



HAL
open science

**Etude expérimentale et modélisation de la
décomposition thermique de l'exo-tricyclo [5.2.1.0 2,6]
décane :**

Olivier Herbinet

► **To cite this version:**

Olivier Herbinet. Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo [5.2.1.0 2,6] décane :. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL049N . tel-01752479

HAL Id: tel-01752479

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752479v1>

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

ENSIC – NANCY

THÈSE

Présentée à l'INPL

Ecole doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Département de Chimie Physique des Réactions UMR 7630 CNRS – INPL

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Olivier HERBINET

Ingénieur ENSIC

Sujet :

Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane

Soutenue publiquement le 12 octobre 2006 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

| | | | |
|-------------|-----|-------------------|----------------|
| Président | Mr | E. FAVRE | LSGC, Nancy |
| Rapporteurs | Mr | J.F. PAUWELS | PC2A, Lille |
| | Mr | C. VOVELLE | LCSR, Orléans |
| Examineurs | Mr | J.C. LOISON | LPCM, Bordeaux |
| | Mr | E. DANIAU | MBDA, Bourges |
| | Mme | F. BATTIN-LECLERC | DCPR, Nancy |
| | Mr | R. FOURNET | DCPR, Nancy |
| | Mr | P. M. MARQUAIRE | DCPR, Nancy |

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

ENSIC – NANCY

THÈSE

Présentée à l'INPL

Ecole doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Département de Chimie Physique des Réactions UMR 7630 CNRS – INPL

Pour l'obtention du titre de

DOCTEUR de l'INPL

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Olivier HERBINET

Ingénieur ENSIC

Sujet :

Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane

Soutenue publiquement le 12 octobre 2006 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury

| | | | |
|-------------|-----|-------------------|----------------|
| Président | Mr | E. FAVRE | LSGC, Nancy |
| Rapporteurs | Mr | J.F. PAUWELS | PC2A, Lille |
| | Mr | C. VOVELLE | LCSR, Orléans |
| Examineurs | Mr | J.C. LOISON | LPCM, Bordeaux |
| | Mr | E. DANIAU | MBDA, Bourges |
| | Mme | F. BATTIN-LECLERC | DCPR, Nancy |
| | Mr | R. FOURNET | DCPR, Nancy |
| | Mr | P. M. MARQUAIRE | DCPR, Nancy |

Avant propos

Cette thèse a été réalisée au Département de Chimie Physique des Réactions (UMR 7360 CNRS-INPL) sis dans les locaux de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy.

Mes premiers remerciements vont à mes directeurs de thèse : Paul-Marie MARQUAIRE, Directeur de recherche au CNRS, Frédérique BATTIN-LECLERC, Directeur de recherche au CNRS et René Fournet, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques. Je les remercie pour leur soutien, leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur encadrement de qualité. Je remercie également Gérard SCACCHI, Roda BOUNACEUR et Baptiste SIRJEAN pour leur aide et pour les excellents conseils qu'ils m'ont donnés au cours de la thèse.

Je tiens à remercier vivement MBDA-France qui a financé les travaux réalisés au cours de cette thèse et plus particulièrement Emeric DANIAU, Marc BOUCHEZ et François FALEMPIN pour les intéressantes discussions scientifiques que nous avons eues au cours de nos différentes rencontres.

Je souhaite également exprimer ma reconnaissance aux membres du jury qui ont accepté cette tâche supplémentaire malgré les contraintes que cela impose. Que Messieurs,
Eric Favre, Professeur à l'ENSIC-INPL de Nancy,
Jean François Pauwels, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille,
Christian Vovelle, Directeur de Recherche CNRS au LCSR d'Orléans,
Jean Christophe Loison, Chargé de Recherche CNRS au LPCM de Bordeaux,
Emeric Daniau, Docteur Ingénieur de Recherche, MBDA Bourges,
soient persuadés de l'honneur qu'ils me font en participant à ce jury de thèse.

Je voudrais aussi remercier les différents directeurs du laboratoire pour leur sympathie et pour l'aide qu'ils m'ont donnée pour résoudre les problèmes d'ordre administratif : Marie-Laure VIRIOT, Gérard SCACCHI et Gabriel WILD. Je remercie également les deux organismes de tutelle du laboratoire, le CNRS et l'ENSIC-INPL pour l'aide financière, technique et administrative apportée.

Avant propos

Je souhaite également remercier l'ensemble du personnel du DCPR pour leur aide précieuse, leur conseil et leur disponibilité. Toute ma reconnaissance à Denise, Nathalie, Marie-Jo, Christelle, Valérie, Aurore, Sébastien, Pierre, Alain, Hervé et Christian. Un grand merci également aux enseignants et aux chercheurs du laboratoire pour leur convivialité.

Merci à tous les thésards, ex-thésards et post-doc pour leur sympathie, les coups de main et pour la transmission de leur expérience : Isabelle, Noroanja, Fanny, Hélène, Amélie, Hayet, Matthieu, Mark, Nicolas, Guillaume, Hichem, Medhi, Sylvain, Fred B., Fred L., Mohamed, Christophe, Julien, Baptiste, Benoît, Rémy, Cédric, Jean-Philippe, Emir.

Pour terminer, je remercie l'ensemble des membres de ma famille et plus particulièrement mes parents et mon frère pour leur soutien.

| | |
|---|-----------|
| Introduction | 1 |
| Chapitre 1 : Décomposition thermique d'alcane cycliques et polycycliques | 5 |
| I. Etude de la pyrolyse d'un hydrocarbure de synthèse : l'exo-tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]décane | 5 |
| I.1. Propriétés de l'exo-tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]décane | 5 |
| I.2. Etudes réalisées sur la pyrolyse et l'oxydation de l'exo-tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]décane | 6 |
| II. Pyrolyse de molécules cycliques et polycycliques | 14 |
| II.1. Pyrolyse d'hydrocarbures cycliques | 14 |
| II.2. Pyrolyse d'hydrocarbures polycycliques | 17 |
| II.3. Justification de l'approche biradicalaire | 20 |
| II.3.1. Etude théorique de la formation de biradicaux | 20 |
| II.3.2. Observation expérimentale de la formation de biradicaux | 22 |
| III. Bilan des recherches bibliographiques | 24 |
| Chapitre 2 : Montage expérimental | 25 |
| I. Description du montage de pyrolyse d'hydrocarbures liquides | 25 |
| I.1. Dispositif d'alimentation du réacteur | 26 |
| I.1.1. Alimentation de l'hydrocarbure liquide | 26 |
| I.1.2. Choix et dispositif d'alimentation du gaz diluant | 26 |
| I.1.3. Dispositif de mélange et d'évaporation | 27 |
| I.2. Zone réactionnelle | 28 |
| I.2.1. Description et fonctionnement du réacteur auto agité par jets gazeux | 28 |
| I.2.2. Zone de préchauffage annulaire | 29 |
| I.2.3. Chauffage du réacteur et mesure de la température | 30 |
| I.2.4. Contrôle de la pression | 31 |
| II. Description du dispositif d'analyse des produits de pyrolyse | 31 |
| II.1. Analyse en ligne des produits les plus légers | 31 |
| II.2. Dispositif d'analyse des produits les plus lourds | 33 |
| II.3. Vérification de la cohérence des analyses chromatographiques | 34 |
| II.4. Limite de détection des appareils de chromatographie | 36 |
| II.5. Dépôt de pyrocarbone | 37 |

| | |
|---|-----------|
| III. Validation des techniques expérimentales | 38 |
| III.3. Reproductibilité des expériences | 38 |
| III.2. Bilans massiques | 38 |
| III.3. Rapport C/H (bilans atomiques) | 40 |
| Chapitre 3 : Résultats expérimentaux de la pyrolyse de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane | 43 |
| I. Domaine de l'étude expérimentale | 43 |
| II. Conversion du réactif | 45 |
| II.1. Calcul de la conversion | 45 |
| II.2. Evolution de la conversion du réactif en fonction du temps de passage et de la température | 46 |
| II.3 Influence de la concentration de l'hydrocarbure | 48 |
| III. Produits de la réaction de décomposition thermique du tricyclodécane | 50 |
| III.1. Nature des produits de la réaction | 50 |
| III.2. Evolution des fractions molaires des produits de la réaction | 51 |
| III.3. Distribution des produits de la réaction | 53 |
| III.4. Etude de la sélectivité des produits de la réaction | 56 |
| III.5. Evolution de la distribution des produits à iso-conversion | 59 |
| IV. Caractère endothermique de la réaction. | 60 |
| Chapitre 4 : Mécanisme de la pyrolyse du tricyclodécane | 65 |
| I. Espèces et réactions impliquées dans le mécanisme | 65 |
| I.1. Les réactions d'amorçage unimoléculaire | 65 |
| I.2. Les réactions de transfert et de propagation | 68 |
| I.3. Les réactions de terminaison | 70 |
| I.4. Les réactions moléculaires | 70 |
| II. Architecture du mécanisme | 71 |
| II.1. Les réactions d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane et du 3-cyclopentyl-cyclopentène - devenir des biradicaux | 73 |
| II.2. Les réactions de propagation des radicaux tricyclodécyles | 75 |
| II.3. Les réactions de la base C ₀ -C ₁₆ | 77 |
| II.4. Les réactions des produits primaires | 78 |
| II.5. Mécanisme de la pyrolyse du tricyclodécane | 80 |

| | |
|---|------------|
| III. Les données thermodynamiques et cinétiques | 80 |
| III.1. Données thermodynamiques | 81 |
| III.1.1. Estimation des propriétés thermodynamiques | 81 |
| III.1.2. Tension de cycle des hydrocarbures cycliques et polycycliques | 83 |
| III.2. Paramètres cinétiques des réactions impliquées dans le mécanisme | 85 |
| III.2.1. Les réactions d'amorçage unimoléculaire et de terminaison | 85 |
| III.2.2. Réactions de β -scissions des radicaux et des biradicaux | 88 |
| III.2.3. Réactions de métathèses | 94 |
| III.2.4. Réactions de dismutation interne des biradicaux | 95 |
| III.2.5. Réactions d'isomérisation des radicaux libres | 97 |
| III.2.6. Réactions d'addition | 98 |
| III.2.7. Réactions moléculaires | 98 |
| | |
| Chapitre 5 : Validation et analyse cinétique du mécanisme de la pyrolyse du tricyclodécane | 101 |
| I. Validation du mécanisme | 101 |
| I.1. Comparaison du modèle avec les résultats expérimentaux | 101 |
| I.1.1. Comparaison à faible avancement | 101 |
| I.1.2. Comparaison à plus fort avancement | 104 |
| I.1.3. Influence de la dilution sur la conversion à faible avancement | 108 |
| I.2. Comparaison des résultats de Kunzru et Nageswara Rao (2006) avec le modèle | 108 |
| I.2.1. Conversion du réactif | 109 |
| I.2.2. Rendement des produits de la réaction | 111 |
| I.2.3. Conclusion | 113 |
| II. Analyse cinétique du mécanisme | 114 |
| II.1. Analyse de flux | 114 |
| II.2. Analyse de sensibilité | 122 |
| III. Conclusion | 124 |
| | |
| Chapitre 6 : Pyrolyses d'autres hydrocarbures | 125 |
| I. Etude de la décomposition thermique du cyclopentane | 125 |
| I.1. Etude expérimentale | 125 |
| I.1.1. Conversion du cyclopentane | 126 |
| I.1.2. Nature des produits de la réaction | 126 |
| I.1.3. Produits de la réaction | 127 |
| I.1.4. Etude à 0,7% | 129 |
| I.2. Modélisation cinétique | 129 |

| | |
|--|------------|
| I.2.1. Construction du modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique du cyclopentane | 130 |
| I.2.2. Comparaison modèle/expérience et analyse cinétique du mécanisme | 134 |
| II. Etude de la décomposition thermique du cyclohexane | 141 |
| II.1. Conversion du cyclohexane | 141 |
| II.2. Produits de la réaction | 142 |
| III. Etude de la décomposition thermique du norbornane | 147 |
| III.1. Etude expérimentale | 147 |
| III.1.1 Conversion du norbornane | 148 |
| III.1.2. Nature des produits de la réaction | 149 |
| III.1.3. Produits de la réaction | 150 |
| III.1.4. Contribution du benzène | 153 |
| III.2. Etude préliminaire de la modélisation cinétique de la décomposition thermique du norbornane | 155 |
| Les réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane | 155 |
| Les réactions de propagation des radicaux norbornyles | 157 |
| Réactions de couplage avec le benzène | 158 |
| Perspectives | 159 |
| IV. Comparaison de la décomposition thermique des quatre hydrocarbures (poly)cycliques étudiés au cours de la thèse | 160 |
| IV.1. Stabilité relative des quatre hydrocarbures | 160 |
| IV.2. Comparatif des produits de décomposition thermique du norbornane, du cyclopentane et du tricyclodécane | 161 |
| V. Etude de la décomposition thermique du n-dodécane | 163 |
| V.1. Etude expérimentale | 163 |
| V.1.1. Conversion | 163 |
| V.1.2. Produits de la réaction | 165 |
| V.1.3. Caractère endothermique de la réaction | 168 |
| V.2. Modélisation cinétique de la pyrolyse du n-dodécane. | 170 |
| V.2.1. Evolutions du modèle | 170 |
| V.2.2. Validation du modèle | 171 |
| V.2.3. Analyse cinétique du mécanisme | 175 |
| Conclusion générales et perspectives | 181 |
| Références bibliographiques | 187 |
| Annexes | 197 |

Nomenclature

Alphabet latin :

| Symbole | Grandeur | Unité/valeur |
|------------------------------------|---|---|
| A | Facteur pré-exponentiel de l'expression de la constante de vitesse de la forme $k=AT^m \exp(-E_a/RT)$ pour une réaction d'ordre global m. | $(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{m-1} \cdot \text{s}^{-1}$ |
| C; C ₁ ; C ₂ | Corrections intervenant dans l'estimation de l'entropie des espèces biradicalaires | $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| C _p ^o (e) | Capacité calorifique de l'espèce e | $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| DH(C-C) | Energie de la liaison C-C coupé lors de la réaction d'ouverture d'un alcane (poly)cyclique | $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| E _a | Energie d'activation de l'expression de la constante de vitesse de la forme $k=AT^m \exp(-E_a/RT)$ pour une réaction d'ordre global m. | $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| E ₁ , E ₋₁ | Energies d'activations respectives de la réaction d'ouverture d'un alcane (poly)cyclique et de la réaction inverse (recombinaison du biradical) | $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| E _{TC} | Energie de tension de cycle d'un hydrocarbure (poly)cyclique | $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| E(R-H) | Energie de la liaison R-H | $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| H _f (i, T) | Enthalpie massique de formation apparente d'une espèce i à la température T. | $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| H _f ^o (e) | Enthalpie massique de formation de l'espèce e | $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
| h | Constante de Planck | $6,63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ |
| k | Constante de vitesse de la forme non-Arrhenius $k=AT^m \exp(-E_a/RT)$ pour une réaction d'ordre global m. | $(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{m-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{T}^{-n}$ |
| k _B | Constante de Boltzmann | $1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ |
| K | Constante d'équilibre thermodynamique | - |
| m _R ^E | Masse de réactif entrant dans le réacteur au cours d'une expérience e. | g |
| m _R ^S | Masse de réactif sortant du réacteur au cours d'une expérience e. | g |

Nomenclature

| | | |
|--------------|--|---|
| m_p^S | Masse de produits sortant du réacteur au cours d'une expérience e. | g |
| n | Coefficient de température de l'expression de la constante de vitesse de la forme $k=AT^n \exp(-E_a/RT)$ pour une réaction d'ordre global m. | - |
| n_e | Nombre d'isomère(s) optique(s) de l'espèce e | - |
| P_{SAT} | Pression de vapeur saturante. | kPa |
| R | Constante des gaz parfaits. | 8,314 J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ (1,987 cal.K ⁻¹ .mol ⁻¹) |
| R_1 | Constante intervenant dans l'équation {1-1}. | 0,0146 kcal.kg ⁻¹ .K ⁻¹ |
| $S^\circ(e)$ | Entropie de l'espèce e | cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹ |
| T | Température. | K |
| T_R | Température de réaction. | K |
| t_R | Temps de rétention (analyse chromatographique). | min |
| V | Volume du réacteur | m ³ |
| X_1 | Conversion expérimentale du réactif calculée par rapport à la différence des débits massiques de réactif en entrée et en sortie du réacteur | % |
| X_2 | Conversion expérimentale du réactif calculée par rapport au débit massique de produits de la réaction en sortie du réacteur | % |
| X_{HC}^e | Fraction molaire de réactif en entrée du réacteur | % |
| $x_i(T)$ | Fraction massique des espèces dosées en sortie du réacteur pour une température T | - |

Alphabet grec :

| Symbole | Grandeur | Unité/valeur |
|-----------------|---|-----------------------|
| ΔE_{TC} | Variation de la tension de cycle lors de la réaction d'ouverture d'un alcane (poly)cyclique | cal.mol ⁻¹ |
| σ_e | Nombre de symétrie totale de l'espèce e | - |
| τ | Temps de passage des gaz dans le réacteur | s |

Introduction

Les avancées dans le domaine du vol à grande vitesse ont progressées lentement au cours du XX^{ème} siècle. Trois types de moteurs ont permis de dépasser le mur du son : le turboréacteur qui équipe de nombreux avions, le moteur fusée et le statoréacteur qui est beaucoup moins connu. Le statoréacteur, qui a été inventé au début du XX^{ème} siècle par l'ingénieur français René Lorin, est le plus simple des moteurs à réaction puisqu'il ne comporte aucune pièce mobile. Le Bell X-1 équipé d'un moteur fusée (développé dans le cadre d'une collaboration entre l'US Air Force et Bell Aircraft Corporation) fut le premier avion au monde à dépasser officiellement la vitesse du son, le 14 octobre 1947 (Figure 1a). Dans les années 60, le SR-71 Blackbird (Lockheed), équipé de deux turbo-statoréacteurs Pratt & Whitney, pouvait voler plusieurs heures à des vitesses de l'ordre de Mach 3 (Figure 1b). En 2004, le concept de véhicule expérimental X43 équipé d'un statoréacteur mixte développé par la NASA (Figure 1c) a effectué deux vols autonomes propulsés et pilotés de plusieurs secondes : à Mach 6,83 avec une accélération et à Mach 9,68 avec un équilibre poussée/trainée [Mc Clinton (2006)].



Figure 1 : (a) Le Bell X-1, premier avion à franchir le mur du son. (b) Le SR-71 Blackbird pouvait voler à Mach 3 pendant quelques heures. (c) Véhicule expérimental équipé d'un statoréacteur développé par la NASA.

Un des défis du vol à très grande vitesse (au-delà de Mach 6) est lié à la maîtrise des flux thermiques rencontrés dans de telles conditions de vol. En effet, la température de l'air en entrée du moteur à Mach 6 est de l'ordre de 1650 K, et à Mach 12 elle est de 4950 K, ce qui excède largement les limites d'utilisation de tous les matériaux (métalliques ou composites) utilisés pour ce type d'application. Pour limiter l'échauffement des structures d'un véhicule hypersonique, il est envisagé de recourir à un refroidissement actif par utilisation du carburant comme fluide caloporteur avant son injection dans la chambre de combustion (refroidissement dit "régénératif"). Cette technique de refroidissement permet de combiner deux effets :

- un **effet physique**, au travers de la capacité calorifique du carburant, comme dans le cas du refroidissement du circuit hydraulique et des pièces chaudes du turbo-réacteur du SR-71 "Blackbird" (Figure 2).
- un **effet chimique** : la chaleur entraîne la décomposition thermique du carburant. Cette réaction est un phénomène endothermique qui participe également au refroidissement du moteur.

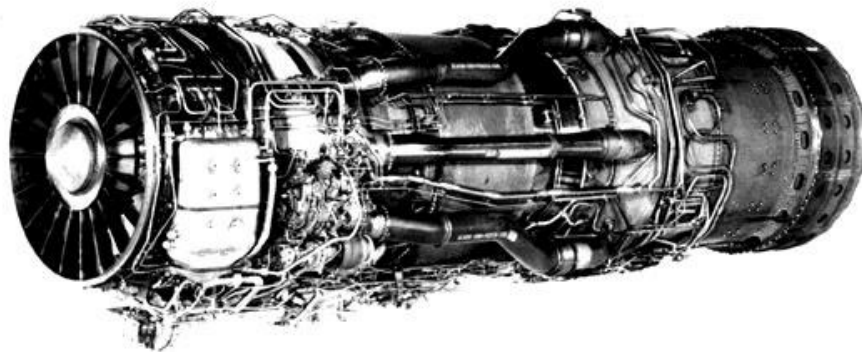


Figure 2 : Le turbo-statoréacteur J-58 qui équipe le SR-71. Ce turbo-réacteur a été développé pour voler à Mach 3. En particulier 6 veines de dérivation ont été ajoutées entre le 4^{ème} étage du compresseur et les chambres de combustion pour palier les problèmes d'alimentation en air aux nombres de Mach élevés.

Un modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique du carburant est nécessaire pour estimer les capacités de refroidissement des hydrocarbures décomposés ainsi que la composition du mélange qui entre dans la chambre de combustion.

La construction d'un modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique du n-dodécane, un alcane linéaire que l'on rencontre dans des carburants utilisés en aéronautique (kérosène, JP-7, JP-8, Norpar12), a été réalisée au DCPR à l'occasion de travaux qui ont précédé la thèse [Dahm et al. (2004)].

L'objectif de cette thèse est de construire un **mécanisme cinétique détaillé** de la **décomposition thermique** d'un second hydrocarbure, l'**exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane**, qui est un alcane tricyclique que l'on rencontre également dans des carburants de synthèse utilisés en aéronautique (RJ-6, JP-9 et JP-10). La thèse peut être divisée en deux parties : une étude expérimentale de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane et une étude plus théorique concernant la modélisation de la réaction.

Un pilote a été spécialement conçu pour l'**étude expérimentale de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane**. Le coeur du pilote est le réacteur auto-agité par jets gazeux qui est un réacteur bien adapté pour la réalisation des études cinétiques. Ce pilote nous a permis d'étudier la pyrolyse de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane dans un large domaine de températures (673 - 1173 K) et de temps de passage (0,5 - 6 s), à pression atmosphérique et à haute dilution (fraction molaire d'hydrocarbure en entrée du réacteur comprise entre 0,7 et 4%). Le pilote expérimental nous a également permis d'étudier la pyrolyse d'autres alcanes. Une étude de la pyrolyse du n-dodécane a été réalisée. Les nouveaux résultats, obtenus en réacteur auto-agité par jets, ont été comparés au modèle qui avait été principalement validé sur des résultats obtenus avec un réacteur de type piston [Dahm et al. (2004)]. Le cyclopentane, le cyclohexane et le bicyclo[2.2.1]heptane (ou norbornane) ont fait l'objet d'études à faible conversion dans le but d'obtenir de nouvelles informations sur les mécanismes cinétiques mis en jeu lors de la décomposition thermique des alcanes cycliques et bicycliques.

Les résultats acquis lors de l'étude expérimentale de la pyrolyse de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane ont permis de valider le **modèle cinétique détaillé** qui a été développé au cours de la thèse. Un modèle cinétique détaillé est constitué de l'ensemble des réactions élémentaires qui se déroule lors de la décomposition de l'hydrocarbure. Ce travail nécessite la connaissance des paramètres cinétiques de chacun des processus élémentaires du mécanisme ainsi que des propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans le modèle. Les paramètres cinétiques sont le plus souvent tirés de la littérature. Lorsqu'ils ne sont pas connus, ils ont été déterminés soit par des méthodes de calculs basées sur la mécanique

quantique [Sirjean et al. (2006)], soit par des méthodes semi-empiriques. Les propriétés thermodynamiques des espèces sont estimées à partir des méthodes de contribution de groupe et des méthodes dérivées de la mécanique statistique proposées par Benson [Benson (1976)].

Le présent mémoire de thèse a été divisé en six parties :

- ◇ Le premier chapitre fait état des recherches bibliographiques concernant les études réalisées sur l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane (oxydation et pyrolyse) ainsi que les études de la pyrolyse des hydrocarbures cycliques et bicycliques.
- ◇ Le dispositif expérimental (pilote, analyse) est décrit dans le second chapitre.
- ◇ Les résultats obtenus au cours de l'étude expérimentale de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane sont présentés dans le chapitre trois.
- ◇ L'objet du quatrième chapitre est de décrire la manière dont a été entreprise la construction du modèle cinétique détaillé de la pyrolyse de l'alcane étudié.
- ◇ La confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux est présentée dans le cinquième chapitre.
- ◇ Le sixième chapitre du mémoire regroupe l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour le cyclopentane, le cyclohexane, le bicyclo[2.2.1]heptane et le n-dodécane.

Chapitre 1

**Etude bibliographique sur la pyrolyse des
hydrocarbures cycliques et polycycliques**

Dans la première partie de ce chapitre les résultats des recherches bibliographiques sur l'oxydation et la décomposition thermique du tricyclodécane sont présentés, tandis que la deuxième partie traite des principaux résultats expérimentaux et des études théoriques déjà réalisées sur la décomposition thermique des alcanes mono et polycycliques.

La nomenclature des hydrocarbures cycliques et polycycliques est particulière et nous avons jugé utile de la rappeler (Annexe 1-1).

I. Etude d'un hydrocarbure polycyclique de synthèse : l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane

L'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane ou **exo-tétrahydrodicyclopentadiène** est un alcane tricyclique qui rentre dans la composition de plusieurs carburants utilisés en aéronautique (JP-9, JP-10, RJ-4), en particulier pour des applications où la quantité de carburant embarquée est limitée car il possède une énergie volumique plus importante que la plupart des carburants utilisés en aéronautique.

