des mécanismes correspondants. L'effet inhibiteur ou accélérateur de divers composés sur la vitesse de décomposition des alcanes est également étudié. Ces recherches conduisent à la construction d'un modèle cinétique général de 5200 processus représentant la pyrolyse d'un mélange complexe de 52 molécules appartenant à diverses familles chimiques : 30 alcanes linéaires (de CH_4 à $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$), 10 alcanes ramifiés (dont le pristane et le phytane), 2 naphthènes (propylcyclopentane et propylcyclohexane), tétraline, 1-méthylindane, 4 composés aromatiques (benzène, toluène, butylbenzène et décylbenzène), 3 composés hétéroatomiques (un disulfure, un mercaptan et H_2S). Ce modèle est testé à l'aide de données expérimentales provenant de la pyrolyse de deux huiles naturelles : une huile de la Mer du Nord et une huile de Pematang. Il permet de reproduire convenablement les résultats expérimentaux. On simule ensuite le craquage de ces deux huiles en utilisant le scénario thermique suivant : température de départ de 160°C puis vitesse d'enfouissement de 50 m par million d'années (ma) selon un gradient géothermique constant de $30^\circ\text{C}/\text{km}$, soit une vitesse de chauffage de $1,5^\circ\text{C}/\text{ma}$. Dans ces conditions, notre modèle montre que ces deux huiles commencent à se craquer seulement vers $210\text{-}220^\circ\text{C}$ et que leur temps de demi-vie correspond à des températures de $230\text{-}240^\circ\text{C}$. Le modèle permet également de simuler l'évolution des paramètres géochimiques tels que le GOR, le degré API ...

Kinetic modeling of the thermal evolution of crude oils in sedimentary basins

ABSTRACT

The aim of this work is to obtain a better understanding of the reactions involved in the thermal cracking of crude oil in sedimentary basins, and to study its kinetics as a function of temperature and pressure. We study the kinetics of pyrolysis of alkanes at low temperature, high pressure and high conversion and we propose three methods of reduction of the corresponding mechanisms. Several compounds having an inhibiting or accelerating effect on the rate of decomposition of alkanes were also studied. This research led to the construction of a general kinetic model of 5200 elementary steps representing the pyrolysis of a complex mixture of 52 molecules belonging to various chemical families: 30 linear alkanes (from CH_4 to $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$), 10 branched-chain alkanes (including pristane and phytane), 2 naphthenes (propylcyclopentane and propylcyclohexane), tetralin, 1-methylindan, 4 aromatics (benzene, toluene, butylbenzene and decylbenzene), 3 heteroatomic compounds (a disulfide, a mercaptan and H_2S). This model is compared to experimental data coming from the pyrolysis of two oils: one from the North Sea and the other from Pematang. The results obtained show a good agreement between the experimental and simulated values. Then, we simulated the cracking of these two oils by using the following burial scenario: initial temperature of 160°C , 50 m per million years (ma) in a constant geothermal gradient of $30^\circ\text{C}/\text{km}$, implying a heating rate of $1.5^\circ\text{C}/\text{ma}$. Under these conditions, our model shows that these two oils start to crack only towards $210\text{-}220^\circ\text{C}$ and that their time of half-life corresponds to a temperature around $230\text{-}240^\circ\text{C}$. The model also makes it possible to simulate the evolution of geochemical parameters such as the GOR, the API degree...