I.1. Propriétés de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane

Il existe deux isomères du tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane : la forme exo et la forme endo. La forme exo du tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane est synthétisée à partir de la forme endo. La forme endo est obtenue par dimérisation du dicyclopentadiène suivi d'une hydrogénation sur catalyseur. La conversion de la forme endo vers la forme exo n'est pas totale ce qui explique pourquoi l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane contient toujours des traces de la forme endo.

L'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane, dont la masse molaire est de 136,23 g.mol⁻¹, est un liquide à température ambiante. Il fond à 183,2 K [*Chickos et al. (2002)*] et sa température d'ébullition, mesurée au laboratoire, est voisine de 453 K. Contrairement à la forme exo, la forme endo est solide à température ambiante, sa température de fusion est voisine de 345 K [*Kong et al. (2003)*]. La forme endo est soluble dans la forme exo.

L'enthalpie de formation en phase gazeuse à 298 K de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane a été mesurée par Boyd et al. (1970). Elle est égale à -14,4 kcal.mol⁻¹, ce qui conduit à une tension de cycle de 23,8 kcal.mol⁻¹. La tension de cycle calculée par Boyd et al. (1970) est cohérente avec les tensions de cycle du bicyclo[2.2.1]heptane (16 kcal.mol⁻¹) et du cyclopentane (6 kcal.mol⁻¹) dont on retrouve les structures dans celle de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane. La masse volumique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane est égale à 937 kg.m⁻³ [Chung et al. (1999)].

La pression de vapeur saturante de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane en fonction de la température a été mesurée par Cooper et Shepherd (2002). Ces auteurs proposent la corrélation suivante {1-1}, valable pour des températures comprises entre 278 et 588 K :

$$P_{SAT} = 4,46 \times 10^6 \exp\left(\frac{-72}{R_1 T}\right) \quad \{1-1\}$$

avec $R_1=0,0146$ kcal.kg⁻¹.K⁻¹, T exprimée en K et P_{SAT} exprimée en kPa.

I.2. Etudes réalisées sur la pyrolyse et l'oxydation de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane

Les recherches bibliographiques réalisées dans le cadre de la thèse montrent que fort peu de travaux concernant l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane ont été publiés. Toutefois on trouve des travaux concernant le JP-10, un carburant constitué essentiellement d'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane. Les résultats expérimentaux, encore très limités, ont principalement été obtenus en tube à onde de choc et en réacteur tubulaire. Quelques essais de modélisation ont été tentés. Les modèles créés permettent de reproduire les délais d'auto-inflammation obtenus expérimentalement. Par contre ils ne permettent pas de rendre compte de la distribution des produits de la réaction car certaines réactions qui constituent ces deux modèles ont été écrites de manière trop globalisée.

Tableau 1-1 : Synthèse des publications sur le JP-10.

| Laboratoire, pays | Référence | Type d'étude | Application | Réacteur | Conditions expérimentales | Modélisation |
|---|---|---------------------------------------|-------------------|----------------------|---|---|
| Mechanical Engineering Department, Stanford University, USA | Davidson et al. (2000), Proceedings of the Combustion Institute | oxydation, expérience et modélisation | PDE | tube à ondes de choc | mélanges JP-10/O ₂ /Ar, T : 1200-1700 K, P : 1 - 9 atm, ϕ : 0,5, 1 et 2 | modèle de l'auto-inflammation du n-heptane + étapes semi-globalisées |
| United Technologies Research Center, East Hartford, USA | Colket et Spadaccini (2001), Journal of Propulsion and Power | oxydation, expérimental | scramjet | tube à ondes de choc | mélanges JP-10/O ₂ /Ar, T : 1100-1500 K, P : 3 - 8 atm, ϕ : 0,5 - 1,5 | - |
| University of California, San Diego, USA | Li et William (2001), AIAA Journal | oxydation, modélisation | PDE / scramjet | tube à ondes de choc | - | modèle de l'auto-inflammation de l'éthylène + étapes semi-globalisées |
| Mechanical Engineering Department, Stanford University, USA | Davidson et al. (2001), AIAA Journal | pyrolyse, expérimental | non précisé | tube à ondes de choc | mélanges JP-10/Ar, T : 1100-1700 K, P : 1 - 2 atm, | - |
| United Technologies Research Center, East Hartford, USA | Huang et al. (2002), AIAA Journal | pyrolyse, expérimental | hypersonic flight | réacteur « piston » | T : ambiante - 1023 K τ : non précisé P : 4 bar, non dilué | - |
| University of Dayton, Dayton, USA | Striebich et Lawrence (2003), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis | pyrolyse, expérimental | non précisé | réacteur « piston » | T : 373 - 873 K, τ : non précisé P > 25 bar, non dilué | - |
| California Institute of Technology, Pasadena, USA | Cooper et Shepherd (2003), AIAA Journal | pyrolyse et oxydation, expérimental | PDE | réacteur « piston » | T < 773 K, τ : non précisé P = 1 bar, non dilué | - |
| University of Utah, Salt Lake City, USA | Nakra et al. (2006), Combustion and Flame | pyrolyse, expérimental | non précisé | réacteur « piston » | T < 1700 K, τ : de l'ordre de la μ s P = 1 bar, non dilué | - |
| Indian Institute of Technology, Kanpur, India | Nageswara Rao et Kunzru (2006), Journal of Analytical and Applied Pyrolysis | pyrolyse, expérimental | PDE | réacteur annulaire | T : 903 - 968 K, τ : 0,7 - 6,4 s, non dilué | - |

✓ Oxydation de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane :

Les premières études concernent l'auto-inflammation du JP-10 [Davidson et al. (2000)], [Colket et Spadaccini (2001)]. Des expériences réalisées en tube à onde de choc ont permis de mesurer les délais d'auto-inflammation pour des mélanges JP-10/O₂/Ar dans les conditions suivantes : températures comprises entre 1100 et 1700 K, fractions molaires de carburant comprises entre 0,1 et 0,4%, pressions de 10⁵ à 10⁶ kPa et richesses de 0,5 à 2.

Les résultats obtenus par Colket et Spadaccini (2001) ont montré que le délai d'auto-inflammation du JP-10 était plus court que celui du méthane, du même ordre de grandeur que celui du n-heptane, et plus important que celui de l'éthylène et de l'hydrogène.

Un essai de modélisation a été réalisé par Davidson et al. (2000) en ajoutant de nouvelles stoechiométries à un modèle de l'auto-inflammation du n-heptane pour tenir compte de l'importance des espèces en C₂ dans la décomposition thermique du JP-10. Ce modèle rend compte des délais d'auto-inflammation de manière satisfaisante surtout pour les pressions les plus élevées.

Une étude de la modélisation de l'auto-inflammation du JP-10 a également été réalisée par Li et al. (2001). Un modèle cinétique détaillé impliquant 36 espèces a été construit en ajoutant 27 étapes semi globalisées à un modèle de l'auto-inflammation de l'éthylène (33 espèces/147 réactions). Ce modèle permet de représenter les résultats obtenus par Davidson et al. (2000) et par Colket et Spadaccini (2001) de manière acceptable. Les 27 étapes semi-globalisées ajoutées par Li et al. (2001) ont été déterminées à partir de la structure même de la molécule de JP-10. Par exemple, il suppose que la liaison 5 est la première à se couper (Figure 1-1). Cette étape serait suivie de deux réactions de β-scission des liaisons 6 et 7 conduisant à la formation d'éthylène et d'un carbène. Trois autres réactions de β-scissions successives mèneraient à la formation d'acétylène, d'éthylène et de 1,3-butadiène. Ce schéma réactionnel est certainement incomplet car rien ne permet de dire *a priori* que seule la liaison 5 se coupe lors de la première étape de la décomposition de la molécule.

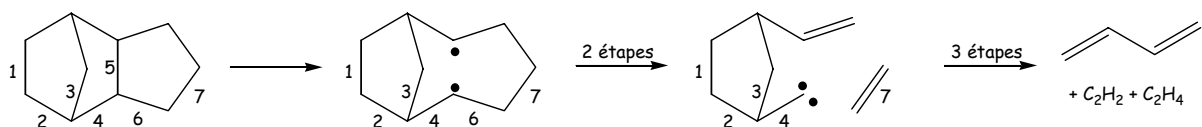


Figure 1-1 : Schéma proposé par Li et al. (2001).

✓ **Décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane :**

Plus récemment, les résultats de plusieurs études concernant la décomposition thermique du JP-10 ont été publiés. Une étude des produits de la décomposition du JP-10 a été réalisée par Davidson et al. (2001). Les expériences ont été conduites dans un tube à onde de choc et une méthode de caractérisation des produits par spectrophotométrie d'absorption UV a été développée. Elle permet d'identifier les espèces suivantes : benzène, cyclopentène, propène, éthylène, acétylène, 1,3-butadiène, cyclopentadiène et JP-10. Cette méthode de caractérisation des produits consiste à comparer le spectre d'absorption UV obtenu expérimentalement avec les spectres d'absorption UV des molécules citées précédemment. Cette technique d'identification des produits peut être moins précise que les techniques plus traditionnelles comme la spectrométrie de masse. D'après les travaux de Davidson et al. (2001), le JP-10 se décompose exclusivement en cyclopentène dans les premiers instants de la réaction. Pour des temps plus importants, la formation de cyclopentadiène et d'une espèce présentant une absorption semblable a été observée. Par contre, la formation de 1,3-butadiène n'a pas été observée, ce qui est en contradiction avec le mécanisme réactionnel proposé par Li et al. (2001) qui prédit une formation de 1,3-butadiène plus importante que celle de cyclopentadiène.

Une étude du caractère endothermique des réactions de pyrolyse de plusieurs carburants utilisés en aéronautique (JP-7, JP-8 et JP-10) a été réalisée par Huang et al. (2002). La réaction de pyrolyse est mise en œuvre dans un réacteur tubulaire contenant un catalyseur (zéolithe) se rapprochant des conditions de fonctionnement d'un échangeur de chaleur au sein d'un statoréacteur à combustion supersonique. Dans les conditions des expériences réalisées (pressions supérieures à 40 bars et températures jusqu'à 1033 K) le carburant se trouve à l'état supercritique. Les résultats expérimentaux ont montré qu'à l'effet physique (au travers de la capacité calorifique des carburants étudiés) se superposait un effet chimique endothermique relativement important. Sur un diagramme enthalpique (Figure 1-2), cet effet endothermique se traduit par une augmentation importante de l'enthalpie de formation du flux en sortie du réacteur lié à la réaction de décomposition thermique du carburant. Dans le cas du JP-10, le caractère endothermique de la réaction est un peu plus faible que celui des réactions des deux autres carburants. Ces travaux ont également permis de montrer que le JP-10 était plus stable que le JP-7 et le JP-8. Seuls les produits légers de la réaction ont été identifiés : méthane, éthylène, éthane, propène, hydrogène, propane et butène. Une formation importante de coke a

été observée surtout lors des expériences menées avec le JP-10 et le JP-7 (le JP-7 est principalement constitué d'alcane linéaires, mais il contient également des composés aromatiques, comme le naphthalène, précurseurs de la formation de coke).

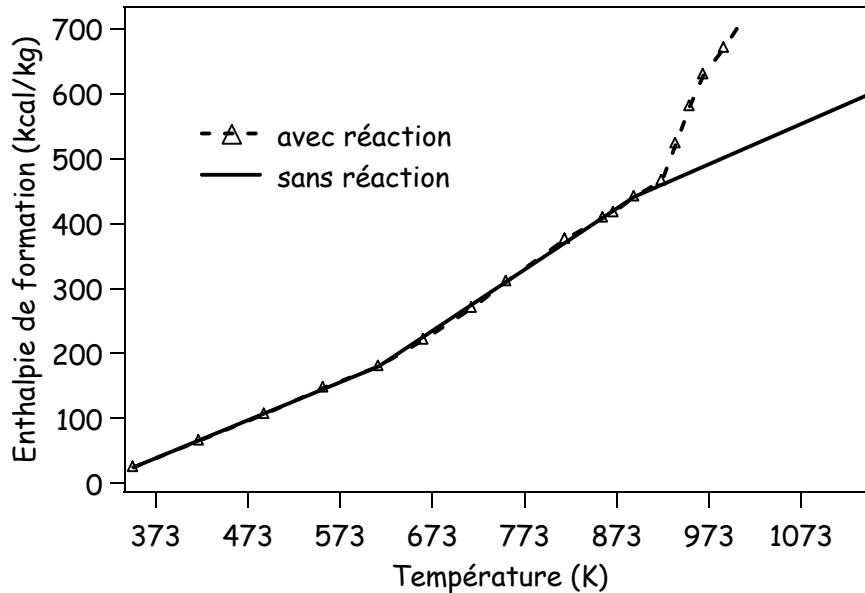


Figure 1-2 : Enthalpie de formation du flux en sortie du réacteur en fonction de la température (valeurs calculées par rapport à l'enthalpie du JP-10 à 298,15 K) [Huang et al. (2002)].

Une étude de la décomposition thermique de différents carburants à haute énergie volumique, dont le JP-10, à basse et moyenne températures (373-873 K), à haute pression (supérieure à 25×10^5 Pa) a été mise en œuvre dans un réacteur tubulaire pour des temps de passage de l'ordre de la seconde [Striebich et Lawrence (2003)]. La conversion du réactif et la formation des produits est suivie par chromatographie en phase gazeuse. Striebich et Lawrence ont constaté que des carburants tels que JP-10, RP-1, RG1, RJ-6 et RJ-7 sont très stables thermiquement, leur décomposition n'étant observée que pour des températures voisines de 873 K. Etant donné les faibles conversions obtenues dans le domaine de cette étude, peu de produits de la réaction ont été observés : alcanes, alcènes, cycloalcènes, cyclopentadiènes et alkyl-benzènes, les alcanes et les alcènes étant les plus abondants.

La décomposition thermique conventionnelle et catalytique du JP-10 a été étudiée par Cooper et Shepherd dans un réacteur cylindrique vertical pour des températures inférieures à 773 K [Cooper et Shepherd (2003)]. Les caractéristiques géométriques du réacteur et la gamme de temps de passage explorés ne sont pas spécifiées. L'analyse des produits est réalisée par

chromatographie en phase gazeuse. Etant donné la proximité des pics chromatographiques, les auteurs ont choisi de présenter les résultats des analyses en regroupant les produits possédant le même nombre d'atomes de carbone. Les conversions observées dans les conditions de leurs expériences sont assez faibles (moins de 3,15%) et la classe de produits la plus importante (en masse) est celle qui correspond aux espèces à 5 atomes de carbone.

Nakra et al. ont étudié la décomposition thermique du JP-10 dans un réacteur tubulaire de faible diamètre fonctionnant pour des temps de passage de l'ordre de la milliseconde et pour des températures allant jusqu'à 1700 K [Nakra et al. (2006)]. Les produits de la réaction sont analysés en ligne par spectrométrie de masse (ionisation chimique, CI et ionisation électronique, EI). Dans les conditions de l'étude, le JP-10 commence à se décomposer vers 900 K et est totalement décomposé vers 1300 K. A faible conversion, les principaux produits de la réaction identifiés sont le cyclopentadiène, le benzène, le propyne et des espèces en C₄. A plus forte conversion, la décomposition du cyclopentadiène est observée et les principaux produits de la réaction sont le benzène, l'éthylène et l'acétylène (Figure 1-3). Les résultats expérimentaux obtenus ont été confrontés au modèle développé par Li et al. (2001) pour la prédiction des délais d'auto-inflammation du JP-10. Ce modèle ne permet pas de représenter correctement les résultats expérimentaux de Nakra et al. (2006) car les réactions qui le composent sont trop globalisées.

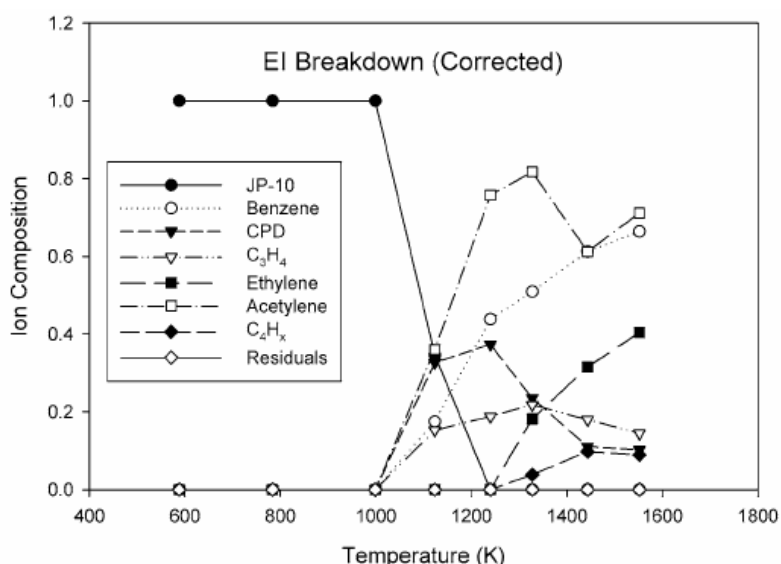


Figure 1-3 : Distribution des produits en fonction de la température [Nakra et al. (2006)].

La dernière étude, publiée après la campagne expérimentale réalisée lors de la thèse, est de loin la plus intéressante car de nombreux produits de la réaction ont été identifiés et dosés par chromatographie en phase gazeuse [Nageswara Rao et Kunzru (2006)]. La décomposition thermique du JP-10 pur a été mise en œuvre dans un réacteur annulaire, à pression atmosphérique, pour des températures comprises entre 903 et 968 K et pour des temps de passage autour de la seconde.

Dans les conditions de cette étude, les conversions observées expérimentalement sont comprises entre 10 et 60% (Figure 1-4). Une expression de la constante de vitesse globale de la réaction a été calculée : $k=AT^n \exp(-E_a/RT)$ avec $A=2,4 \times 10^{13} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})^{0.1} \cdot \text{s}^{-1}$, $n=1,1$ et $E_a=61.3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les produits détectés lors de cette étude sont : le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propène, le propane, le 1-butène, d'autres hydrocarbures à 4 atomes de carbone (2-butène, isobutène et 1,3-butadiène), le cyclopentène, le cyclopentadiène, le benzène, le toluène et un produit non identifié « P1 » (Figure 1-5). D'après l'étude de la sélectivité des produits de la réaction, les produits vraisemblablement primaires sont : le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propène, le cyclopentadiène, le cyclopentène, le benzène, le toluène et le produit non identifié « P1 ». L'identification du cyclopentène comme produit primaire est en accord avec l'observation de Davidson et al. (2001) qui ont constaté la formation de cyclopentène dans les tous premiers instants de la réaction. Le cyclopentadiène apparaît également comme un produit primaire important ; sa présence a également été détectée par Davidson et al. (2001) et Nakra et al (2006).

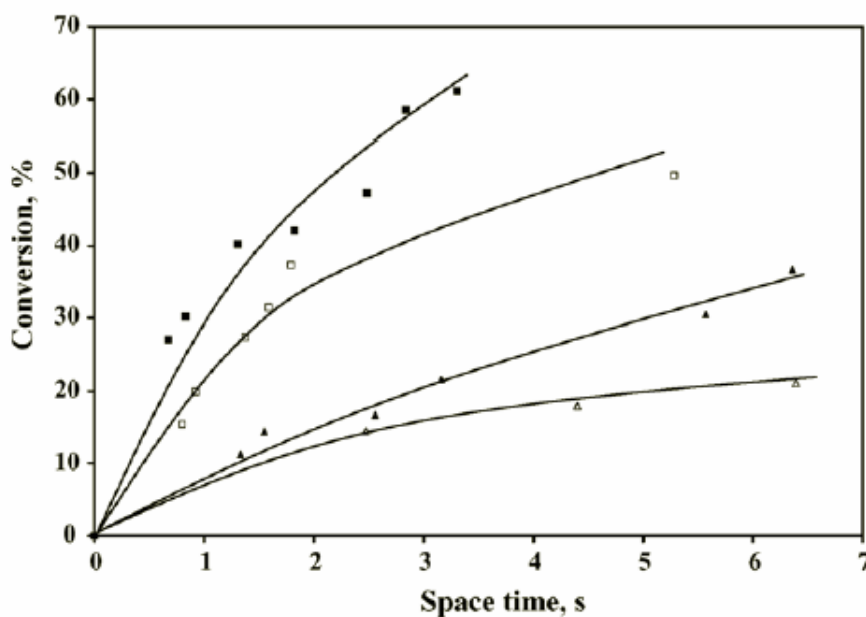


Figure 1-4 : Conversion du réactif (\triangle 903 K, \blacktriangle 923 K, \square 948 K, \blacksquare 968 K) [Nageswara Rao et Kunzru (2006)].

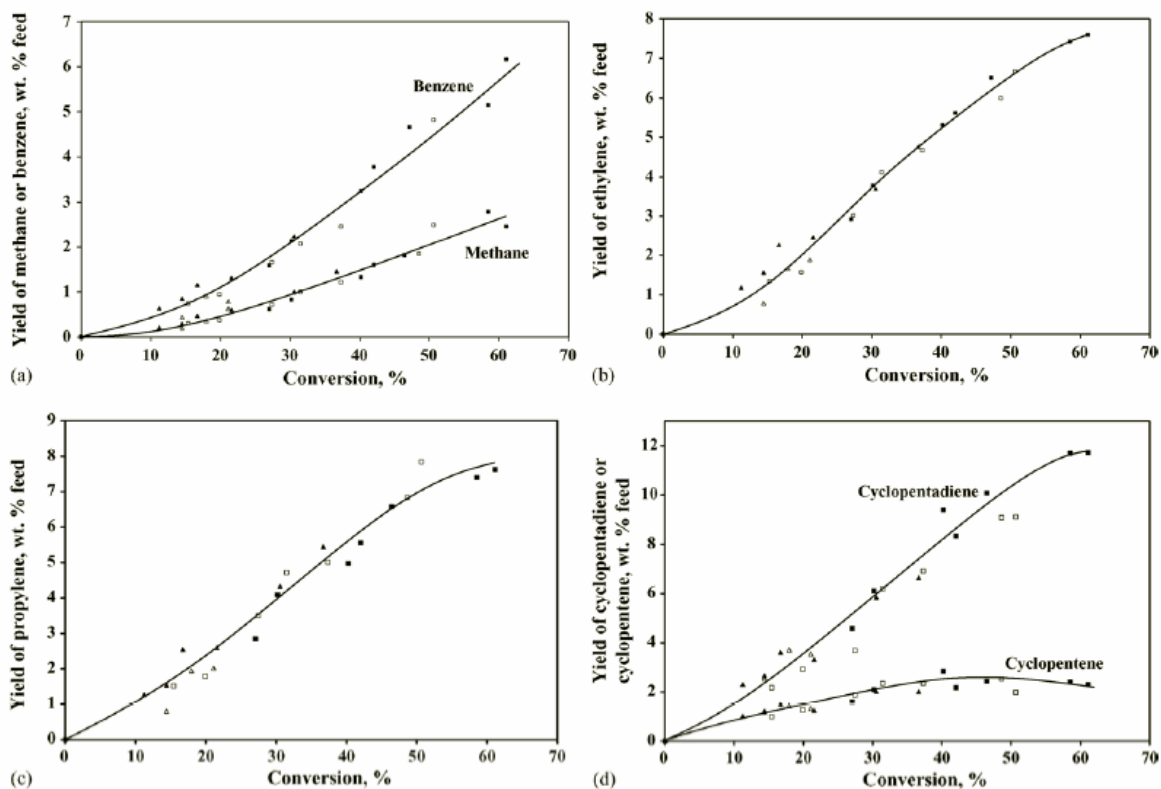


Figure 1-5 : Evolution des fractions massiques des produits de la réaction avec la conversion, (a)

benzène et méthane, (b) éthylène, (c) propène et (d) cyclopentène et cyclopentadiène

(\triangle 903 K, \blacktriangle 923 K, \square 948 K, \blacksquare 968 K) [Nageswara Rao et Kunzru (2006)].

II. Pyrolyse de molécules cycliques et polycycliques

Des études expérimentales de la décomposition thermique d'alcane cycliques et polycycliques ont été publiées. Les auteurs de ces recherches ont proposé un amorçage produisant des biradicaux pour expliquer la formation de certains produits de la réaction. L'hypothèse d'un mécanisme biradicalaire au cours de l'étape d'amorçage unimoléculaire est corroborée par les travaux théoriques menés par O'Neal et Benson (1968 & 1970). Plus récemment, la formation de biradicaux a été observée expérimentalement [Pedersen et al. (1994)]. Il est donc aujourd'hui admis que, dans le cas des alcanes cycliques et polycycliques, l'étape d'amorçage conduit à la formation d'un ou plusieurs biradicaux qui peuvent réagir principalement par réaction de dismutation interne (couramment appelée isomérisation) et par réaction de décomposition par β -scission.

II.1. Pyrolyse des cycloalcanes

O'Neal et Benson ont constaté que l'approche biradicalaire permettait d'expliquer les cinétiques de dissociation et d'isomérisation de nombreux composés cycliques comme le cyclopropane et le cyclobutane [O'Neal et Benson (1968)]. Ces auteurs ont réalisé une étude théorique de la décomposition thermique de petits composés cycliques (cycle à 3 et 4 atomes de carbone) et proposent une méthode pour calculer les paramètres cinétiques des processus mis en jeu à partir des estimations des propriétés thermodynamiques des états de transition. Les estimations réalisées sont en accord avec de précédentes observations (Tableau 1-2). Dans le cas de la décomposition du cyclopropane (Figure 1-6), l'approche biradicalaire conduit à un facteur pré-exponentiel de $10^{15,16} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et une énergie d'activation de $65,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ces valeurs sont proches de celles observées expérimentalement : $10^{15,17}/65$ [Chambers et Kistiakowsky (1964)] et $10^{14,89}/65,2$ [Corner et Pease (1945)].

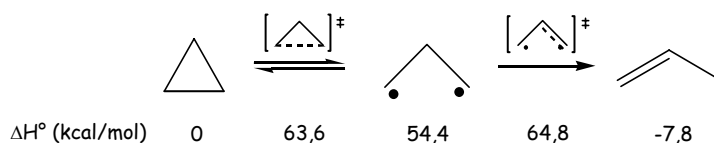


Figure 1-6 : Décomposition thermique du cyclopropane (approche biradicalaire). Les énergies estimées sont données par rapport au cyclopropane.

Tableau 1-2 : Paramètres cinétiques de réactions de décomposition de petits cycles.

| Réactif | Produit | Valeurs estimées [O'Neal et Benson, (1968)] | | Valeurs expérimentales | | Source |
|--------------------------|------------------------------------|---|-------|---------------------------|-------|---------|
| | | lg A | Ea | lg A | Ea | |
| cyclopropane | propène | 15,16 | 65,6 | 15,17 | 65 | a |
| | | | | 14,89 | 65,2 | b |
| | | | | 15,45 | 65,6 | c |
| méthyl-cyclopropane | isobutène | 14,4 | 65,8 | 14,62 | 66,0 | d, e, f |
| | 1-butène | 14,7 | 63,0 | 14,06 | 64,3 | |
| | | | | 14,95 | 64,3 | |
| | cis-2-butène | 14,3 | 63,0 | 14,14 | 62,0 | |
| | | | | 14,59 | 63,9 | |
| trans-2-butène | 14,5 | 63,0 | 13,97 | 61,9 | | |
| vinyl-cyclopropane | cyclopentène | 13,8 | 49,7 | 15,49 | 63,1 | g, h |
| | 1,4-pentadiène | 14,2 | 58,1 | 14,32 | 64,4 | |
| | | | | 13,61 | 49,7 | |
| | | | | 13,50 | 49,6 | |
| cis-1,3-pentadiène | 13,8 | 55,6 | 14,43 | 57,3 | | |
| trans-1,3-pentadiène | 13,8 | 54,6 | 13,90 | 56,2 | | |
| cyclobutane | éthylène | 15,6 | 63,3 | 13,00 | 53,6 | i |
| | | | | 15,6 | 62,5 | |
| méthyl-cyclopropane | propène + éthylène | 15,4 | 62,1 | 15,62 | 62,5 | j |
| méthyl-cyclobutane | propène + éthylène | 15,4 | 62,1 | 15,38 | 61,2 | k |
| éthyl-cyclobutane | 1-butène + éthylène | 15,3 | 61,6 | 15,56 | 62,0 | l |
| n-propyl-cyclobutane | 1-pentène + éthylène | 15,3 | 61,6 | 15,53 | 61,6 | m |
| iso-propyl-cyclobutane | 2-méthyl-but-1-ène + éthylène | 15,3 | 61,4 | 15,63 | 62,6 | m |
| iso-propényl-cyclobutane | 2-méthyl-buta-1,3-diène + éthylène | 14,2 | 49,3 | 14,64 | 51,03 | o |

^a Chambers et Kistiakowsky (1964). ^b Corner et Pease (1945). ^c Falconer et al. (1961). ^d Placzeck et Rabinovitch (1965). ^e Chesick (1960). ^f Setzer et Rabinovitch (1964). ^g Wellington (1962). ^h Flowers et Frey (1961a). ⁱ Genaux et al. (1953). ^j Carr et Walters (1963). ^k Das et Walters (1958). ^l Wellmann et Walters (1957). ^m Kellner et Walters (1961). ⁿ Zupan et Walters (1963). ^o Ellis et Frey (1963).

La décomposition thermique du cyclopentane a été étudiée en tube à onde de choc par Tsang (1978a). Les produits de la réaction sont l'éthylène, le propène, l'allène, le cyclopropane, le 1-pentène, le cyclopentène et le cyclopentadiène. Un mécanisme de la décomposition thermique du cyclopropane a été proposé (Figure 1-7). La formation de 1-pentène et de cyclopropane à partir du cyclopentane peut être expliquée grâce à l'approche biradicalaire : le cyclopentane conduit au biradical n-pentyle qui, outre la réaction de recombinaison, va réagir par dismutation interne pour donner le 1-pentène et par β -scission pour donner l'éthylène et le cyclopropane (Figure 1-8). D'après les résultats expérimentaux, la réaction de dismutation interne est beaucoup plus facile que la réaction de β -scission du biradical n-pentyle.

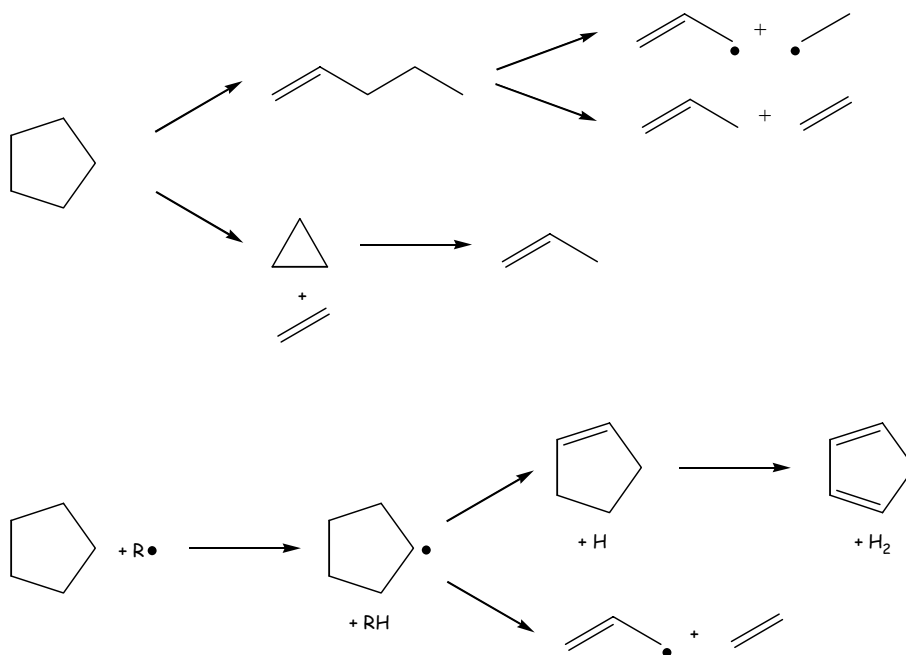


Figure 1-7 : Mécanisme global proposé par Tsang (1978a) pour la pyrolyse du cyclopentane.

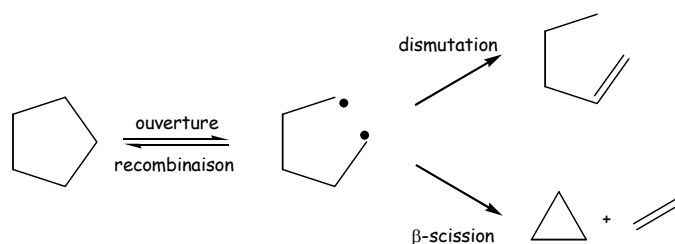


Figure 1-8 : Détail des réactions d'amorçage du cyclopentane proposé par Tsang (1978a) (approche biradicalaire).

Tsang (1978b) a réalisé une étude similaire sur le cyclohexane. Les produits de la réaction sont le méthane, l'acétylène, l'éthylène, l'allène, le propène, le 1-butène, le 1,3-butadiène, le t-1,3-pentadiène, le c-1,3-pentadiène et le 1-hexène. Parmi ces produits, on peut remarquer la présence de 1-hexène dont la formation peut également être expliquée grâce à l'approche biradicalaire. Les constantes de vitesses globales calculées par Tsang sont rassemblées dans le Tableau 1-3.

Des travaux expérimentaux réalisés par Brown et al. (1986) confirment les résultats expérimentaux de Tsang sur le cyclopentane et le cyclohexane.

Tableau 1-3 : Paramètres cinétiques des constantes de vitesses globales de décomposition d'alcanes cycliques [Tsang (1978a & 1978b)].

| Réaction | A (s ⁻¹) | Ea/R |
|--|----------------------|-------|
| cyclohexane → 1-hexène | 10 ^{16,7} | 44400 |
| cyclopentane → 1-pentène | 10 ^{16,1} | 42700 |
| cyclopentane → cyclopropane + éthylène | 10 ^{16,25} | 47840 |
| cyclobutane → 2 éthylène | 10 ^{15,6} | 37500 |
| cyclopropane → propène | 10 ^{15,2} | 32700 |

II.2. Pyrolyse des polycycloalcanes

L'étude de la décomposition thermique du bicyclo[3.1.0]hexane a été réalisée par Frey et Smith (1961). La formation de cyclohexène et de 1-méthyl-cyclopentène a été observée (Figure 1-9). De même, Flowers et Penny (1973) ont réalisé la pyrolyse du bicyclo[4.1.0]heptane. Les auteurs de ces recherches ont également constaté la formation de produits de même masse molaire que le bicyclic de départ : 1-méthyl-cyclohexène, méthylène-cyclohexane et cycloheptène (Figure 1-9). La décomposition thermique de deux autres bicycloalcanes, le bicyclo[2.1.0]pentane et le bicyclo[2.2.0]hexane a été étudié par Steel et al. (1964). Lors de ces expériences, la formation de petites quantités de cyclopentène, de 1,4-pentadiène (bicyclo[2.1.0]pentane) et de 1,5-hexadiène (bicyclo[2.2.0]hexane) a été observée. L'ensemble de ces auteurs explique qualitativement la formation de ces produits par une approche biradicalaire (Figure 1-10).

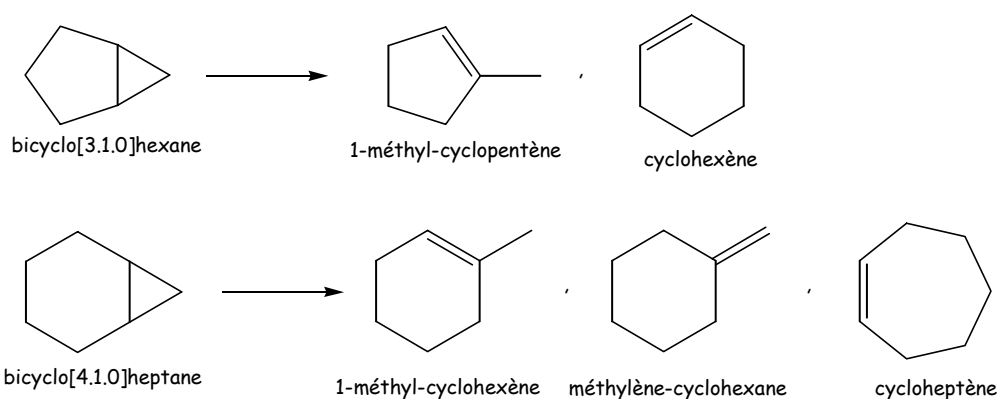


Figure 1-9 : Produits observés lors de la décomposition du bicyclo[3.1.0]hexane [Frey et Smith (1961)] et du bicyclo[4.1.0]heptane [Flowers et Penny (1973)].

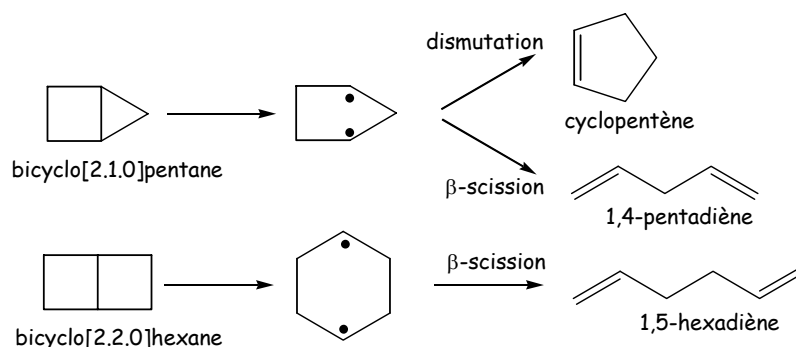


Figure 1-10 : Mécanismes proposés par Steel et al (1964).

O'Neal et Benson (1970) ont également réalisé une étude théorique de la décomposition thermique de nombreux polycycles. Ils ont constaté que l'approche biradicalaire permettait d'expliquer les résultats observés (Tableau 1-4), sauf dans certains cas particuliers où il existe un mécanisme concerté parallèle comme dans le cas des réactions de « rétro Diels-Alder » observées pour le norbornène et le dicyclopentadiène par exemple (Figure 1-11). Les vitesses des processus moléculaires sont généralement assez différentes des processus par voies biradicalaires comme c'est le cas pour la décomposition du norbornène en cyclopentadiène et éthylène (Figure 1-12) [Horn et al. (1996)].

Tableau 1-4 : Valeurs estimées et valeurs expérimentales de paramètres cinétiques de réactions globales de décomposition thermique d'alcane polycycliques.

| Réactif | Produit | Valeurs estimées ^a | | Valeurs expérimentales | | Source |
|-----------------------|-------------------------|-------------------------------|------|------------------------|-------|----------|
| | | lg A | Ea | lg A | Ea | |
| spiropentane | méthylène-cyclobutane | 15,4 | 56,0 | 15,86 | 57,57 | <i>b</i> |
| bicyclo[2.2.0]hexane | hexa-1,5-diène | 13,3 | 34,3 | 13,2 | 36,0 | <i>d</i> |
| bicyclo[3.2.0]heptane | cyclopentène + éthylène | 14,6 | 60,5 | 14,84 | 60,74 | <i>e</i> |
| | hexa-1,6-diène | 15,5 | 62,0 | 15,40 | 63,97 | |
| bicyclo[3.1.0]hexane | cyclohexène | 13,9 | 57,0 | 13,29 | 57,4 | <i>f</i> |
| | 1-méthyl-cyclopentène | 13,7 | 63,0 | 13,89 | 61,17 | |

^a O'Neal et Benson (1970). ^b Flowers et Frey (1961b). ^c Burkhardt et Swinehardt (1962). ^d Steel et al. (1964). ^e Ellis et Frey (1964). ^f Frey et Smith (1961).

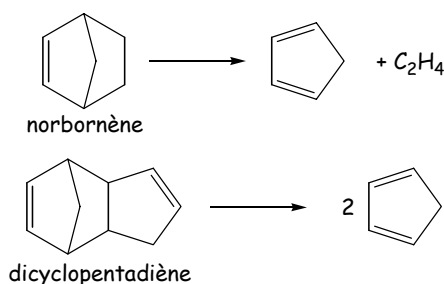


Figure 1-11 : Décomposition par réaction de rétro Diels-Alder (processus concerté).

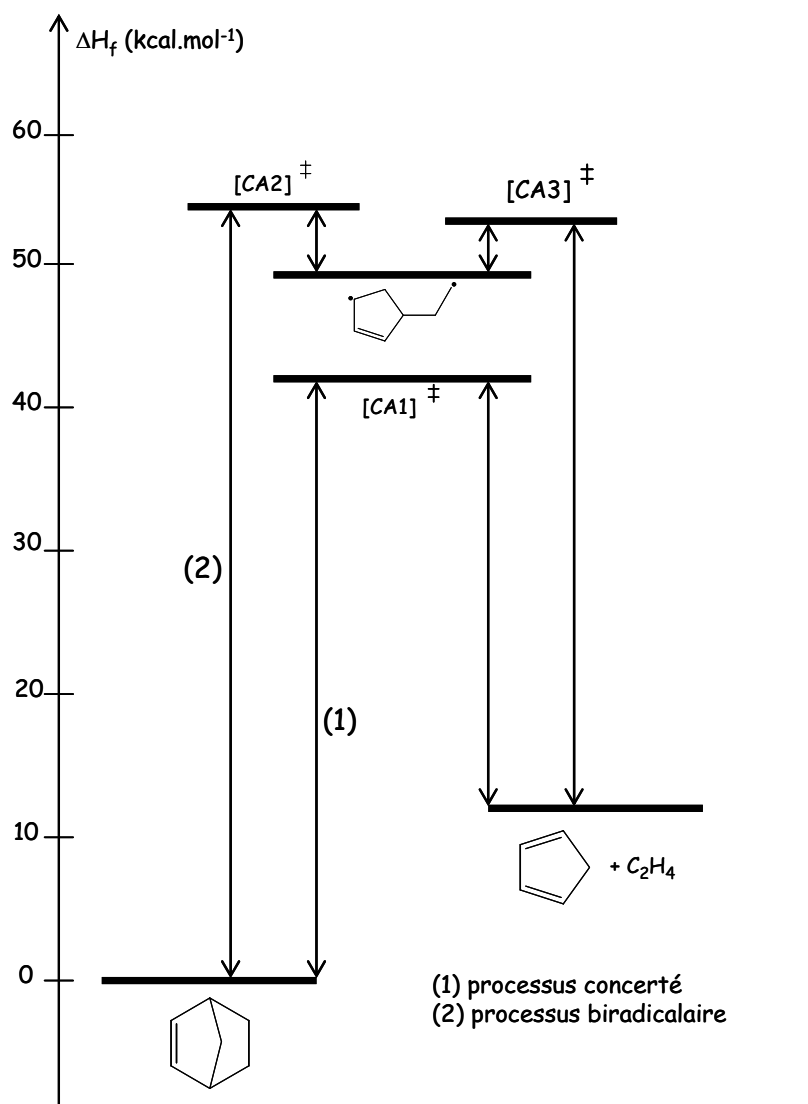


Figure 1-12 : Décomposition du norbornène par voie biradicalaire et par voie moléculaire [Horn et al. (1996)]

Une étude de la décomposition thermique d'un mélange de décaline (bicyclo[4.4.0]décane) et de n-décane a été réalisée dans un réacteur piston à 1083 K pour des temps de passage de l'ordre de la milliseconde [Billaud et al. (1986)]. Les auteurs de ces travaux affirment que les réactions d'amorçage unimoléculaire de la décaline sont négligeables par rapport à celles du n-décane, ce qui est probable étant donné la plus grande stabilité des alcanes polycycliques. Cependant, un mécanisme d'amorçage unimoléculaire pour la décaline, qui fait appel à l'approche biradicalaire, est proposé (Figure 1-13). Ondruscka et al. (1990a & 1990b), qui ont effectué une étude de la pyrolyse de la décaline en réacteur, font remarquer que ce mécanisme est loin d'être complet puisque Billaud et al. (1986) n'envisagent la rupture que d'une seule liaison $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$ alors que la molécule en compte quatre différentes (Figure 1-14).

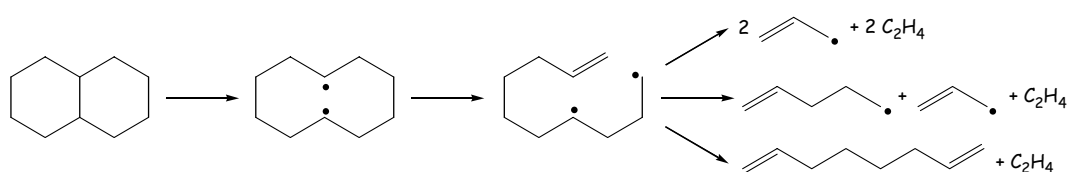


Figure 1-13 : Mécanisme d'amorçage de la décaline proposé par Billaud et al. (1986).

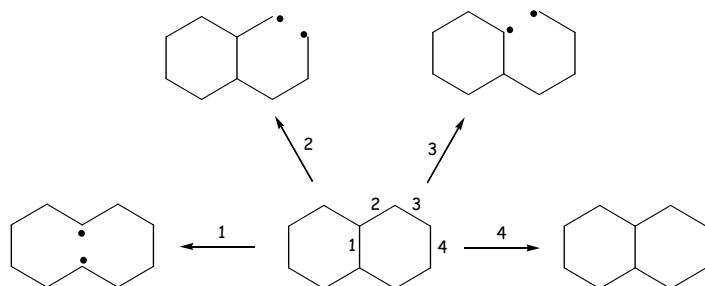


Figure 1-14 : Voies d'amorçage unimoléculaire de la décaline proposée par Ondruscka et al. (1990b).

II.3. Justification de l'approche biradicalaire

L'hypothèse de la formation de biradicaux comme intermédiaire réactionnel au cours de certains types de réaction (comme les réactions d'amorçage unimoléculaire des hydrocarbures cycliques) a été formulée par de nombreux auteurs. Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons les résultats de travaux théoriques et expérimentaux qui permettent de justifier la validité de cette hypothèse.

II.3.1. Etudes théoriques de la formation de biradicaux

Quelques études théoriques des biradicaux triméthylène (C_3H_6) et tétraméthylène (C_4H_8) ont été réalisées. Ces études sont principalement basées sur des méthodes utilisant la thermodynamique [Benson (1976)], [Hoffmann et al. (1970)] et/ou des méthodes reposant sur la mécanique quantique [Segal (1974)], [Doubleday (1993)]. Deux types de mécanisme ont été proposés pour les réactions d'ouverture des cycloalcanes. Le premier consiste en un processus direct par l'intermédiaire d'une seule espèce de transition (Figure 1-15a). Le second consiste en un processus en deux étapes ; la première étape conduit à la formation d'un biradical par l'intermédiaire d'une espèce de transition et la seconde étape conduit du biradical au produit final par l'intermédiaire d'une deuxième espèce de transition (Figure 1-15b).

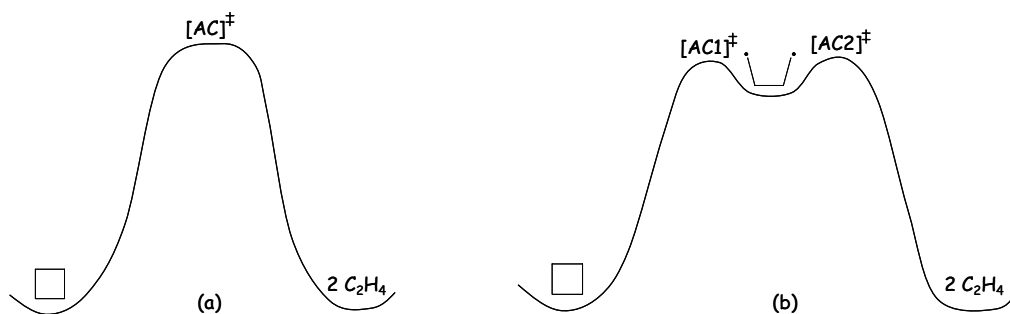


Figure 1-15 : Réactions de décomposition du cyclobutane. (a) mécanisme direct par l'intermédiaire d'une espèce de transition. (b) mécanisme biradicalaire [Pedersen et al. (1994)].

Par des calculs de thermodynamique Benson (1976) a déterminé que l'enthalpie de formation du biradical tétraméthylène était inférieure de 4 kcal.mol⁻¹ à l'énergie d'activation de la réaction d'ouverture du cyclobutane (62,5 kcal.mol⁻¹). Ces résultats sont en accord avec le schéma b de la Figure 1-15. Par contre, des travaux réalisés par Hoffmann et al. (1970) vont à l'encontre des observations de Benson (1976). Hoffmann et al. (1970) ont étudié une surface d'énergie potentielle pour la réaction « cyclobutane → 2 éthylène ». Au cours de cette étude, le biradical tétraméthylène n'est pas apparu comme une espèce intermédiaire stable.

Des calculs de mécanique quantique réalisés par Segal (1974) viennent corroborer l'hypothèse d'un mécanisme biradicalaire. D'après les travaux de cet auteur, le biradical tétraméthylène est une espèce thermodynamiquement stable. La barrière de dissociation du biradical (configuration gauche) en deux molécules d'éthylène et la barrière de recyclisation du biradical en cyclobutane ont été estimées ; elles sont respectivement égales à 3,6 kcal.mol⁻¹ et 1,6 kcal.mol⁻¹. D'autres études basées sur des calculs de mécanique quantique font apparaître la sensibilité de la correction du point d'énergie zéro (ZPE) sur l'éventuelle stabilité du biradical tétraméthylène [Doubleday (1993)].

Les résultats qui viennent d'être présentés sont parfois contradictoires. Les valeurs d'énergie associées au biradical et aux éventuelles espèces de transition sont très proches : les différences relatives entre les niveaux d'énergie sont inférieures à quelques kcal.mol⁻¹. Les incertitudes sur les valeurs obtenues par les différentes méthodes de calcul (hypothèses utilisées et corrections prises en compte) sont du même ordre de grandeur et rendent difficile toute conclusion définitive.

II.3.2. Observation expérimentale de la formation de biradicaux

La formation de biradicaux a été observée expérimentalement [Pedersen et al. (1994)]. Le dispositif utilisé pour observer ces espèces particulières permet de générer des biradicaux et de les analyser *in situ* avant qu'ils ne réagissent (réaction de recombinaison, de décomposition par β -scission...). Les précurseurs utilisés pour les expériences sont des cétones cycliques comme la cyclopentanone (C_5H_8O). Au cours de la réaction, la cyclopentanone subit une décarbonylation (élimination d'une molécule de monoxyde de carbone) et conduit à la formation du biradical tétraméthylène (Figure 1-16).

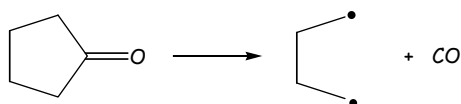


Figure 1-16 : Formation du biradical tétraméthylène à partir de la cyclopentanone [Pedersen et al. (1994)].

Un dispositif couplant un laser femtoseconde et un spectromètre de masse à temps de vol permet de déterminer la nature des produits de la réaction et de suivre l'évolution de leur concentration en fonction du temps. Sur les spectres de masse obtenus au cours de ces expériences réalisées avec le précurseur cyclopentanone, la présence de plusieurs pics a été observée : le pic parent (84 amu) qui correspond à la cyclopentanone, un pic correspondant au biradical (56 amu) et deux autres pics correspondants à d'autres fragments plus légers (26 et 41 amu). Le temps de vie du biradical tétraméthylène a été estimé à 700 ± 40 fs (Figure 1-17).

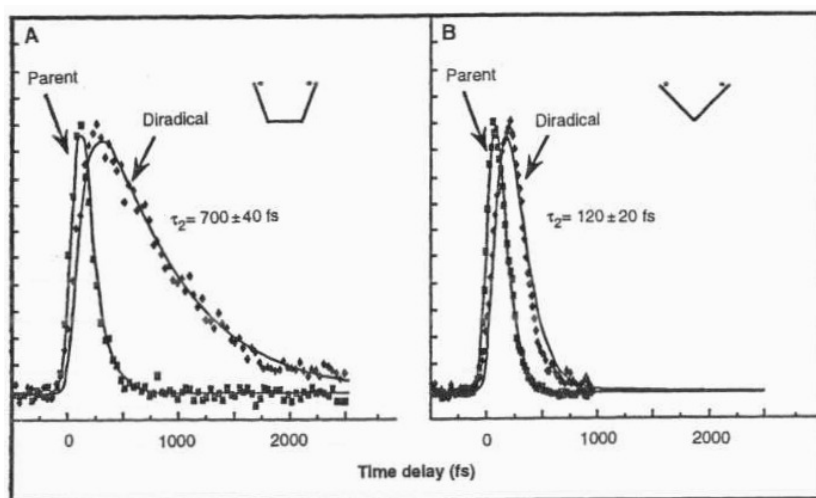


Figure 1-17 : Temps de vie des biradicaux (A) tétra- et (B) triméthylène [Pedersen et al. (1994)].

La formation du biradical triméthylène (C_3H_6) a également été observée avec cette technique (précurseur : cyclobutanone). Le temps de vie de ce biradical est beaucoup plus court que celui du biradical tétraméthylène ; il a été estimé à 120 ± 20 fs.

L'influence de substituants (groupes méthyles) sur le temps de vie des biradicaux a également été étudiée. Le précurseur utilisé pour cette étude est la 2,2,5,5-tétraméthyl-cyclopentanone ($C_9H_{16}O$) dont la décarbonylation conduit à la formation d'un biradical tétraméthylène substitué (Figure 1-18). Le temps de vie de ce biradical est plus important que celui du biradical tétraméthylène ; il est de 1400 ± 200 fs. D'après Pedersen et al. (1994) cette stabilité plus importante pourrait être due à la délocalisation des électrons et à des effets stériques liés aux groupes méthyles.

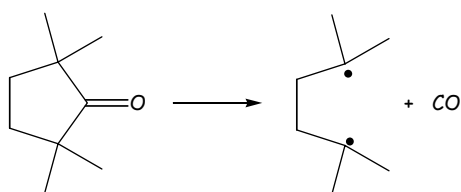


Figure 1-18 : Formation d'un biradical tétraméthylène substitué [Pedersen et al. (1994)].

Le dispositif expérimental mis au point par Pedersen et al. (1994) a permis l'observation de la formation de biradicaux à partir de précurseurs de type cétone cyclique. Les temps de vie mesurés ont permis de comparer la stabilité relative des biradicaux observés expérimentalement. Par contre, cette technique donne très peu de renseignement sur les réactions de consommation des biradicaux et il ne semble pas qu'elle permette d'accéder aux paramètres cinétiques des réactions mises en jeu.

III. Bilan des recherches bibliographiques

Les recherches bibliographiques relatives au tricyclodécane ont montré qu'un intérêt était porté au JP-10 depuis les années 2000. Toutefois très peu de résultats expérimentaux sont donnés dans les articles publiés. Deux modèles de l'auto-inflammation du JP-10 ont été développés. Ces modèles sont basés sur les mécanismes de l'auto-inflammation du n-heptane et de l'éthylène auxquels ont été rajoutés des étapes semi-globalisées pour rendre compte des réactions du JP-10. Ces modèles permettent de rendre compte des résultats expérimentaux de l'auto-inflammation du JP-10 en tube à onde de choc, par contre ils ne permettent pas de reproduire la distribution des produits lorsque les conditions expérimentales (oxydation/pyrolyse, type de réacteur, gammes de température et de temps de passage) s'éloignent de celles pour lesquelles les modèles ont été construits.

Etant donné l'impossibilité d'utiliser les modèles déjà existants dans le cadre de l'étude du refroidissement des parois du moteur d'un statoréacteur par l'intermédiaire du caractère endothermique de la réaction de pyrolyse du carburant, la construction d'un modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique propre à l'exo-tricyclodécane apparaît pleinement justifiée. L'obtention de nouveaux résultats, acquis au moyen d'un dispositif permettant de réaliser une étude cinétique fiable, est nécessaire pour valider le modèle.

Les recherches bibliographiques sur les réactions de pyrolyse des alcanes cycliques et polycycliques ont permis d'obtenir des renseignements sur les phénomènes qui ont lieu lors de l'amorçage de ce type de molécules et ont permis de rassembler des informations sur les paramètres cinétiques de telles réactions.

Chapitre 2

Montage expérimental

Un pilote expérimental a été spécialement conçu pour l'étude de la décomposition thermique du tricyclodécane. Le cœur du pilote est constitué d'un réacteur auto agité par jets gazeux qui est un réacteur bien adapté aux études cinétiques en phase gazeuse. La particularité de ce montage, destiné à l'étude de la pyrolyse d'hydrocarbures liquides, réside dans le système spécifique qui a été conçu pour le contrôle de l'alimentation du réactif.

I. Description du montage de pyrolyse d'hydrocarbures liquides

Le pilote expérimental (Figure 2-1) qui va être décrit ici est constitué de 4 zones principales :

- Une première zone qui correspond à l'alimentation de l'hydrocarbure liquide.
- La seconde zone est constituée du dispositif de mélange et d'évaporation de l'aérosol hydrocarbure-gaz diluant.
- La troisième zone comprend le réacteur auto agité par jets gazeux et la partie de préchauffage annulaire du mélange réactionnel.
- La quatrième zone est relative au prélèvement des produits de pyrolyse en vue de leur analyse.

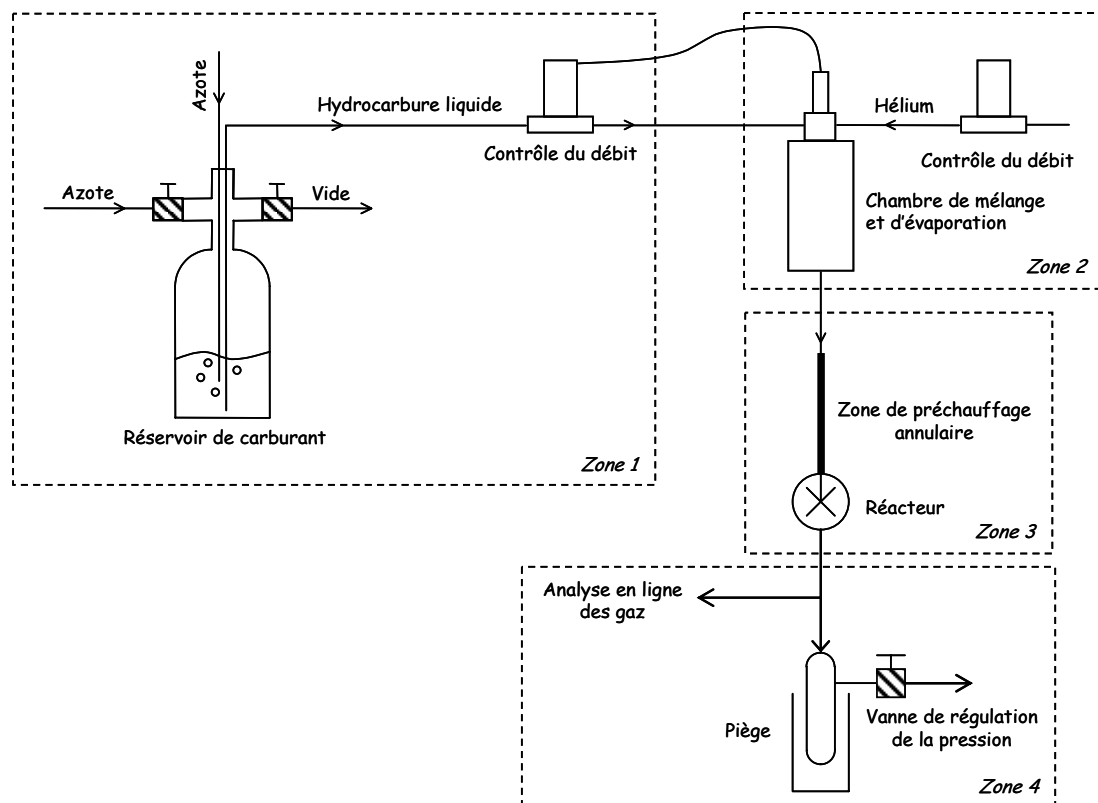


Figure 2-1 : Schéma du dispositif expérimental.

I.1. Dispositif d'alimentation du réacteur

I.1.1. Alimentation de l'hydrocarbure liquide

L'hydrocarbure liquide est stocké dans un réservoir en pyrex (Figure 2-2) dont le volume est d'un litre environ. Le volume du réservoir a été volontairement surdimensionné pour permettre d'effectuer plusieurs séries d'expériences sans devoir le ré-alimenter.

Le réservoir est surmonté d'un dispositif de vannes et de tubes dont le rôle est explicité ci après :

Le tube plongeur (1) permet de dégazer le liquide par bullage d'azote pour éliminer les traces d'oxygène dissous dans l'hydrocarbure. En effet, l'oxygène dissous pourrait avoir une influence sur la cinétique de la réaction en réagissant avec l'hydrocarbure.

Le réservoir est relié à une pompe à palettes (2) qui permet de faire le vide au-dessus du liquide et qui permet d'évacuer l'air présent dans le réservoir pendant son remplissage.

Le réservoir est mis sous pression (entre 1 et 2 bars relatifs) avec de l'azote (3) dès que le dégazage et le vide ont été réalisés pour alimenter le régulateur de débit massique liquide (4).

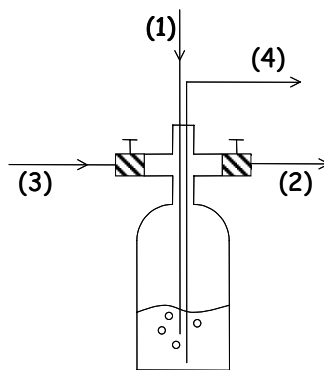


Figure 2-2 : Réservoir d'alimentation de l'hydrocarbure.

I.1.2. Choix et dispositif d'alimentation du gaz diluant

Le gaz utilisé pour diluer l'hydrocarbure liquide est l'hélium. L'argon et l'azote ne peuvent pas être utilisés car leurs températures de liquéfaction sont respectivement supérieure et égale à celle de l'azote liquide qui est utilisé pour piéger une partie des produits de la réaction.

L'intérêt de diluer fortement l'hydrocarbure (fraction molaire de l'hydrocarbure inférieure à 0,1) dans un gaz inerte est double. D'une part le contrôle de la température dans le réacteur est plus aisé (la décomposition thermique est un phénomène endothermique). D'autre part, l'exploitation des résultats est simplifiée car la variation du débit volumique due à la réaction peut être négligée devant le débit volumique total.

Le débit de gaz inerte est contrôlé par un régulateur de débit massique de type Tylan-RDM 280 dont la gamme est $3 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ en équivalent azote. Le gaz inerte rejoint ensuite la chambre de mélange et d'évaporation.

I.1.3. Dispositif de mélange et d'évaporation

Le dispositif de mélange et d'évaporation (Figure 2-3) est un nouvel appareil mis sur le marché par la société Bronkhorst en 2003 sous le nom de Controlled Evaporator and Mixer (CEM). Il remplace le système plus traditionnel de barboteur dans lequel le gaz vecteur bulle dans le liquide. L'avantage de ce nouveau dispositif par rapport à l'ancien est le contrôle plus aisé du débit d'hydrocarbure dans une gamme plus large.

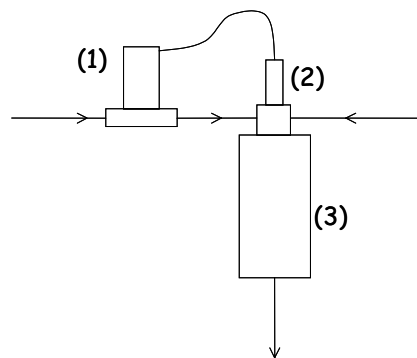


Figure 2-3 : Dispositif de mélange et d'évaporation.

Le fonctionnement de cet appareil est le suivant. Tout d'abord, le débit de l'hydrocarbure (dont le réservoir est maintenu sous pression) est contrôlé par un régulateur de débit massique adapté aux liquides (1). L'hydrocarbure pénètre ensuite dans la chambre de mélange dans laquelle il est nébulisé par le jet de gaz diluant qu'il rencontre tangentiellement (2). Enfin l'aérosol obtenu est évaporé lors de son passage dans un échangeur de chaleur (3) dont la température est maintenue à une valeur supérieure à la température d'évaporation du mélange. L'hydrocarbure étant dilué

dans un gaz inerte, la température d'évaporation du mélange est donc inférieure à la température d'évaporation de l'hydrocarbure pur. D'après la corrélation de Cooper et Shepherd [*Cooper et Shepherd (2002)*], la température d'évaporation de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane est d'environ 353K pour des expériences réalisées avec une fraction molaire de réactif égale à 0,04. Par sécurité, la température de l'évaporateur a été fixée à 473K (la température de vaporisation du réactif non dilué est de 453K).

I.2. Zone réactionnelle

La zone réactionnelle est constituée d'un réacteur agité par jets gazeux équipé d'une zone de préchauffage du mélange gazeux provenant de la chambre de mélange et d'évaporation.

I.2.1. Description et fonctionnement du réacteur auto agité par jets gazeux

Le réacteur utilisé pour l'étude expérimentale est un réacteur auto agité par jets gazeux qui a été conçu par Matras et Villermaux [*Matras et Villermaux (1973)*] et qui a déjà été utilisé au laboratoire pour différentes études cinétiques en phase gazeuse [*Chambon et al. (1987)*] ; [*Marquaire et al. (1999)*] ; [*Ziegler et al. (2005a)*]. C'est un réacteur sphérique en quartz au centre duquel les gaz sont introduits par un injecteur en forme de croix (Figure 2-4). Ce réacteur a été dessiné de manière à ce qu'il soit parfaitement agité (d'un point de vue matière) pour des temps de passage compris entre 0,5 et 5s. Le diamètre du réacteur est d'environ 50 mm et son volume est d'environ 92 cm³. Le diamètre intérieur des tuyères de la croix d'injection est de 0,3 mm et l'envergure de la croix est de 26 mm.



Figure 2-4 : Réacteur auto agité par jets gazeux.

Le réacteur auto agité par jets gazeux peut être considéré comme un réacteur idéal, c'est à dire que les concentrations sont homogènes en tout point du réacteur, si certains critères sont respectés [David et Matras (1975)]:

- Les jets gazeux à l'intérieur du réacteur doivent être turbulents, ce qui impose une vitesse minimale pour les gaz.
- La vitesse des gaz dans les tuyères de la croix d'injection ne doit pas dépasser la vitesse du son, ce qui impose une vitesse maximale des gaz.
- Le taux de recyclage interne doit être supérieur à 30 (ce qui signifie statistiquement qu'une molécule qui entre dans le réacteur doit en faire 30 fois le tour avant d'en sortir).

Les deux premiers critères fixent la gamme des temps de passage accessibles, tandis que le troisième critère fixe le rapport géométrique entre le diamètre interne du réacteur et le diamètre interne des tuyères de la croix d'injection.

Les conditions qui permettent d'approcher de l'idéalité sont beaucoup plus faciles à mettre en oeuvre avec un réacteur auto agité par jets gazeux qu'avec un réacteur tubulaire qui reste généralement assez éloigné du réacteur piston idéal.

I.2.2. Zone de préchauffage annulaire

Le réacteur est précédé d'une zone de préchauffage annulaire, ayant un rapport surface/volume important, dont le rôle est d'amener progressivement le mélange réactionnel (hydrocarbure dilué dans l'inerte) à la température de réaction avant qu'il ne pénètre dans le réacteur [Houzelot et Villiermaux (1977 & 1984)]. Le but du préchauffage est d'éviter qu'il y ait un gradient de température au sein de la phase gazeuse à l'intérieur de la sphère. En effet l'homogénéité de la température au sein du réacteur est primordiale car la température a une influence très importante sur la cinétique de la réaction (encore plus importante que l'homogénéité des concentrations au sein du réacteur). Il a été observé au cours des expériences réalisées dans le cadre de notre étude que dans certaines conditions une augmentation de température de 20 K pouvait entraîner un doublement voire plus de la cinétique de la réaction.

La zone de préchauffage annulaire est constituée de deux tubes concentriques en quartz dont l'espace inter annulaire est de 0,5 mm. Le temps de passage des gaz dans la zone de préchauffage est très court devant le temps de passage des gaz dans le réacteur si bien que les

réactions qui y ont lieu sont négligeables devant celles qui se déroulent au sein du réacteur [Chambon et al. (1987)].

I.2.3. Chauffage du réacteur et mesure de la température

Le système de chauffage de la zone réactionnelle est constitué de trois parties indépendantes (Figure 2-5) : deux pour le préchauffage annulaire des gaz et une pour le chauffage du réacteur. Pour amener progressivement les gaz à la température de réaction, la première partie du préchauffage annulaire est chauffée à une température de 150 K inférieure à celle du réacteur (T_R), tandis que la deuxième zone de préchauffage annulaire est à la même température que le réacteur.

Dans chaque zone, l'apport de chaleur est réalisé par l'intermédiaire d'une résistance chauffante (Thermocoax, $\varnothing = 2$ mm) directement enroulée autour de la partie à chauffer. La température est mesurée et contrôlée grâce à des thermocouples de type K. Un thermocouple supplémentaire, glissé dans le doigt au centre de la partie annulaire de la zone de préchauffage, permet de mesurer la température de la réaction au niveau de la croix d'injection.

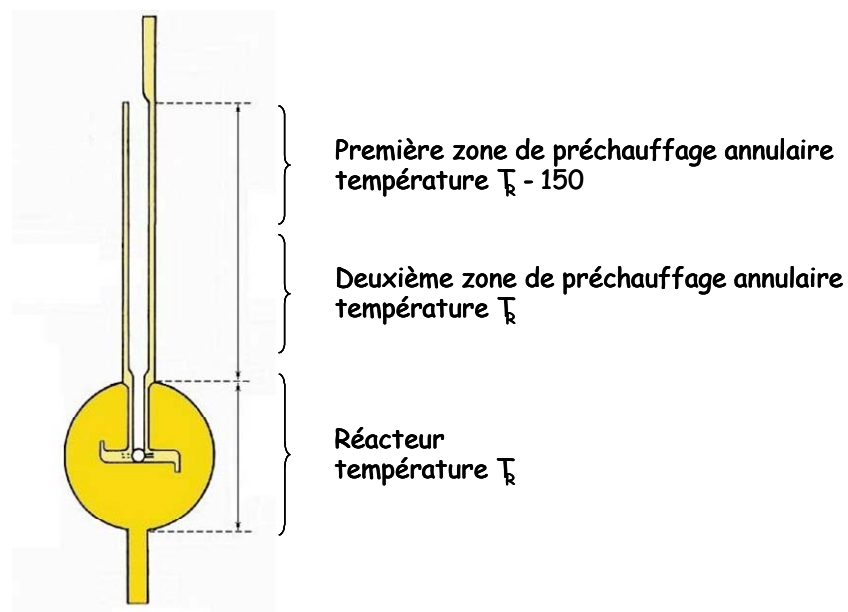


Figure 2-5 : Préchauffage annulaire et réacteur.

Le dispositif de chauffage du réacteur (résistances chauffantes) permet de réaliser des expériences jusqu'à une température maximum de 1273 K. Au-delà de cette température, les

résistances chauffantes peuvent se détériorer de manière irréversible et le réacteur en quartz peut se déformer.

I.2.4. Contrôle de la pression

Les expériences sont réalisées à une pression P_R de 106 kPa (800 torr) légèrement supérieure à la pression atmosphérique. La pression dans le réacteur est contrôlée par l'intermédiaire d'une vanne de précision Edwards placée après le piège utilisé pour récupérer les produits de la réaction. La pression dans le réacteur est mesurée grâce à un capteur dont le piquage est placé en dessous de la sortie de la sphère.

II. Description du dispositif d'analyse des produits de pyrolyse

La décomposition thermique des hydrocarbures conduit à la formation d'une large gamme de produits constituée d'hydrogène et d'hydrocarbures dont les masses molaires peuvent être plus faibles mais aussi plus élevées que celle de l'hydrocarbure de départ. Deux types d'analyse sont réalisés en fonction de la nature des produits : les espèces les plus légères sont analysées directement en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Par contre les espèces les plus lourdes ne peuvent être analysées directement et un système de piégeage spécifique est nécessaire.

II.1. Analyse en ligne des produits les plus légers

Les produits les plus légers, qui correspondent à l'hydrogène et aux hydrocarbures possédant moins de 6 atomes de carbone, sont analysés directement en ligne par deux chromatographes placés en parallèle. Le piquage est effectué à quelques centimètres en dessous de la sortie du réacteur. Les injections des échantillons de gaz sont réalisées par l'intermédiaire de vannes à six voies munies de boucles d'échantillonnages.

Le premier chromatographe, de type HP 5890, possède deux détecteurs installés en série. D'une part un catharomètre (TCD) pour la détection des petites espèces comme l'hydrogène et d'autre part un détecteur à ionisation de flamme (FID) pour la détection des hydrocarbures à 1 et 2

atomes de carbone. La colonne utilisée pour la séparation est une colonne remplie de type carbosphère. L'argon a été choisi comme gaz vecteur et comme gaz de référence du TCD pour détecter l'hydrogène avec la meilleure sensibilité. Deux analyses distinctes sont nécessaires : l'une au cours de laquelle la température du four est réglée sur 473 K pour la séparation des hydrocarbures (Figure 2-6) et l'autre à une température de 303 K pour pouvoir séparer le pic d'hydrogène du pic d'hélium qui est le gaz vecteur utilisé pour les expériences. Pour palier ce problème de séparation, l'hélium aurait pu être utilisé en tant que gaz vecteur et gaz de référence pour le TCD mais au prix d'une perte considérable de sensibilité du détecteur. Les espèces (et leurs temps de rétention t_R respectifs exprimés en minutes) détectés au cours de l'analyse à 473 K sont : le méthane (2,4), l'acétylène (5,3), l'éthylène (7,3), l'éthane (9,3) et le propène (40,7).

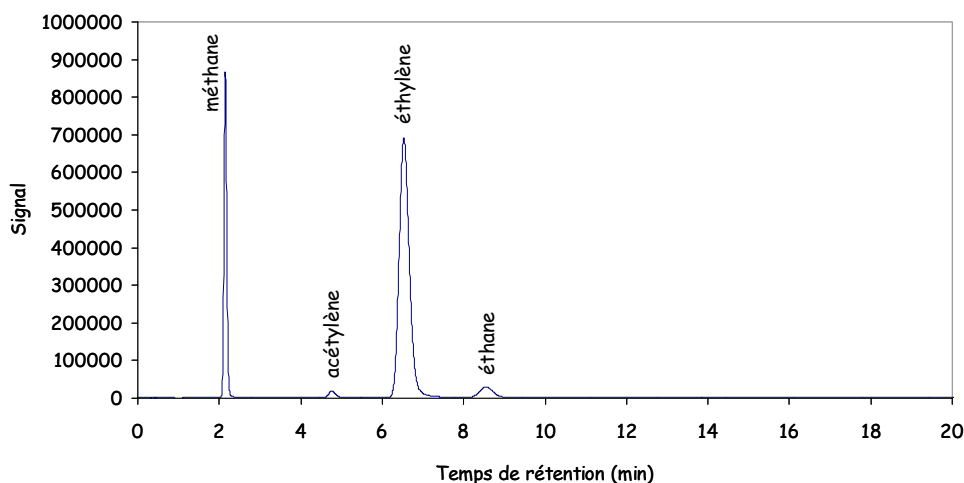


Figure 2-6 : Chromatogramme obtenu lors d'une analyse des hydrocarbures légers effectuée avec le chromatographe HP 5890 (colonne remplie : carbosphère).

Le second chromatographe, de marque Shimadzu 14A, est utilisé pour doser les hydrocarbures possédant moins de cinq atomes de carbone. Il est équipé d'un FID et d'une colonne remplie de type Haysep D. Cette colonne ne permet pas de séparer l'éthylène de l'acétylène (Figure 2-7) ce qui explique pourquoi nous avons dû utiliser un autre chromatographe (HP 5890) pour doser ces deux produits. Le gaz vecteur est l'azote et la programmation de la température du four est : 313 K pendant 30 min, une rampe de $1 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ jusqu'à 473 K. Les espèces (et leurs temps de rétention respectifs exprimés en minutes) détectés au cours de cette analyse sont : le méthane (2,2), l'éthane (10,3), le propène (43,5), le propadiène (54,4), le propyne (57,3), le 1-butène (91,3), le 1,3-butadiène (93,1) et le 1,3-cyclopentadiène (126,3).

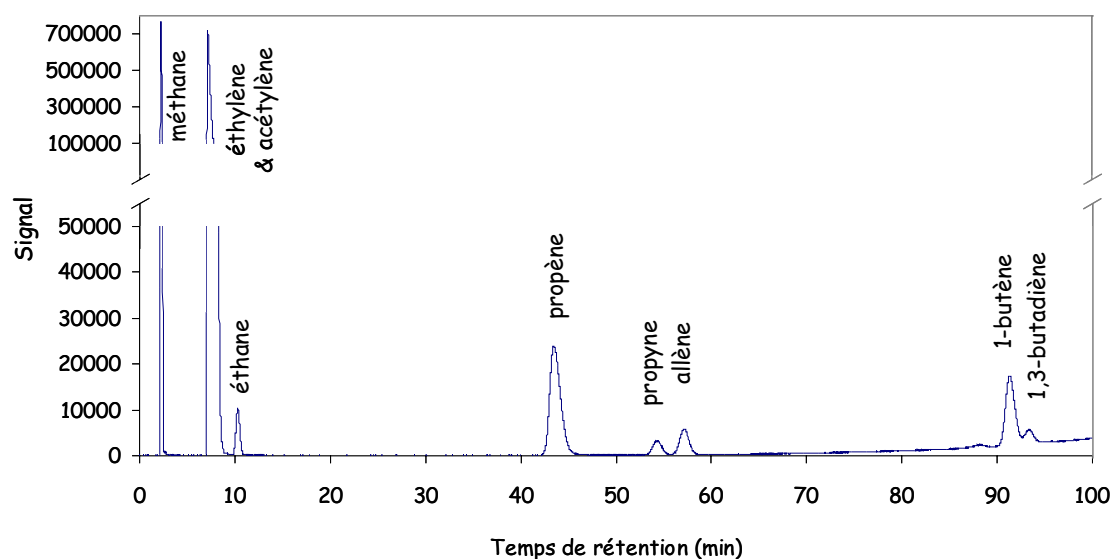


Figure 2-7 : Chromatogramme obtenu lors d'une analyse des hydrocarbures légers effectuée avec le chromatographe Shimadzu 14A (colonne remplie : Haysep D).

II.2. Dispositif d'analyse des produits les plus lourds

Les espèces les plus lourdes, qui correspondent aux hydrocarbures possédant 5 atomes de carbone et plus, sont accumulées directement en sortie du réacteur dans un piège en pyrex (Figure 2-8) plongé dans de l'azote liquide. Le volume de ce piège est d'environ 300 cm^3 . Dans ces conditions, toutes les espèces provenant du réacteur sont condensées sauf l'hydrogène et une partie du méthane.

Lorsque l'accumulation des produits est terminée (typiquement entre 5 et 15 min selon le débit d'hydrocarbure), le piège est déconnecté puis on y ajoute 5 mL de solvant environ et exactement $200 \mu\text{L}$ d'étalon interne qui est l'octane dans notre cas. Lorsque la température du piège est suffisamment élevée, on verse son contenu dans un flacon puis on procède à l'analyse de l'échantillon.

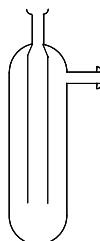


Figure 2-8 : Piège utilisé pour la récupération des produits lourds.

- *Analyse quantitative des produits*

L'échantillon est analysé par chromatographie en phase gazeuse. Un injecteur automatique permet de réaliser les injections avec une très grande reproductibilité. Le chromatographe (Agilent 6850) est équipé d'un FID. La colonne utilisée pour la séparation des hydrocarbures est une colonne capillaire de type HP-1 (colonne apolaire) et le gaz vecteur est l'hélium. La programmation du four est la suivante : 313 K pendant 30 min, puis une rampe de 5 K.min⁻¹ jusqu'à 453 K, puis une isotherme à 453 K pendant 62 min (durée totale : 120 min).

Le chromatogramme obtenu (Figure 2-9) permet de déterminer la masse de chacun des produits contenus dans l'échantillon relativement à la masse d'étalon interne ajoutée avant l'analyse. Le principe et les avantages d'un étalon interne sont détaillés en [Annexe 2-1](#).

- *Identification des produits*

Les produits sont identifiés grâce à un appareil de chromatographie en phase gazeuse (fonctionnant dans les mêmes conditions que l'appareil utilisé pour la quantification) couplé à un spectromètre de masse (HP G1800A GCD). Une bibliothèque de spectres de masse (NBS 75K), incluse dans le logiciel d'exploitation des chromatogrammes, permet de déterminer à quels produits correspondent les pics détectés.

L'ensemble du dispositif d'analyse des produits de la réaction est récapitulé sur le schéma de la Figure 2-10.

II.3. Vérification de la cohérence des analyses chromatographiques

Pour vérifier la cohérence des analyses réalisées avec les différents appareils de chromatographie, les fractions molaires de produits communs aux différents moyens d'analyses ont été comparées. Par exemple, pour vérifier l'accord entre les analyses réalisées avec le chromatographe Shimadzu GC 14A (dosage des légers) et le chromatographe Agilent 5890 (dosage des lourds), les fractions molaires du 1,3-cyclopentadiène, qui est détecté avec les deux chromatographes, ont été confrontées. L'écart observé entre les deux valeurs reste inférieure à 5%.

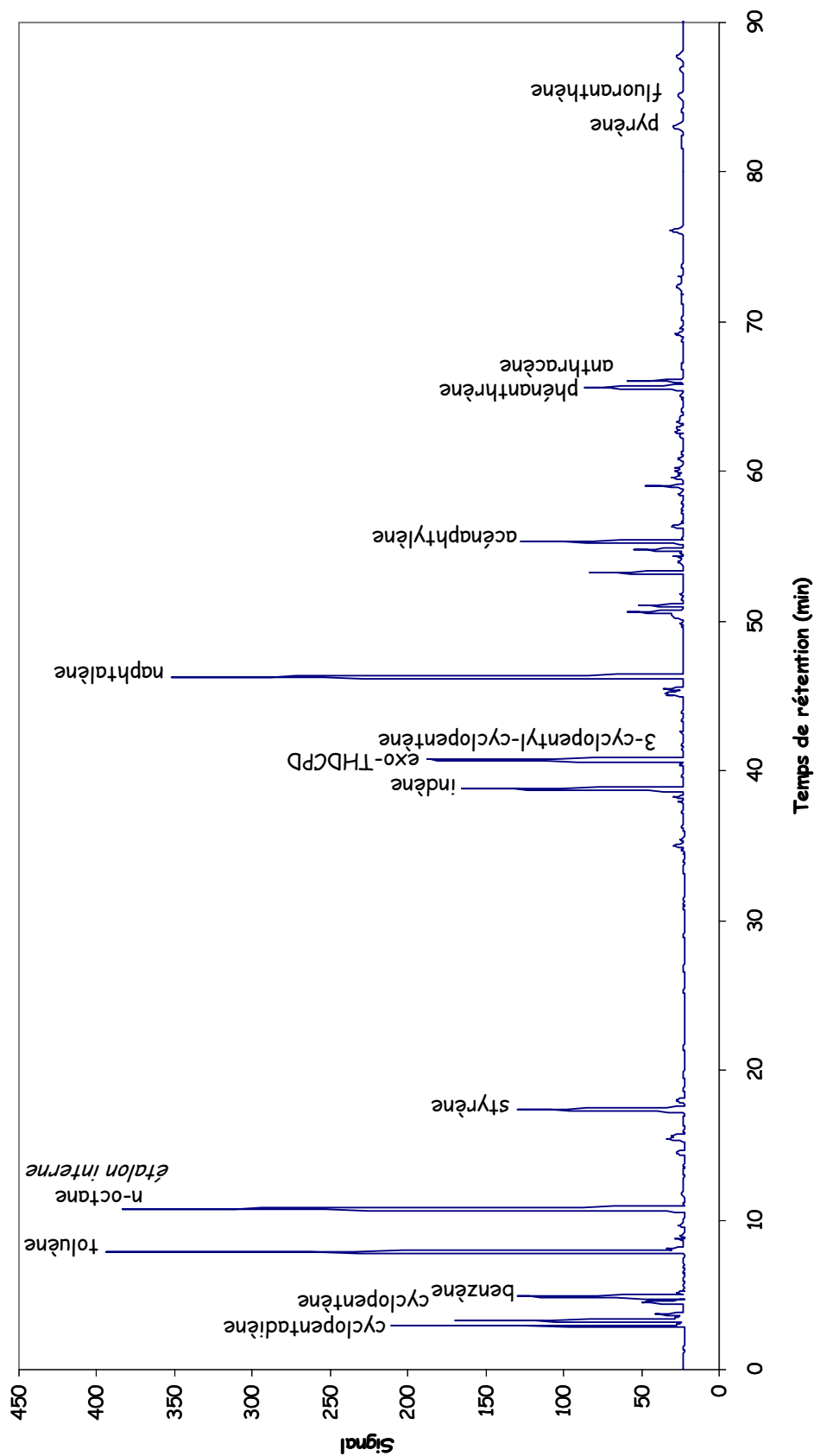


Figure 2-9 : Chromatogramme obtenu lors d'une analyse des hydrocarbures lourds effectuée avec le chromatographe Agilent 6850 (colonne capillaire : HP-1).

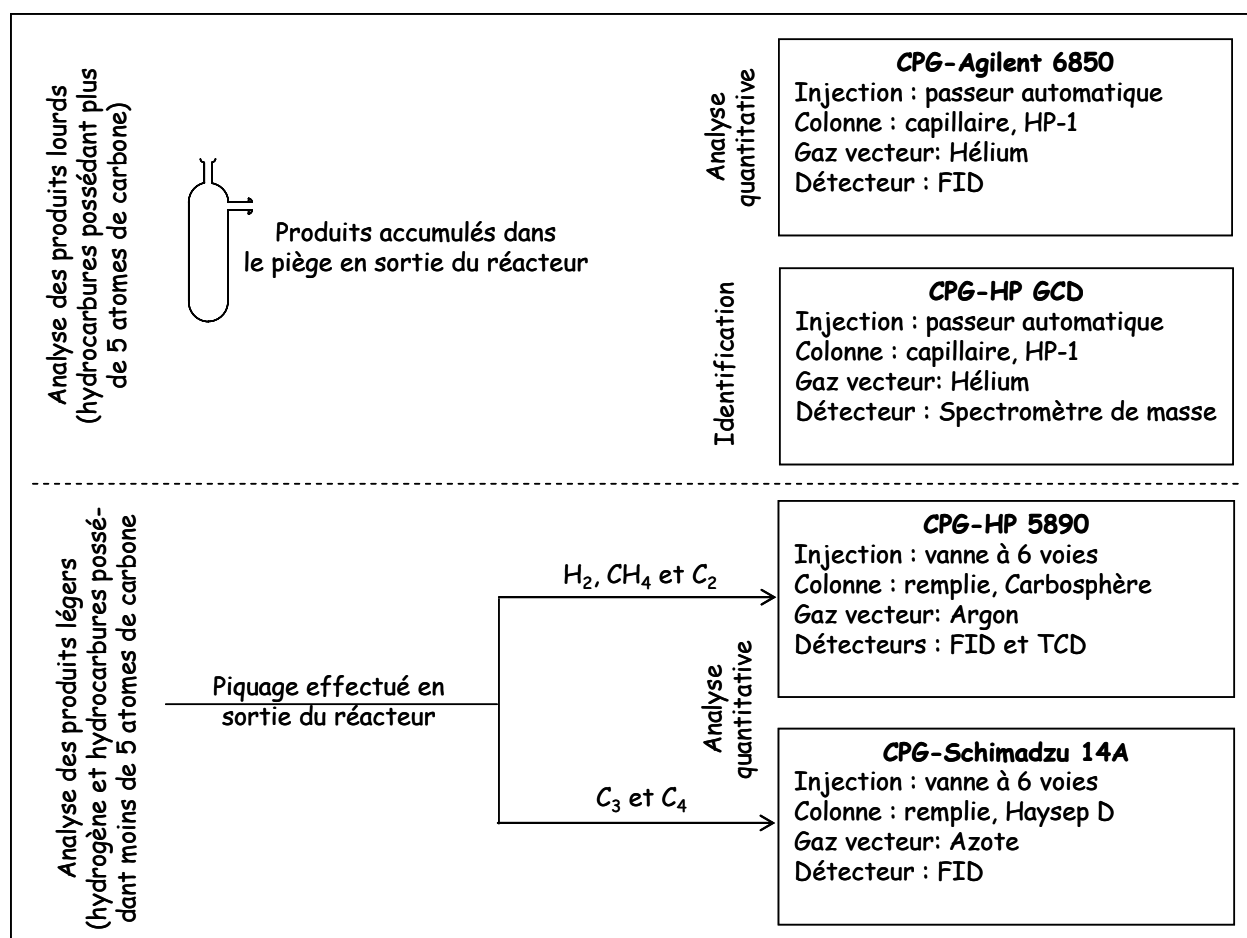


Figure 2-10 : Schéma récapitulatif du dispositif d'analyse des produits.

II.4. Limite de détection des appareils de chromatographie

La limite de détection d'une espèce dépend des caractéristiques de l'appareil de chromatographie utilisé. Elle dépend plus particulièrement du type de détecteur (les détecteurs de type TCD sont moins sensibles que ceux de type FID), de la colonne (réglage hauteur des pics / bruit de fond), des débits de gaz (oxygène et hydrogène de la flamme du FID, gaz de référence du TCD). Dans le cas particulier du TCD, la sensibilité dépend également de la nature (conductivité thermique) du gaz utilisé comme gaz vecteur et gaz de référence.

Les limites de détection des espèces que nous avons analysées avec les différents appareils de chromatographies sont récapitulées dans le Tableau 2-1.

Tableau 2-1 : Limite de détection des détecteurs équipant les chromatographes.

| Chromatographes | Injection | Détecteur | Espèces détectées | Limite de détection |
|-----------------|-----------|-----------|--|--|
| Agilent 6850 | liquide | FID | Hydrocarbures possédant au moins 5 atomes de carbone | $\approx 2 \times 10^{-5}$ % molaire pour une masse molaire de 136 g.mol ⁻¹ |
| HP 5890 | gaz | FID | Hydrocarbures possédant au plus 4 atomes de carbones | $\approx 5 \times 10^{-4}$ % en volume |
| | | TCD | Hydrogène | $\approx 10^{-4}$ % en volume |
| Shimadzu 14A | gaz | FID | Méthane, C2 et C3 | $\approx 3 \times 10^{-4}$ % en volume |
| | | | C4 | $\approx 3 \times 10^{-3}$ % en volume |

II.5. Dépôt de pyrocarbone

Au cours des expériences réalisées à haute température (au-delà de 1073 K), nous avons observé la formation d'une mince couche de pyrocarbone sur la paroi interne du réacteur. Ce pyrocarbone est un produit de la réaction qui n'a pas pu être dosé car la conception du réacteur ne permet pas de le récupérer. Néanmoins, les quantités formées sont très faibles et négligeables devant les quantités des autres produits de la réaction. La formation de pyrocarbone n'est pas étonnante car les produits de la réaction que nous observons sont de la même nature que ceux observés par Ziegler et al. [Ziegler et al. (2005b & 2005c)] lors de l'étude de la décomposition thermique du propane à haute température.

Au cours d'une opération de décokage (oxydation des matières hydrocarbonées par balayage d'oxygène), des lamelles de pyrocarbone qui se sont décrochées de la paroi du réacteur ont pu être récupérées (Figure 2-11).



Figure 2-11 : Pyrocarbone récupéré lors d'une opération de décokage.

III. Validation des techniques expérimentales

Dans un premier temps, une étude de la reproductibilité des expériences a été menée. Cette étude nous a permis de réaliser une estimation de la précision des résultats expérimentaux. Dans un deuxième temps, des bilans de matière (bilans massiques et bilans atomiques) ont été réalisés pour vérifier leur fiabilité.

III.1. Reproductibilité des expériences

Une étude complète de la reproductibilité des expériences a été réalisée avant de commencer la campagne expérimentale de la pyrolyse du tricyclodécane. Cette étude, dont le détail est présenté dans l'Annexe 2-2, a permis de montrer que la reproductibilité des résultats expérimentaux obtenus avec le pilote était satisfaisante. Les valeurs des majorations des erreurs relatives (calcul pessimiste) sont récapitulées dans le Tableau 2-2.

Tableau 2-2 : Précision des résultats expérimentaux.

| Chromatographes | Détecteur | Espèces détectées | Incertitude <u>maximum</u> sur la fraction molaire |
|-----------------|-----------|--|--|
| Agilent 6850 | FID | hydrocarbures possédant au moins 5 atomes de carbone | $\leq \pm 8 \%$ |
| HP 5890 | FID | hydrocarbures possédant au plus 4 atomes de carbone | $\leq \pm 4,9 \%$ |
| | TCD | hydrogène | $\leq \pm 4,4 \%$ |
| Shimadzu 14A | FID | hydrocarbures possédant au plus 4 atomes de carbone | $\leq \pm 5 \%$ |

III.2. Bilans massiques

Il existe deux types de bilans massiques. Le premier, que nous appellerons bilan I {2-1}, est un bilan global qui permet de comparer la masse totale des hydrocarbures en sortie du réacteur (réactif non converti m_R^S et produits de la réaction m_P^S) à la masse des hydrocarbures qui y entre soit m_R^E (Figure 2-12) :

$$\text{Bilan I} = \frac{m_R^S + m_P^S}{m_R^E} \quad \{2-1\}$$

Le second, le bilan II {2-2}, est un bilan partiel qui permet de comparer la masse de produits en sortie du réacteur m_P^S à la masse de réactif ayant disparu. La masse de réactif ayant disparu est obtenue par différence de la masse de réactif en entrée du réacteur m_R^E et de la masse de réactif non converti en sortie du réacteur m_R^S (Figure 2-12) :

$$\text{Bilan II} = \frac{m_P^S}{m_R^E - m_R^S} \quad \{2-2\}$$

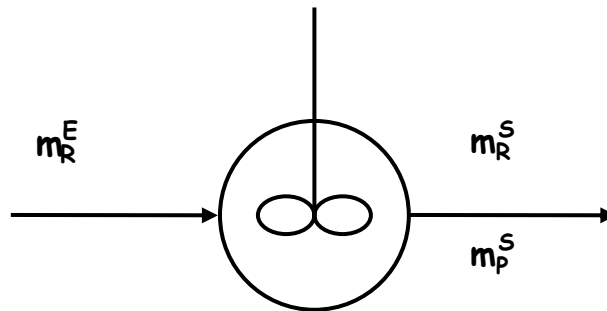


Figure 2-12 : Représentation schématique du réacteur auto agité par jets gazeux.

Les deux bilans présentés ci-dessus ont été calculés pour plusieurs expériences correspondant à un temps de passage de 2 s (Tableau 2-3). Pour avoir une idée de l'avancement de la réaction, nous avons fait figurer dans le tableau la conversion du réactif calculée à partir des produits de la réaction. Nous reviendrons plus en détail sur le calcul de la conversion dans le Chapitre 3.

On constate que les valeurs du bilan I fluctuent autour d'une valeur moyenne de 100% quelle que soit la conversion du réactif. Par contre, les valeurs du bilan II sont proches de 100% pour les conversions supérieures à 30% mais s'en éloignent sensiblement lorsque la conversion est inférieure à cette limite de 30%.

En effet, pour les conversions inférieures à 30%, la différence entre la masse de réactif qui entre dans le réacteur et la masse de réactif non converti qui en sort ne peut pas être

déterminée de manière suffisamment précise à cause des incertitudes expérimentales sur m_R^E et m_R^S . Par conséquent le bilan II n'a pas de signification à faible conversion.

Tableau 2-3 : Valeurs obtenues pour les deux types de bilans massiques ($\tau=2s$).

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|------|------|------|------|
| Température (K) | 873 | 893 | 913 | 933 | 953 | 973 | 993 | 1013 | 1033 | 1053 | 1073 |
| Conversion (%) | 0,6 | 2 | 5 | 11 | 20 | 31 | 54 | 65 | 77 | 87 | 93 |
| Bilan I (%) | 103 | 105 | 106 | 95 | 96 | 98 | 103 | 101 | 100 | 97 | 97 |
| Bilan II (%) | / | / | / | (69) | (85) | 93 | 108 | 103 | 101 | 97 | 97 |

III.3. Rapport C/H (bilans atomiques)

Le rapport C/H permet de comparer le rapport des nombres d'atomes de carbone et d'hydrogène présents dans les produits de la réaction (le réactif non converti n'est pas pris en compte dans le calcul) et le rapport des mêmes atomes présents dans le réactif de départ. Comme les produits de la réaction sont formés à partir du réactif, le rapport C/H des produits doit être identique au rapport C/H du tricyclodécane. Ce rapport, qui est donc une constante, a l'avantage de pouvoir être calculé quelle que soit la conversion du réactif.

Par contre, la valeur du rapport peut être acceptable alors qu'un produit de masse molaire voisine de celle du réactif a été omis. Par conséquent seul un écart à la valeur théorique à une signification ; le rapport C/H et les bilans massiques sont donc complémentaires.

Le rapport a été calculé pour les mêmes expériences que précédemment (Tableau 2-4). On constate que les valeurs du rapport sont très proches de la valeur théorique du rapport C/H de la molécule de tricyclodécane qui est égal à 0,625 (Figure 2-13).

Tableau 2-4 : Valeurs du rapport C/H ($\tau=2s$).

| | | | | | | | | | | | |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Température (K) | 873 | 893 | 913 | 933 | 953 | 973 | 993 | 1013 | 1033 | 1053 | 1073 |
| Conversion (%) | 0,6 | 2 | 5 | 11 | 20 | 31 | 54 | 65 | 77 | 87 | 93 |
| Rapport C/H | 0,602 | 0,606 | 0,605 | 0,596 | 0,598 | 0,597 | 0,640 | 0,627 | 0,621 | 0,611 | 0,606 |

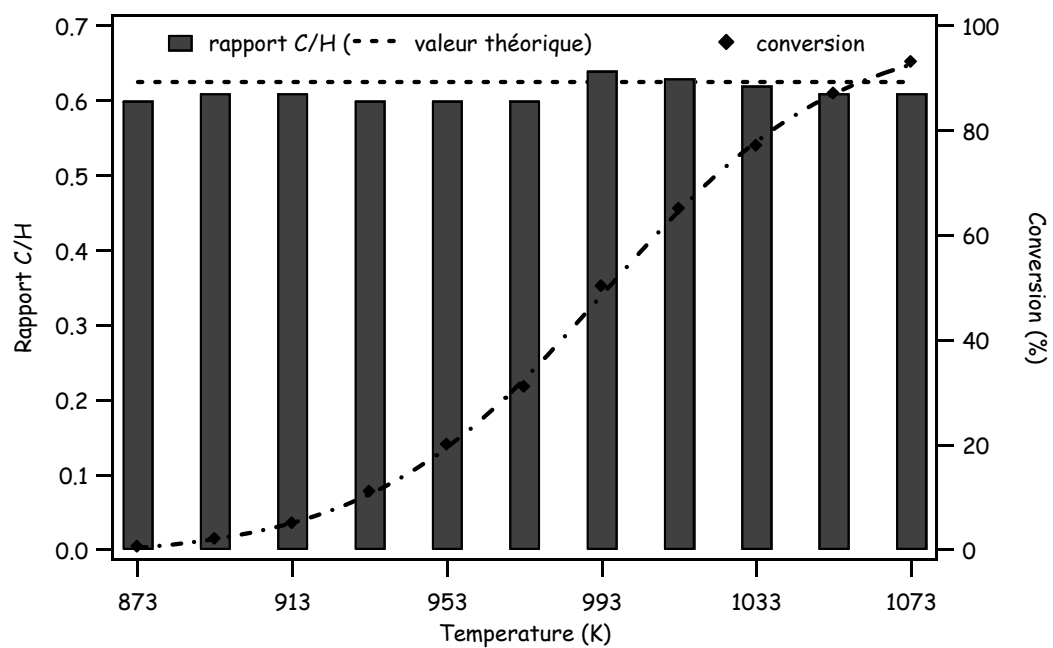


Figure 2-13 : Rapports C/H calculés pour différentes températures ($\tau=2s$).

Chapitre 3

Résultats expérimentaux de la pyrolyse de
l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane

Dans ce chapitre, nous proposons d'étudier l'influence des conditions expérimentales (température, temps de passage, dilution du réactif) sur la conversion et sur la distribution des produits de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane. Les résultats expérimentaux concernant les autres alcanes cycliques et bicycliques étudiés au cours de la thèse se trouvent au Chapitre 6.

Une analyse de l'hydrocarbure que nous avons utilisé pour réaliser l'étude expérimentale a été effectuée. Cette analyse a montré qu'il n'était pas pur et qu'il était constitué (composition massique) de 96,6% d'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane (C₁₀H₁₆), de 2,5% d'endo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane et de quelques impuretés comme l'adamantane et la décaline (Figure 3-1).

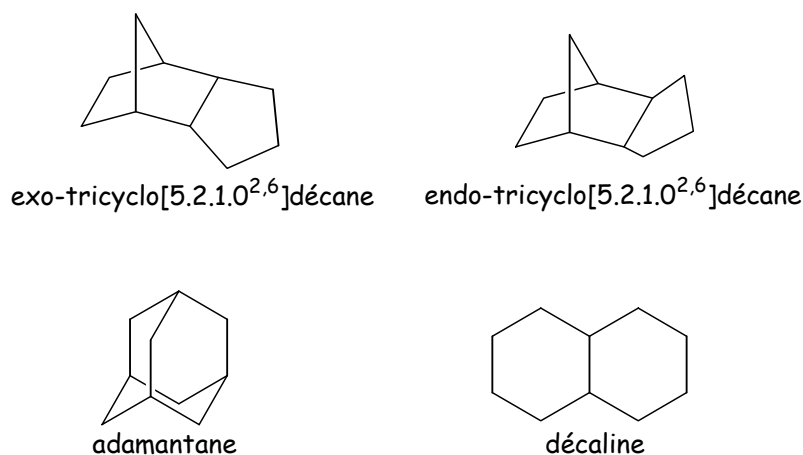


Figure 3-1 : Formule développée des principaux constituants de l'hydrocarbure étudié.

Pour simplifier les notations, l'hydrocarbure étudié au cours de la thèse sera appelé tricyclodécane dans la suite du mémoire.

I. Domaine de l'étude expérimentale

L'étude expérimentale de la décomposition thermique du tricyclodécane a été réalisée en faisant varier dans un large domaine plusieurs paramètres qui ont une influence sur la cinétique de la réaction : le temps de passage des gaz dans le réacteur, la température de la réaction et la fraction molaire de l'hydrocarbure en entrée du réacteur.

✓ **Composition du mélange en entrée du réacteur :**

Lors de l'étude expérimentale, la fraction molaire de l'hydrocarbure a été fixée à 0,04, la partie complémentaire correspondant au gaz diluant (hélium). Toutefois, quelques expériences ont aussi été réalisées avec des fractions molaires de carburant plus faibles (0,007 et 0,02) dans le but d'étudier l'influence de la concentration de l'hydrocarbure sur la cinétique de la réaction.

✓ **Température et temps de passage :**

L'étude expérimentale (avec une fraction molaire de l'hydrocarbure égale à 0,04 en entrée du réacteur) a été réalisée pour des temps de passage compris entre 0,5s et 6s et pour des températures comprises entre 673 et 1173 K (400-900°C).

- Pour les températures inférieures à 873 K (étude à faible conversion), les expériences ont été effectuées pour six temps de passage compris entre 0,5 et 6s uniquement lorsque la conversion n'était pas nulle.
- Entre 873 et 973 K, l'étude a été réalisée systématiquement pour 6 temps de passage compris entre 0,5 et 5s : 0,5 - 1 - 2 - 3 - 4 et 5s.
- Entre 993 et 1073 K, les expériences ont été effectuées pour 5 temps de passage compris entre 0,5s et 4s : 0,5 - 1 - 2 - 3 et 4s. Les expériences n'ont pas été réalisées pour un temps de passage de 5s car dans ces conditions, la production de goudrons était trop importante.
- Entre 1098 et 1173 K, l'étude a été limitée à 2 temps de passage : 0,5s et 1s, car la formation de goudrons devenait trop importante au-delà de 1s.

Les séries d'expériences qui ont été effectuées avec des fractions molaires d'hydrocarbure en entrée du réacteur plus faibles (0,007 et 0,02), ont été réalisées pour un temps de passage unique de 1s et pour des températures comprises entre 873 et 1073 K.

II. Conversion du réactif

Après avoir défini et expliqué les méthodes de calcul de la conversion du réactif, nous nous intéresserons à son évolution en fonction de la température, du temps de passage et de la dilution du réactif en entrée du réacteur.

II.1. Calcul de la conversion

La conversion du réactif (notée X) correspond au rapport de la masse de réactif converti et de la masse de réactif qui entre dans le réacteur. Il existe deux moyens d'accéder à la masse de réactif ayant réagi :

- La masse de réactif converti est obtenue par différence entre la masse de réactif qui entre dans le réacteur m_R^E et la masse de réactif qui en sort m_R^S . Dans ce cas, l'expression de la conversion, notée $X1$ {3-1}, est :

$$X1 = \frac{m_R^E - m_R^S}{m_R^E} \quad \{3-1\}$$

- Un bilan de matière réalisé sur l'ensemble du réacteur montre que la masse de réactif converti correspond également à la masse de produits en sortie du réacteur m_S^P . Dans ce cas, l'expression de la conversion, notée $X2$ {3-2}, est :

$$X2 = \frac{m_S^P}{m_R^E} \quad \{3-2\}$$

Les deux méthodes de calcul de la conversion devraient normalement donner les mêmes résultats ce qui n'est pas le cas lorsqu'on regarde les valeurs obtenues pour les expériences réalisées avec un temps de passage de 2s (Tableau 3-1). L'écart observé, comme dans le cas des bilans de matière présentés dans le chapitre précédent, est dû à l'impossibilité de déterminer avec une précision suffisante la masse de réactif converti à partir de la différence des masses de réactif entre l'entrée et la sortie du réacteur lorsque la conversion est faible (inférieure à 30%). Par

conséquent, nous avons de choisi de présenter les valeurs de conversion obtenues à partir des produits de la réaction {3-2}. Les valeurs de conversion obtenues au cours des différentes expériences réalisées au cours de l'étude paramétrique se trouvent en [Annexe 3-1](#).

Tableau 3-1 : Valeurs de conversion obtenues pour $\tau=2s$.

| | | | | | | | | | | | |
|-------------------|------|------|------|------|------|-----|-----|------|------|------|------|
| Température (°C) | 873 | 893 | 913 | 933 | 953 | 973 | 993 | 1013 | 1033 | 1053 | 1073 |
| Conversion I (%) | (-2) | (-4) | (-1) | (16) | (23) | 34 | 50 | 63 | 76 | 87 | 93 |
| Conversion II (%) | 0,6 | 2 | 5 | 11 | 20 | 31 | 54 | 65 | 77 | 84 | 90 |

II.2. Evolution de la conversion du réactif en fonction du temps de passage et de la température

✓ Evolution en fonction du temps de passage :

L'évolution de l'allure des courbes de conversion du réactif en fonction du temps de passage dépend de la zone de température considérée :

- Pour les températures les plus faibles, c'est-à-dire inférieures à 933 K, l'évolution de la conversion en fonction du temps de passage semble être linéaire (Figure 3-2).
- Pour les températures supérieures à 933 K, on observe l'apparition d'une légère courbure orientée vers le bas (Figure 3-2). Cette courbure est due à la diminution de la concentration du réactif dont la consommation devient de plus en plus importante avec l'avancement de la réaction.
- Pour les températures les plus importantes (993-1073 K), la courbure est de plus en plus accentuée (Figure 3-3) : on observe une première zone qui correspond aux faibles temps de passage où la conversion augmente très rapidement puis une deuxième zone où la conversion varie très peu (temps de passage supérieurs à 2s).

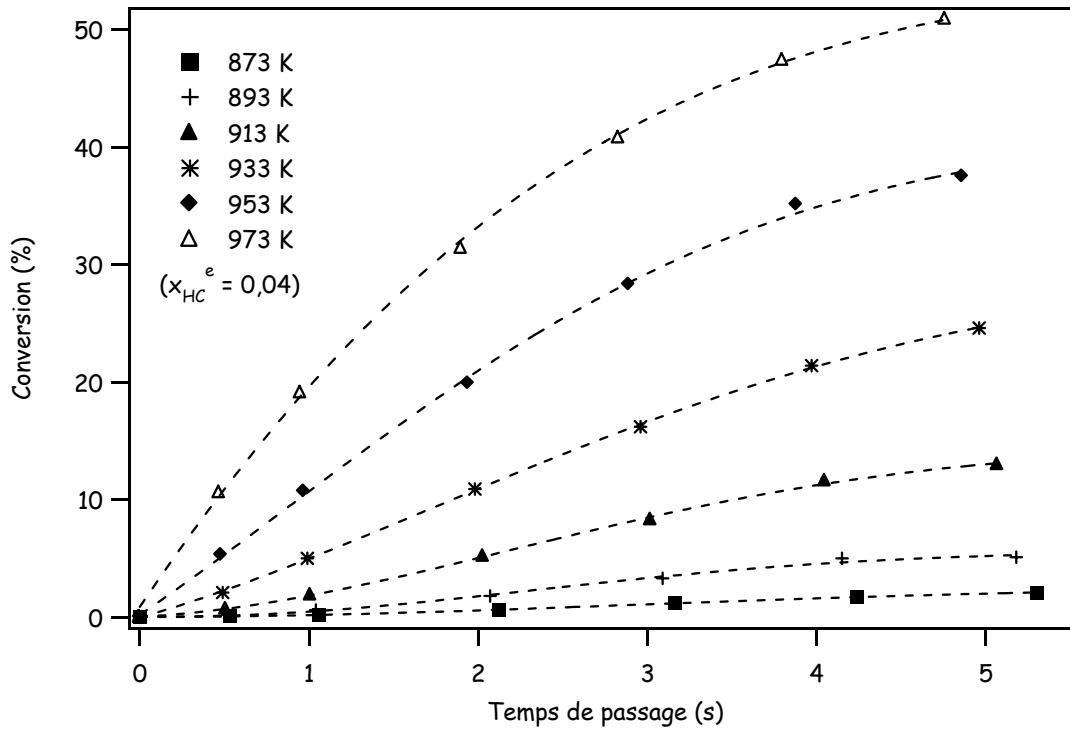


Figure 3-2 : Evolution de la conversion (600-700°C).

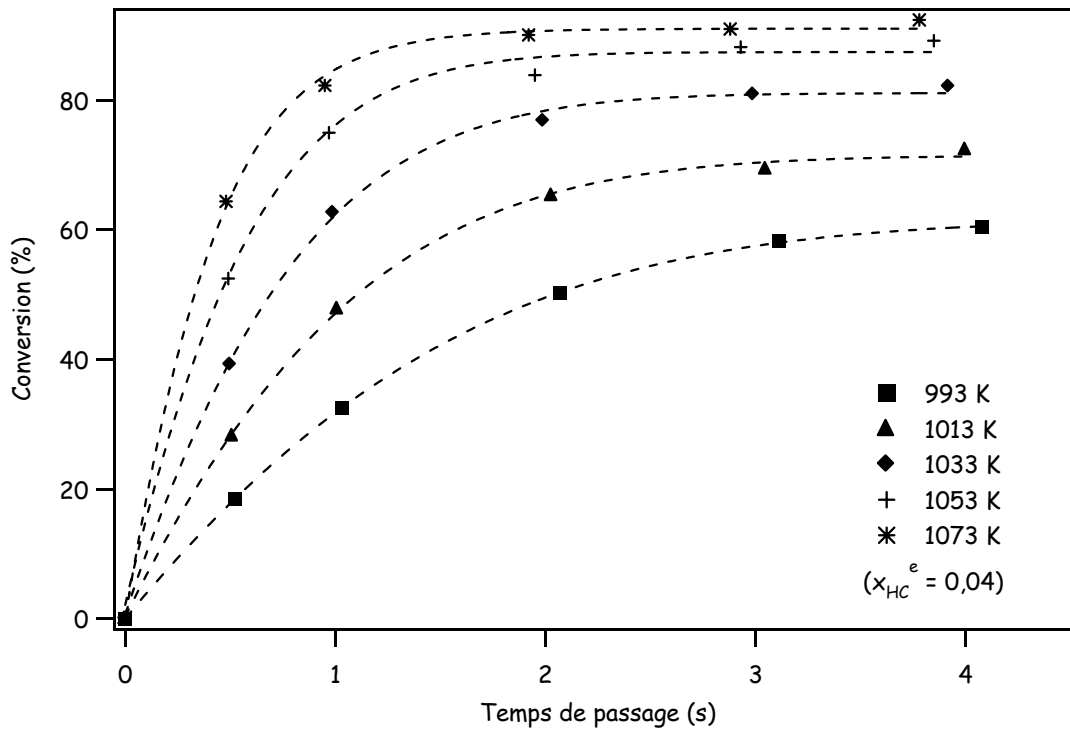


Figure 3-3 : Evolution de la conversion (720-800°C).

✓ Evolution en fonction de la température :

La courbe représentative de l'évolution de la conversion en fonction de la température (Figure 3-4) présente une allure classique de courbe en « S ».

La première partie de la courbe présente l'allure d'une exponentielle croissante, à mettre directement en relation avec l'allure d'une courbe représentative de constante de vitesse en fonction de la température.

L'allure de la dernière partie de la courbe, où la conversion varie de manière asymptotique pour se rapprocher de la conversion totale, est la conséquence de la forte diminution de la concentration du réactif au sein du réacteur.

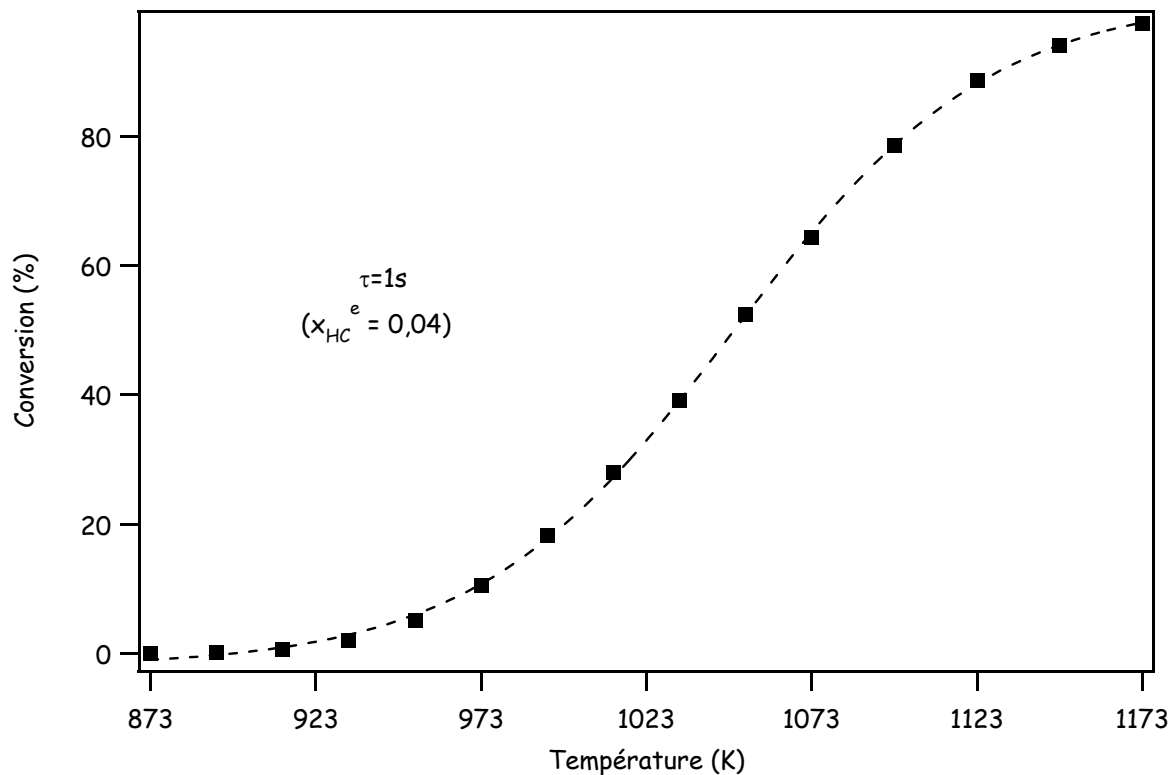


Figure 3-4 : Evolution de la conversion en fonction de la température ($\tau=1s$).

II.3. Influence de la concentration de l'hydrocarbure

Deux séries d'expériences supplémentaires ont été réalisées avec des fractions molaires d'hydrocarbure en entrée du réacteur plus faibles (0,007 et 0,02) tout en maintenant la pression

totale égale à 106 kPa (800 torr) de manière à déterminer si la concentration de l'hydrocarbure avait une influence sur la cinétique de la réaction.

Les résultats expérimentaux obtenus pour un temps de passage de 1s montrent que les valeurs de conversion obtenues pour les trois fractions molaires (0,04, 0,02 et 0,007) ne sont pas identiques (Figure 3-5, Tableau 3-2). La concentration du réactif a donc une influence sur la cinétique de la réaction et l'ordre global de la réaction est donc différent de 1.

Nous avons vérifié que ces résultats expérimentaux étaient compatibles avec un ordre global de la réaction proche de 1,5 à faible conversion.

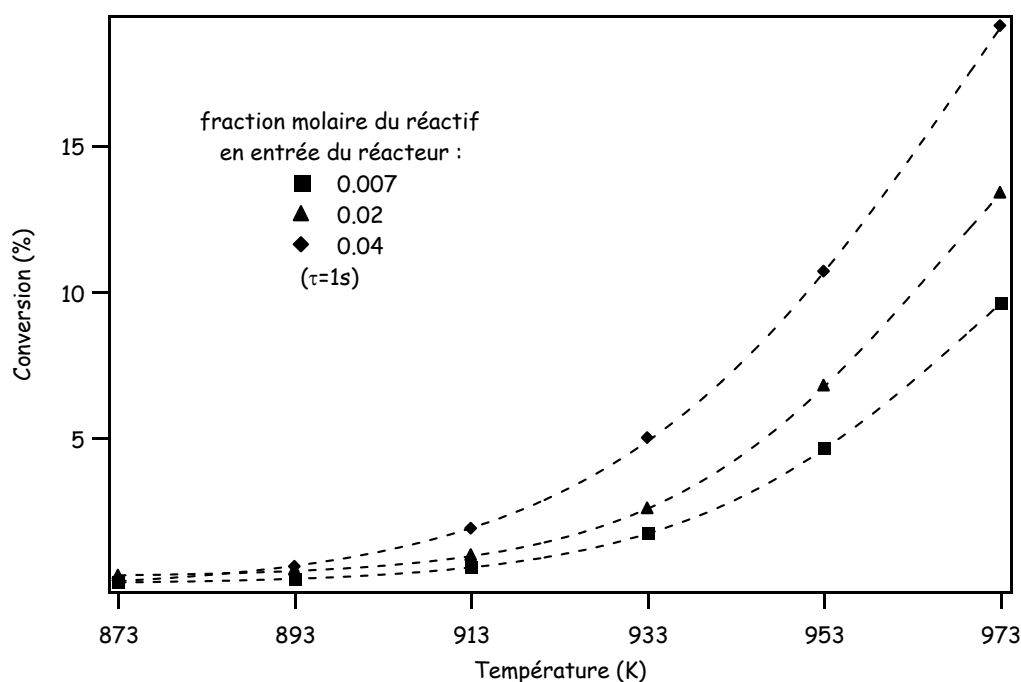


Figure 3-5 : Influence de la concentration de l'hydrocarbure ($\tau=1s$).

Tableau 3-2 : Influence de la dilution de l'hydrocarbure ($\tau=1s$).

| Température (K) | 873 | 893 | 913 | 933 | 953 | 973 |
|------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| Conversion (%) | | | | | | |
| $x_{HC}^e=0,04$ | 0,22 | 0,58 | 1,90 | 5,03 | 10,74 | 19,05 |
| $x_{HC}^e=0,02$ | 0,30 | 0,51 | 1,04 | 2,55 | 6,77 | 13,42 |
| $x_{HC}^e=0,007$ | 0,09 | 0,20 | 0,60 | 1,76 | 4,66 | 9,64 |

A plus fort avancement (Figure 3-6), on constate que les conversions obtenues pour les campagnes réalisées avec des fractions molaires de réactif en entrée du réacteur égales à 0,02 et 0,04 ne sont pas identiques non plus. D'après ces résultats expérimentaux, l'ordre de la réaction évolue avec la conversion ; il diminue lorsqu'elle augmente et semble se rapprocher d'une valeur aux alentours de 1 (1,12 à 1073 K).

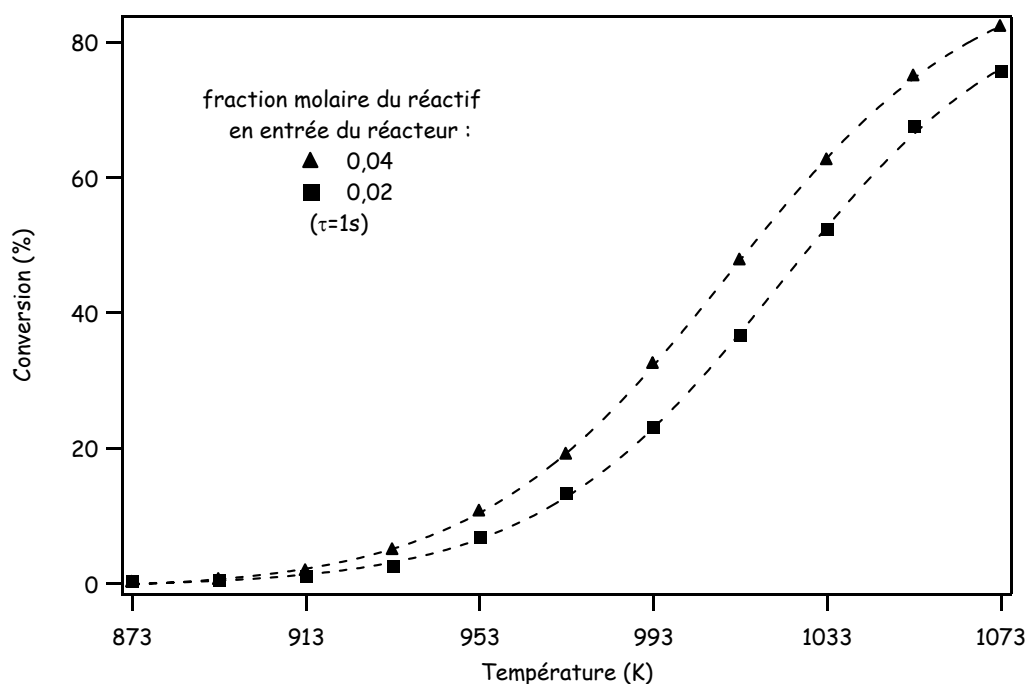


Figure 3-6 : Influence de la concentration de l'hydrocarbure sur la conversion ($\tau=1s$).

III. Produits de la réaction de décomposition thermique du tricyclodécane

Au cours de l'étude, **53 produits de la réaction ont été détectés et dosés**. Parmi ces produits, certains présentent des allures de produits intermédiaires dont la concentration passe par un maximum lorsque la conversion augmente tandis que pour d'autres, la concentration ne cesse de croître dans le domaine de l'étude. Une étude de la sélectivité des produits de la réaction nous a permis de déterminer quels pouvaient être les produits primaires de la réaction.

III.1. Nature des produits de la réaction

Les espèces produites par la réaction de décomposition thermique du tricyclodécane sont, hydrogène mis à part, des hydrocarbures dont les masses molaires sont plus faibles mais aussi plus importantes que celle du réactif initial (de C_1 à C_{16}). Un tableau précisant la masse molaire et les formules brute et développée de chaque espèce détectée lors de l'étude expérimentale est donné en [Annexe 3-2](#). Les principaux produits sont, par ordre décroissant : l'éthylène,

l'hydrogène, le cyclopentadiène, le propène, le méthane et le benzène ($T=993\text{K}$, $\tau=1\text{s}$, conversion de 32,5%).

Les hydrocarbures détectés peuvent être classés de la manière suivante :

- **Les hydrocarbures non cycliques (onze espèces)** : méthane, acétylène, éthylène, éthane, propyne, propadiène, propène, 1,3-butadiène, 1-butyne, 1-butène et 1,5-hexadiène.
- **Les hydrocarbures cycliques et polycycliques non aromatiques (six espèces)** : 1,3-cyclopentadiène, cyclopentène, 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène, 1,3-cyclohexadiène, 1,4-cyclohexadiène, dicyclopentadiène et 3-cyclopentyl-cyclopentène.
- **Les hydrocarbures aromatiques cycliques et polycycliques (34 espèces), qui comportent :**
 - ◇ **un seul cycle** : benzène, toluène, phényl-acétylène, styrène, éthyl-benzène, para-xylène, ortho-xylène, 2-propényl-benzène, 1-éthényl,2-méthyl-benzène, 1-éthényl,3-méthyl-benzène.
 - ◇ **deux cycles** : indène, indane, naphthalène, 1-méthyl-indène, 2-méthyl-indène, 1,1a,6,6a-tétrahydro-cycloprop[a]indène, 1,2-dihydro-naphthalène, 1-méthyl-naphthalène, 2-méthyl-naphthalène, biphényle, 1-éthényl-naphthalène, 2-éthényl-naphthalène, méthyl-biphényle, diphényl-méthane.
 - ◇ **trois cycles et plus** : acénaphthylène, acénaphène, 1H-phénalène, fluorène, phénanthrène, anthracène, 9-éthényl-anthracène, pyrène, fluoranthène et 2-phényl-naphthalène.

III.2. Evolution des fractions molaires des produits de la réaction

On peut observer que l'allure des courbes représentatives des fractions molaires des espèces en fonction du temps de passage évolue avec la température (rappelons que la fraction molaire de l'hydrocarbure en entrée du réacteur est de 0,04) :

- Pour les températures les plus basses, la fraction molaire semble être une fonction linéaire du temps de passage comme dans le cas de l'éthylène à 873 K (Figure 3-7) et du naphthalène à 913 K (Figure 3-8).
- Lorsque la température augmente, on constate l'apparition d'une légère courbure orientée vers le bas. Cette courbure est déjà visible pour une température de 873 K dans le cas du 3-cyclopentyl-cyclopentène (Figure 3-9). Elle apparaît vers 933 K pour l'éthylène (Figure 3-7) et vers 993 K pour le naphthalène (Figure 3-8). Plus la température augmente et plus la courbure s'accroît : on observe une première zone correspondant aux faibles temps de

passage où la fraction molaire croît très rapidement puis une seconde zone pour les temps de passages plus importants où elle augmente moins vite.

- Pour certaines espèces, comme le 3-cyclopentyl-cyclopentène (Figure 3-9), on constate lorsque la température est importante que la fraction molaire augmente très rapidement, passe par un maximum puis décroît avec le temps de passage.

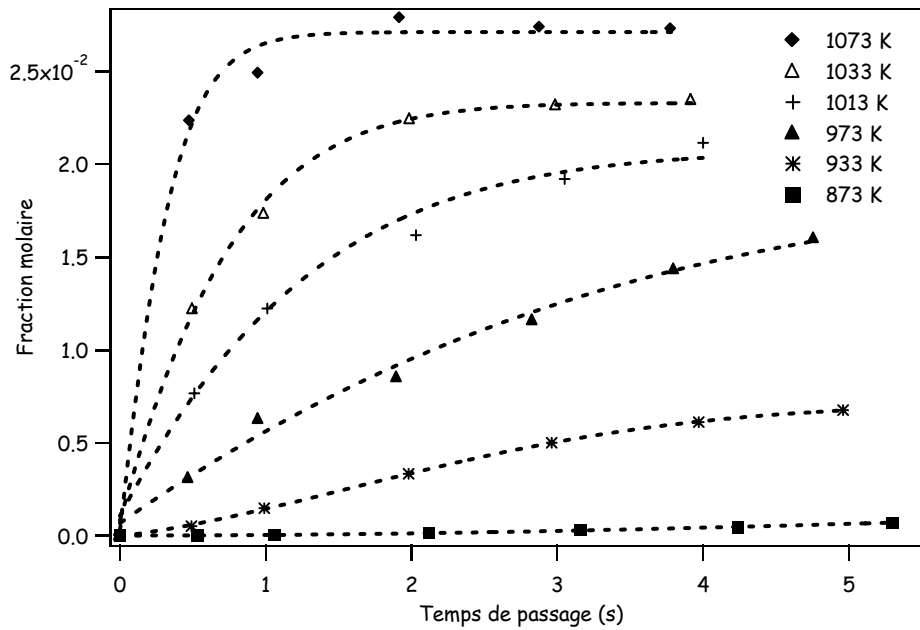


Figure 3-7 : Evolution de la fraction molaire d'éthylène ($x_{HC^e}=0,04$).

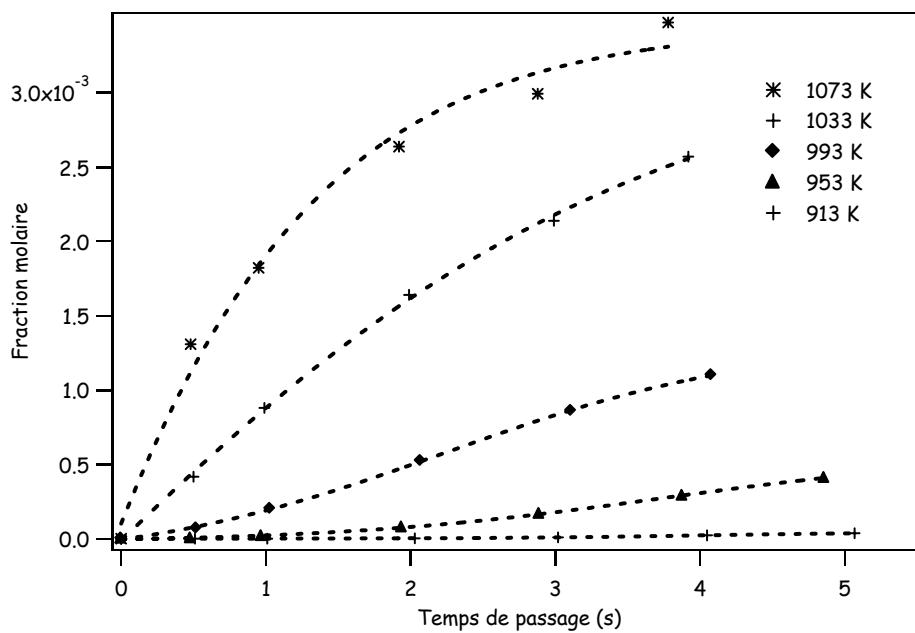


Figure 3-8 : Evolution de la fraction molaire de naphthalène ($x_{HC^e}=0,04$).

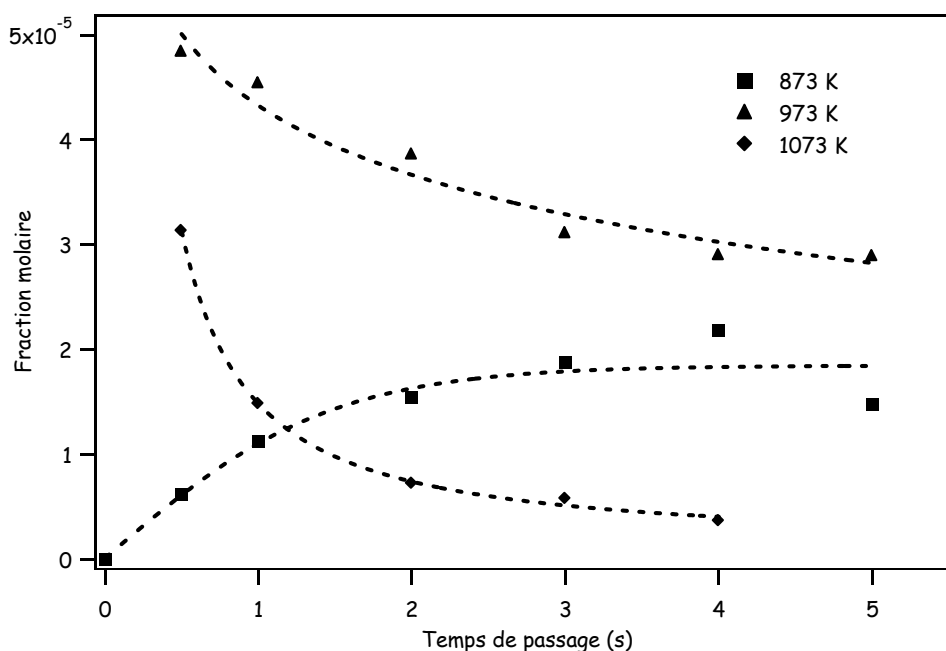


Figure 3-9 : Evolution de la fraction molaire de 3-cyclopentyl-cyclopentène ($x_{HC^e}=0,04$).

Les fractions molaires des espèces en sortie du réacteur pour un temps de passage de 1 s, une fraction molaire de réactif en entrée du réacteur égale à 0,04 et quatre températures (873, 973, 1073 et 1173 K) sont données à l'Annexe 3-3.

III.3. Distribution des produits de la réaction

L'étude de la distribution massique des espèces en sortie du réacteur montre que, dans les conditions de notre étude, les produits les plus abondants à moyenne conversion ($\approx 50\%$) correspondent à des espèces légères comme le méthane, l'éthylène, le propène, le cyclopentadiène et le benzène (Figure 3-10). Lorsque la conversion devient plus importante, on peut observer que les pourcentages massiques de certaines espèces passent par un maximum avant de décroître (propène, cyclopentadiène) ou continuent à décroître (cyclopentène et 3-cyclopentyl-cyclopentène), tandis que les pourcentages massiques d'autres espèces continuent à croître (éthylène, benzène, naphthalène et hydrocarbures aromatiques polycycliques). A conversion quasi-totale (99,5%), les espèces les plus importantes sont le benzène, l'éthylène, le naphthalène et le méthane (Tableau 3-3). Le pourcentage massique d'hydrogène, en dépit de sa très faible masse molaire, est d'environ 2%. La somme des pourcentages massiques de l'ensemble des composés aromatiques représente 57%.

Pour les conversions les plus importantes, on observe que les pourcentages massiques d'éthylène et de benzène augmentent plus lentement (Figure 3-11). Ceci est certainement lié à la diminution importante du pourcentage massique du réactif.

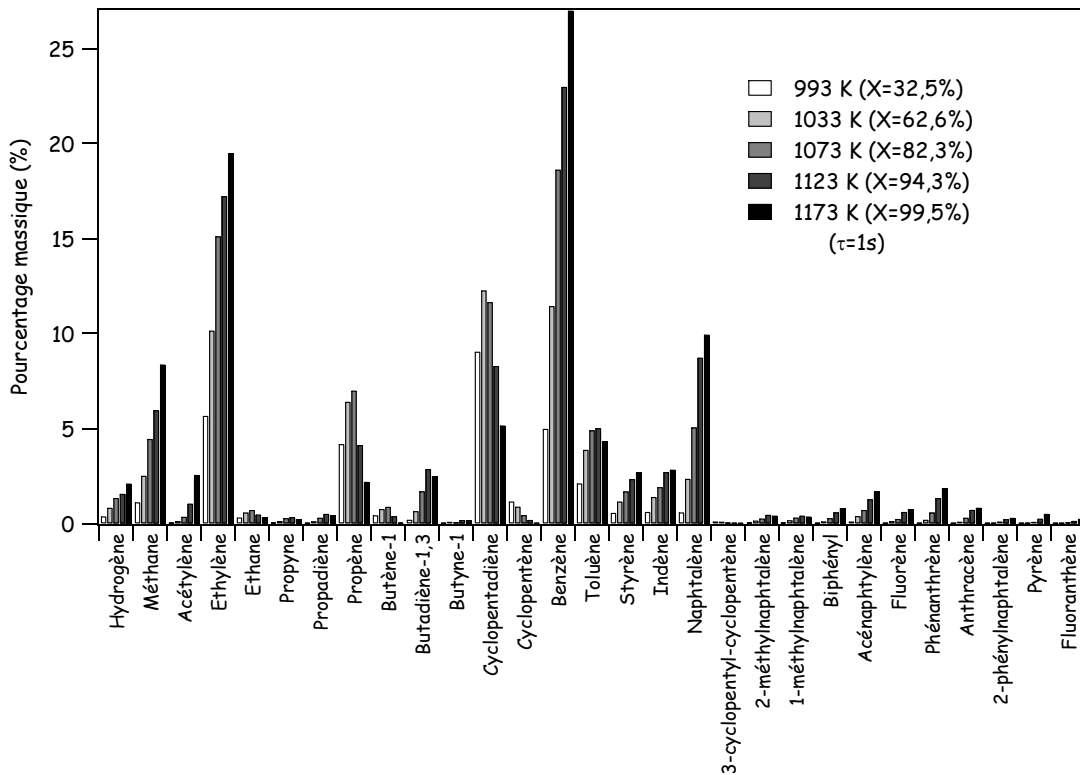


Figure 3-10 : Evolution de la composition massique en sortie du réacteur ($x_{HC}^e=0,04$).

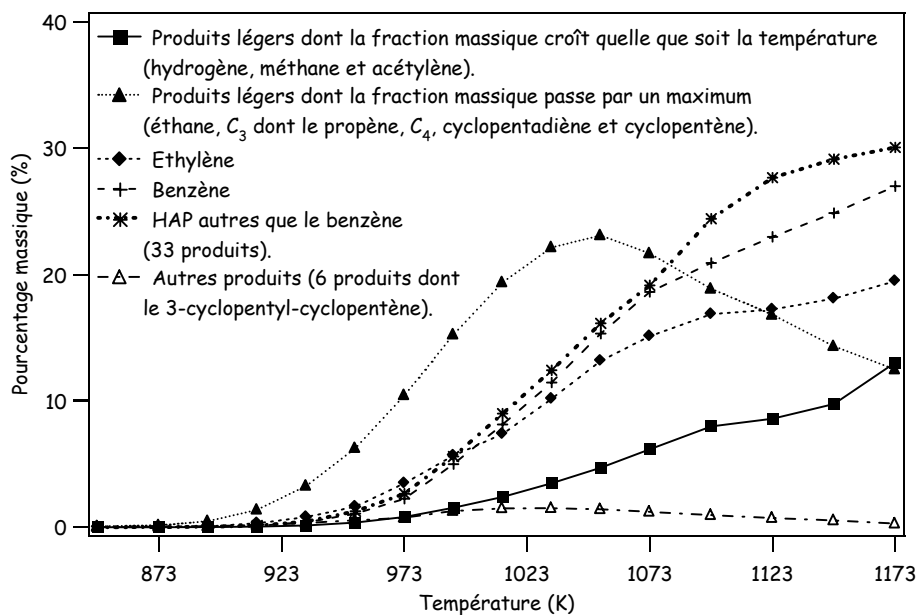


Figure 3-11 : Evolution globale de la composition massique en fonction de la température.

Tableau 3-3 : Pourcentage massique des principaux produits de la réaction ($x_{HC}^e=0,04$, $\tau=1s$).

| conversion (%) | 0,2 | 19,1 | 47,8 | 82,3 | 99,5 |
|-----------------|-----|------|------|------|------|
| hydrogène | 0,0 | 0,2 | 0,6 | 1,3 | 1,8 |
| méthane | 0,0 | 0,6 | 1,7 | 4,5 | 8,4 |
| éthylène | 0,0 | 3,5 | 7,4 | 15,1 | 19,5 |
| propène | 0,0 | 2,6 | 5,4 | 7,0 | 2,9 |
| cyclopentadiène | 0,1 | 5,4 | 10,7 | 11,7 | 5,2 |
| benzène | 0,0 | 2,3 | 8,1 | 18,6 | 27,0 |
| naphtalène | 0,0 | 0,2 | 1,3 | 5,1 | 9,1 |

Parmi les espèces minoritaires, dont les pourcentages massiques sont inférieures à 0,5% dans les conditions de notre étude (Figure 3-12), on trouve de nombreux hydrocarbures aromatiques substitués comme l'éthyl-benzène, les isomères du xylène et ceux du méthyl-indène. On constate que les pourcentages massiques des espèces dont les substituants sont des groupes alkyles passent par un maximum tandis que ceux des espèces dont les substituants sont des groupes insaturés (comme le phényl-acétylène) augmentent lorsque la conversion croît. Cette observation peut être généralisée aux hydrocarbures (poly)cycliques non totalement insaturés comme par exemple l'indane, les isomères du cyclohexadiène et le 1,2-dihydronaphtalène dont les pourcentages massiques passent par un maximum.

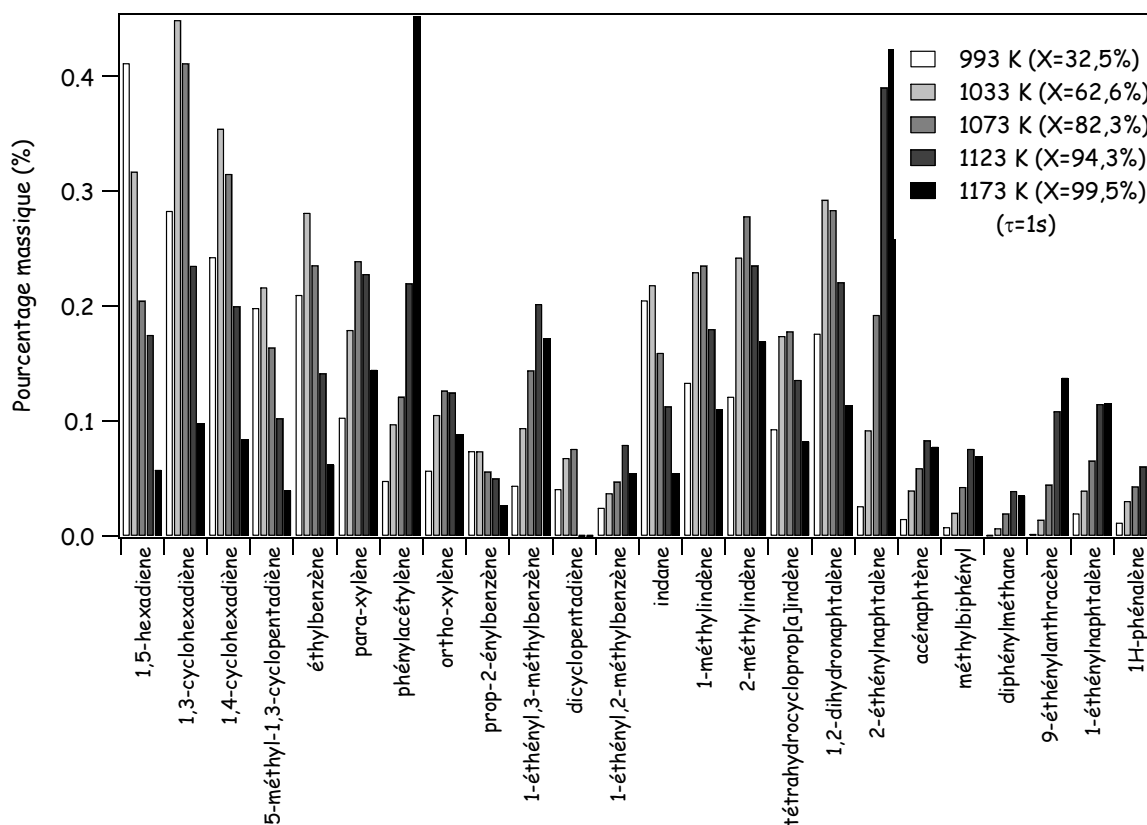


Figure 3-12 : Evolution de la composition massique en sortie du réacteur (produits minoritaires).

III.4. Etude de la sélectivité des produits de la réaction

Un produit primaire est un produit qui est directement issu du réactif, tandis que les produits non primaires (secondaires, tertiaires, etc...) sont des produits qui ne sont pas issus directement du réactif mais de produits n-aires.

Un produit primaire est un produit dont la vitesse initiale est non nulle, alors que la vitesse initiale des produits non primaires est rigoureusement nulle.

Parmi les produits primaires, on distingue les produits primaires importants dont les vitesses initiales sont très nettement différentes de zéro et les produits primaires mineurs dont les vitesses initiales sont très faibles. Par conséquent en ce qui concerne les produits primaires mineurs il est parfois difficile d'estimer si leur vitesse initiale est nulle ou non nulle.

L'étude de l'évolution de la sélectivité des produits de la réaction en fonction du temps de passage pour de faibles conversions est un outil qui peut permettre de déterminer si les produits en question sont des produits primaires ou pas.

La sélectivité d'un produit est le rapport entre la quantité de ce produit et la quantité totale des produits de la réaction. Un produit est vraisemblablement primaire lorsque l'extrapolation de la sélectivité à temps de passage nul donne une valeur non nulle.

A la température de 873 K, la conversion du tricyclodécane est faible, elle n'excède pas 2%. Les dix produits détectés dans ces conditions sont **l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propène, le cyclopentadiène, le cyclopentène, le benzène, le 1,5-hexadiène, le toluène et le 3-cyclopentyl-cyclopentène**. La sélectivité de ces produits a été tracée en fonction du temps de passage.

Sur les graphes de la Figure 3-13 et de la Figure 3-14, on peut observer que pour l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, le propène, le cyclopentène, le cyclopentadiène et le 3-cyclopentyl-cyclopentène les extrapolations à temps de passage nul paraissent conduire à des sélectivités non nulles. Par conséquent, il est fort probable que ces produits soient des produits primaires.

En ce qui concerne l'éthane, le benzène, le 1,5-hexadiène et le toluène, leurs sélectivités ont également une allure de produits primaires, cependant les extrapolations sont proches de l'origine ce qui ne permet pas d'affirmer avec certitude qu'il s'agisse de produits primaires.

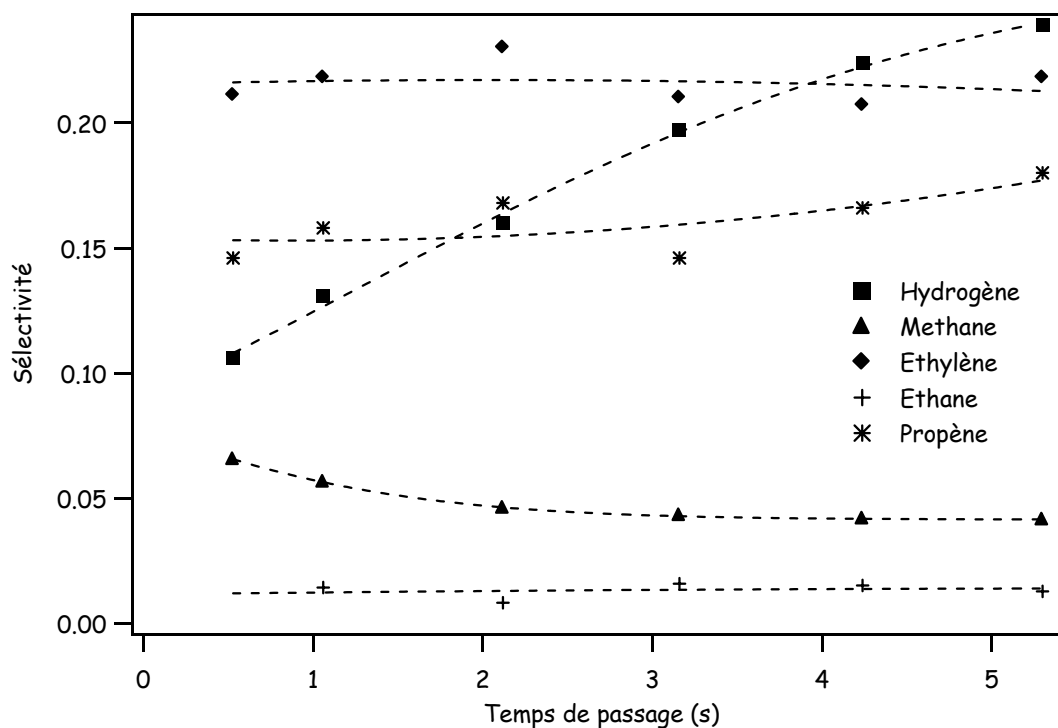


Figure 3-13 : Sélectivité des produits « lourds » en fonction du temps de passage (température de 873 K ; conversion < 2%).

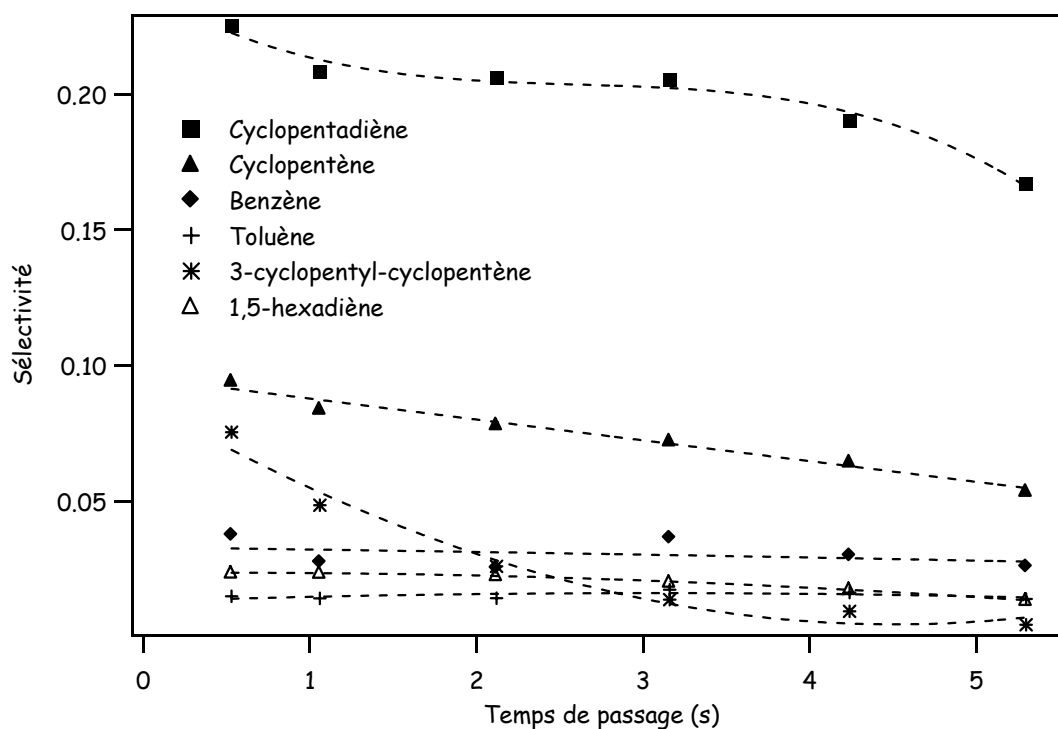


Figure 3-14 : Sélectivité des produits « légers » en fonction du temps de passage (température de 873 K ; conversion < 2%).

La valeur théorique de la somme des sélectivités à l'origine est 1. On constate que la somme calculée à partir des résultats expérimentaux est légèrement supérieure à cette valeur théorique (Tableau 3-4). Ceci peut être dû à l'extrapolation (on ne peut pas être certain de l'évolution de la sélectivité dans la zone correspondant aux faibles temps de passage) et/ou aux imprécisions expérimentales (certains points présentent une dispersion), à la prise en compte d'un produit non primaire dans le calcul (un doute subsiste pour le benzène, le toluène). Si le méthane est bien un produit primaire (il est issu des réactions impliquant les radicaux méthyles), alors l'éthane en est un également.

Tableau 3-4 : Sélectivité extrapolée à $\tau=0s$ (873 K).

| Espèces | Sélectivité à l'origine |
|----------------------------|-------------------------|
| Cyclopentadiène | 0,24 |
| Ethylène | 0,22 |
| Propène | 0,15 |
| Cyclopentène | 0,10 |
| 3-cyclopentyl-cyclopentène | 0,09 |
| Hydrogène | 0,09 |
| Méthane | 0,07 |
| Benzène | 0,03 |
| 1,5-hexadiène | 0,02 |
| Toluène | 0,02 |
| Ethane | 0,01 |
| <i>Total</i> | <i>1,04</i> |

Pour essayer de lever le doute sur le caractère primaire des produits dont les extrapolations de la sélectivité à temps de passage nul passent près de l'origine, la sélectivité des produits de la réaction a également été tracée pour une température plus faible égale à 848 K. A cette température, la conversion est très faible (inférieure à 0,5%) et les produits détectés sont toujours les mêmes : l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, l'éthane, le propène, le cyclopentadiène, le cyclopentène, le benzène et le toluène.

En ce qui concerne l'hydrogène, le méthane, l'éthylène, le cyclopentène et le cyclopentadiène, l'extrapolation de la sélectivité à temps de passage nul donne à nouveau une valeur nettement différente de zéro. Pour le propène, l'éthane et le 1,5-hexadiène nous ne pouvons pas nous prononcer en raison du manque de valeurs expérimentales pour les temps de passage les plus courts. Par contre, l'allure des courbes de sélectivité du benzène et du toluène présentent à cette température des allures de courbes de sélectivité de produits primaires (Figure 3-15). Il est donc fort probable que ces deux produits soient des produits primaires dont il faudra rendre compte dans l'écriture du mécanisme primaire.

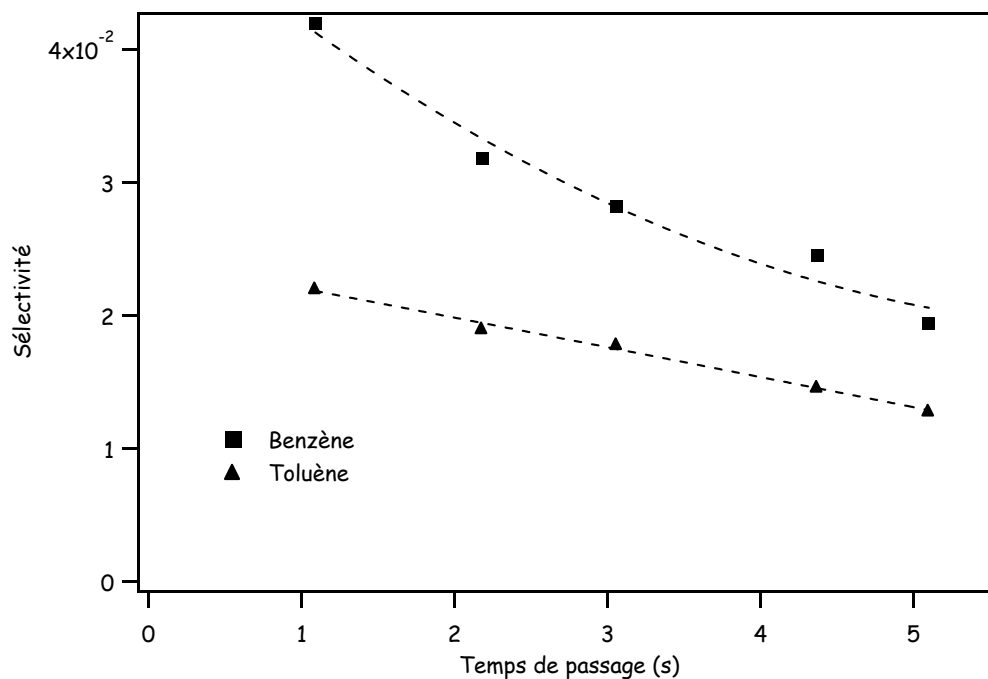


Figure 3-15 : Sélectivité du benzène et du toluène à 848 K (conversion < 0,5%).

III.5. Evolution de la distribution des produits à iso conversion

Au cours de la campagne expérimentale de la décomposition thermique du tricyclodécane nous avons constaté que pour certains couples « température de la réaction - temps de passage des gaz dans le réacteur » les conversions calculées étaient très proches. C'est notamment le cas des 4 expériences présentées dans le Tableau 3-5 pour lesquelles les conversions fluctuent autour de 30%.

Tableau 3-5 : Exemple d'expériences conduisant à des conversions très proches.

| Expérience n° | Conditions expérimentales | | Conversion (%) |
|---------------|--------------------------------|------------------------------|----------------|
| | Température de la réaction (K) | Temps de passage des gaz (s) | |
| 1 | 680 | 3 | 28,2 |
| 2 | 700 | 2 | 31,3 |
| 3 | 720 | 1 | 32,4 |
| 4 | 740 | 0,5 | 28,0 |

Les distributions des produits de la réaction obtenues pour chacune de ces 4 expériences qui mènent à des conversions très proches ont été comparées (Figure 3-16). On constate que la

distribution des produits varie très peu d'une expérience à l'autre. La même observation a été réalisée pour 4 expériences menant à des conversions proches de 63%.

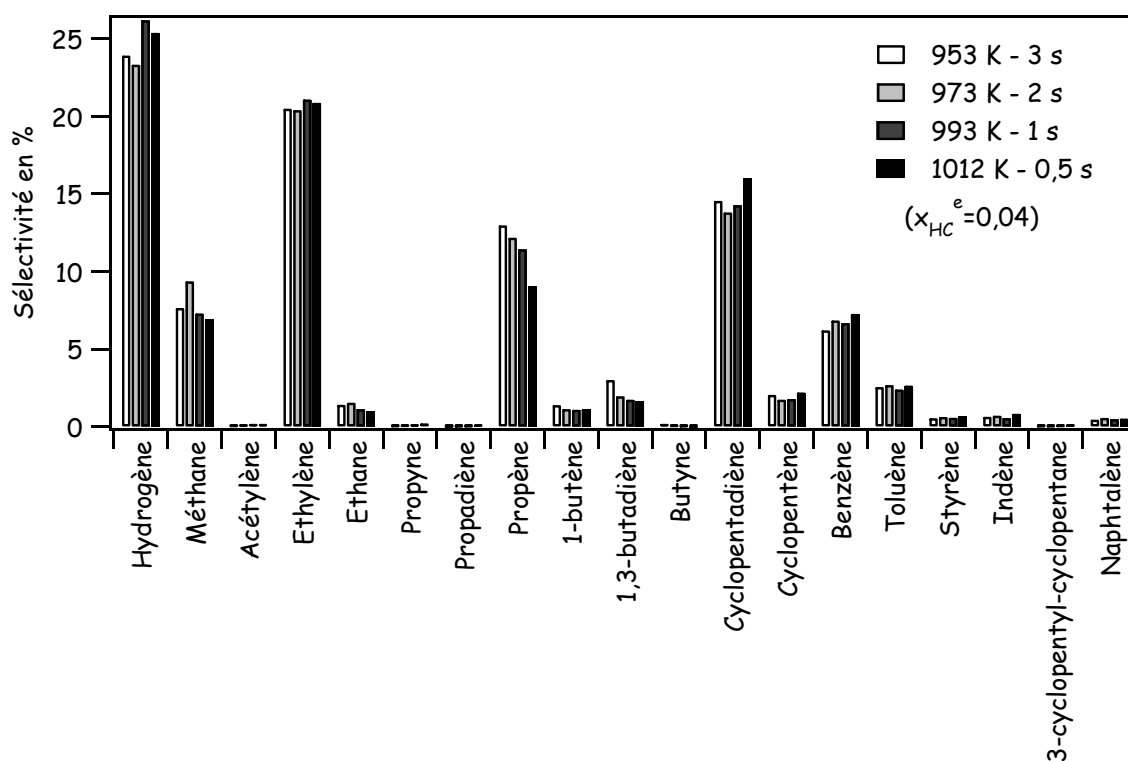


Figure 3-16 : Evolution de la distribution des produits à iso conversion (30% environ).

Dans les conditions de notre étude, une augmentation de la température de la réaction peut être compensée par une diminution du temps de passage des gaz dans le réacteur pour obtenir une conversion quasi-identique sans que la distribution des produits en soit affectée de manière sensible. Cependant, si les conditions expérimentales variaient dans une plus large gamme, la distribution des produits de la réaction pourrait évoluer de manière plus importante.

Dans le domaine de température de notre étude, l'importance relative des voies réactionnelles les plus importantes est peu modifiée.

IV. Caractère endothermique de la réaction

Le caractère endothermique de la réaction de décomposition thermique du tricyclodécane peut être mis en évidence en calculant l'enthalpie de formation moyenne du mélange obtenu en sortie

du réacteur pour une température de réaction donnée. Les données nécessaires pour effectuer ce calcul sont la composition du mélange en sortie du réacteur et les enthalpies de formation de chaque espèce à la température de réaction considérée. L'enthalpie de formation moyenne du mélange en sortie du réacteur à la température T est donnée par la relation {3-3} :

$$\Delta H_f(\text{mélange}, T) = \sum_i (x_i(T) \times \Delta H_f(i, T)) \quad \{3-3\}$$

où les termes x_i et $\Delta H_f(i, T)$ sont respectivement les fractions molaires et les enthalpies molaires de formation apparente des espèces dosées en sortie du réacteur à la température T.

Sur le diagramme enthalpie-température (Figure 3-17) on distingue deux zones (les valeurs sur ce diagramme sont données par rapport à l'enthalpie de formation du tricyclodécane à 300K : $\Delta H_f(\text{tricyclodécane}) = -104,5 \text{ kcal.kg}^{-1}$).

Dans la première zone ($T < 873 \text{ K}$), l'augmentation de l'enthalpie est principalement due à l'élévation de la température du tricyclodécane au travers de sa capacité calorifique (pompage thermique physique) et l'effet de la réaction est négligeable (conversion très faible voire nulle).

Dans la deuxième zone ($T > 873 \text{ K}$), on observe une augmentation très importante de l'enthalpie de formation du mélange qui est due à la réaction de décomposition de l'hydrocarbure (pompage thermique chimique).

Dans le domaine de température de notre étude, deux produits de la réaction ont des enthalpies de formation négatives alors que les enthalpies de formations des autres produits sont positives. Il s'agit de deux alcanes : le méthane et l'éthane ($\Delta H_f(\text{CH}_4) = -228,1 \text{ kcal.kg}^{-1}$, $\Delta H_f(\text{C}_2\text{H}_6) = -67,7 \text{ kcal.kg}^{-1}$ à 1000 K). Par conséquent la formation de ces produits limite l'effet endothermique de la réaction globale de décomposition du tricyclodécane.

Remarque : Pour éviter la formation de gradients de température au sein du réacteur auto agité par jets gazeux utilisé pour réaliser les expériences, l'apport de chaleur extérieur (par les résistances Thermocoax) doit être suffisant pour compenser l'effet endothermique de la réaction. De plus la dilution importante de l'hydrocarbure dans un gaz inerte est un moyen d'atténuer les effets endothermiques dus à la réaction.

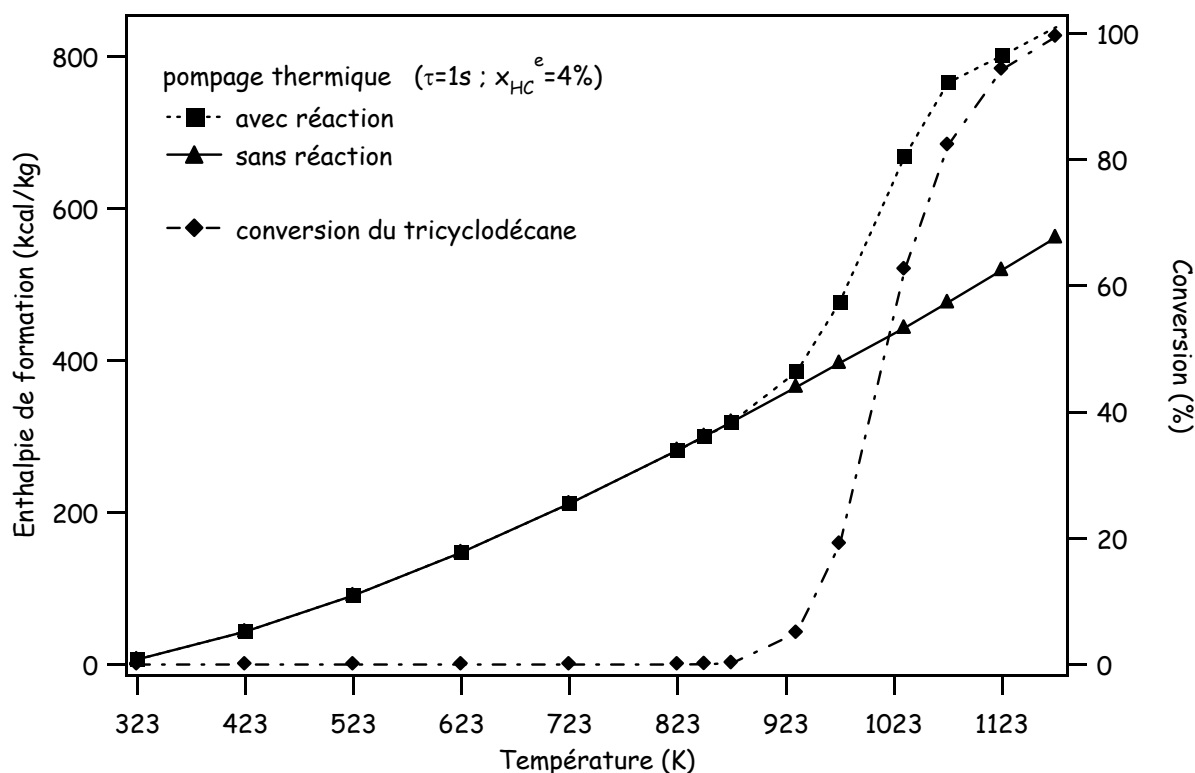


Figure 3-17 : Enthalpie de formation du mélange en sortie du réacteur et conversion du réactif en fonction de la température de réaction.

L'évolution des enthalpies de formation des mélanges obtenus au cours des expériences de Huang et al. (2002) et des expériences réalisées dans le cadre de la présente thèse en fonction de la température ont été confrontées sur un même graphe (Figure 3-18).

Les résultats expérimentaux proposés par Huang et al. (2002) ont été obtenus dans des conditions différentes des nôtres (température, temps de passage, dilution, type de réacteur). Pour que la comparaison ait un sens, il faudrait représenter les enthalpies calculées en fonction de la conversion. Ceci n'est pas possible ici car les valeurs de conversion correspondant aux différents résultats expérimentaux réalisés par Huang et al. (2002) ne sont pas données.

Cependant, on peut constater que les deux courbes ont une allure similaire et que les valeurs des enthalpies de réaction obtenues au cours des deux études sont du même ordre de grandeur. Le décalage observé en fonction de la température entre les deux courbes signifie vraisemblablement que pour une température donnée la conversion est plus importante pour les expériences réalisées par Huang et al. (2002) que pour les expériences réalisées dans le cadre de la thèse.

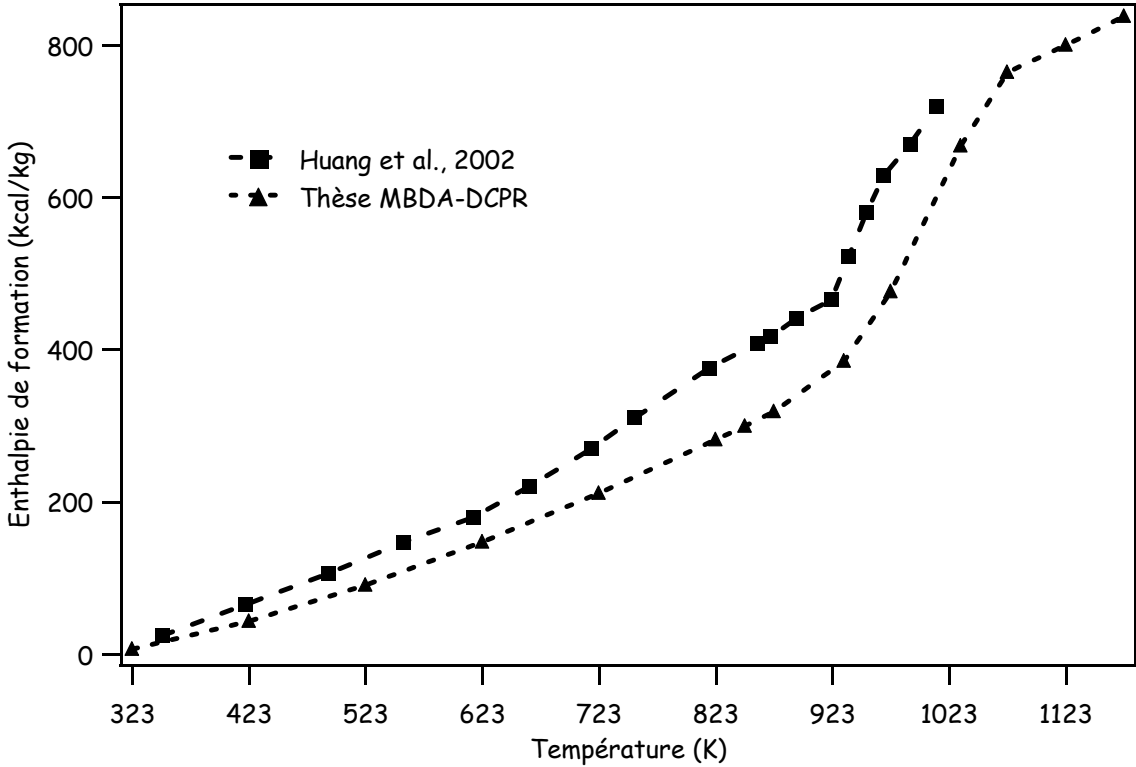


Figure 3-18 : Comparaison avec les résultats obtenus par Huang et al. (2002).

Chapitre 4

Mécanisme de la pyrolyse du tricyclodécane

De nombreuses recherches concernant la décomposition thermique des alcanes non cycliques (linéaires ou ramifiés) ont été réalisées et les réactions mises en jeu avec les paramètres cinétiques correspondants sont aujourd'hui assez bien connus. Les recherches qui concernent les alcanes cycliques et polycycliques sont beaucoup plus rares. Les molécules les plus étudiées sont les cycloalcanes tels que le cyclopropane, le cyclobutane, le cyclopentane et le cyclohexane.

La systématique utilisée pour la génération de mécanisme de pyrolyse d'alcanes non cycliques n'a pu être que partiellement appliquée aux alcanes cycliques et polycycliques car certains types de réactions (notamment les réactions d'amorçage unimoléculaire) font intervenir des intermédiaires réactionnels particuliers comme les biradicaux. Par conséquent, le logiciel de génération automatique Exgas [Warth et al. (1998)], modifié pour la construction de mécanisme de pyrolyse d'alcanes non cycliques à basse température, n'a pas pu être utilisé dans le cas du tricyclodécane. L'objet de ce chapitre est de décrire la systématique employée pour l'écriture « manuelle » du mécanisme de la décomposition thermique du tricyclodécane.

I. Espèces et réactions impliquées dans le mécanisme

Les processus élémentaires génériques mis en jeu lors de la construction du mécanisme de pyrolyse d'un alcane quel qu'il soit sont les réactions d'amorçage (unimoléculaire, bimoléculaire), les réactions de transfert et de propagation (β -scission, métathèse, isomérisation intramoléculaires, addition, addition ipso) et les réactions de terminaison. Le mécanisme ne saurait être complet sans la prise en compte de réactions moléculaires. L'ensemble des réactions qui viennent d'être citées fait intervenir des espèces moléculaires, radicalaires, mais également biradicalaires dans le cas des alcanes cycliques et polycycliques.

I.1. Les réactions d'amorçage unimoléculaire

Dans ce paragraphe, il est nécessaire de faire la distinction entre les réactions d'amorçage unimoléculaire des alcanes non cycliques et les réactions d'amorçage unimoléculaire des alcanes cycliques et polycycliques. En effet, dans le cas des alcanes non cycliques les réactions d'amorçage unimoléculaire conduisent directement à la formation de deux radicaux libres, tandis que dans le cas des alcanes cycliques et polycycliques les réactions d'amorçage unimoléculaire

mènent à la création de biradicaux qui vont principalement conduire à la formation d'espèces moléculaires : par conséquent la formation de radicaux libres est différée dans le cas des alcanes cycliques et polycycliques.

✓ **Réactions d'amorçage unimoléculaire dans le cas des alcanes non cycliques**

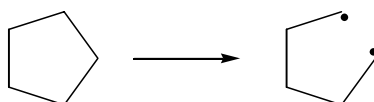
Les réactions d'amorçage unimoléculaire, qui constituent la première étape de tout mécanisme de décomposition thermique d'un alcane, consistent à couper une liaison entre deux atomes de carbone (liaison C-C). La rupture des liaisons C-H est rarement envisagée car elle est beaucoup moins facile que la rupture des liaisons C-C.

Dans le cas des alcanes non cycliques, les réactions d'amorçage unimoléculaire conduisent à la formation de radicaux libres comme dans l'exemple suivant : $n\text{-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \cdot\text{C}_2\text{H}_5 + \cdot\text{C}_2\text{H}_5$

Les radicaux libres obtenus sont des espèces très réactives qui vont réagir par des réactions de transfert et de propagation (β -scission, métathèse, isomérisation, addition) et des réactions de terminaison. Ces réactions sont traitées dans la suite de ce chapitre.

✓ **Réactions d'amorçage unimoléculaire dans le cas des alcanes cycliques et polycycliques**

L'étape d'amorçage dans le cas des alcanes cycliques et polycycliques est beaucoup plus compliquée à traiter car elle ne conduit pas directement à la formation de radicaux libres. En effet, dans ce cas, les réactions d'amorçage unimoléculaire mènent à la formation d'espèces appelées biradicaux qui, comme leur nom l'indique, portent deux points radicalaires. Par exemple, l'ouverture du cyclopentane [*Tsang (1978a)*] conduit au biradical n-pentyle :



Les biradicaux formés par les réactions d'amorçage unimoléculaire sont des espèces très réactives qui vont pouvoir réagir par différents types de réactions : réaction de terminaison (combinaison, dismutation interne) et réaction de β -scission.

✓ Les réactions des biradicaux :

Les biradicaux obtenus par les réactions d'amorçage unimoléculaire peuvent réagir par des réactions de terminaison par combinaison (aussi appelées réactions de recyclisation) qui conduisent à l'alcane de départ.

Les biradicaux peuvent réagir par des réactions de terminaison par dismutation interne (transfert intramoléculaire d'un atome d'hydrogène par l'intermédiaire d'une espèce de transition cyclique) qui mènent à la formation d'alcènes. Ce type de réaction est d'autant plus facile que les biradicaux obtenus à la suite de l'ouverture de cycles se trouvent dans une conformation où les atomes qui interagissent sont proches.

Enfin, les biradicaux peuvent subir des réactions de β -scission (rupture d'une liaison C-C en position β par rapport à un point radicalaire) pour donner un alcène et un biradical plus petit dans le cas général.

Un mécanisme pour l'amorçage du cyclopentane (Figure 4-1) à été proposée par Tsang [Tsang (1978a)]. Dans le cas particulier du cyclopentane, les deux réactions les plus importantes sont la réaction de recombinaison du biradical et la réaction de dismutation intramoléculaire : l'amorçage du cyclopentane conduit principalement à la formation de 1-pentène. En réagissant à son tour par des réactions d'amorçage unimoléculaire, le 1-pentène va conduire à la formation de radicaux libres qui vont pouvoir réagir par des réactions de transfert, de propagation et de terminaison.

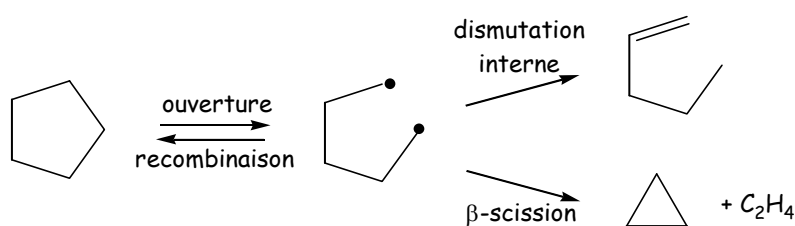


Figure 4-1 : Mécanisme d'amorçage du cyclopentane.

Remarque : c'est ce type de mécanisme mis en jeu lors de l'étape d'amorçage qui est en partie à l'origine de la stabilité thermique des alcanes cycliques et polycycliques que nous avons pu observer expérimentalement dans les conditions de nos travaux (cf. Chapitre 6). Les biradicaux formés par les réactions d'amorçage unimoléculaire ont la possibilité de se recombinaison très facilement pour redonner le réactif initial. Cette réaction concurrence les autres types de

réactions des biradicaux à l'origine de la formation des espèces moléculaires menant à la formation de radicaux libres.

I.2. Les réactions de transfert et de propagation

On appelle réactions de transfert les réactions au cours desquelles un radical réagit (avec éventuellement une espèce moléculaire) pour donner un autre radical (et éventuellement une autre molécule). Il s'agit des réactions de β -scission, d'isomérisation, de métathèse et d'addition. Certains de ces processus peuvent former une boucle de propagation dans laquelle un radical qui réagit par métathèse sur le réactif et régénéré ensuite.

✓ Les réactions de β -scission

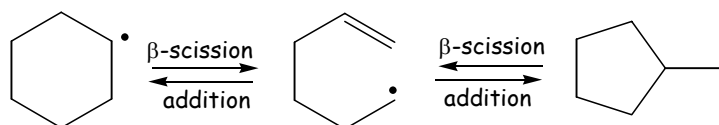
Les réactions de β -scission sont des réactions au cours desquelles les radicaux libres subissent la rupture d'une liaison C-C ou d'une liaison C-H placée en position β par rapport au point radicalaire. Dans le cas des espèces radicalaires linéaires ou ramifiées, la rupture des liaisons C-H et des liaisons C-C vinyliques est rarement envisagée car ces types de processus sont moins faciles que la rupture des liaisons C-C alkyliques et allyliques.

Les réactions de β -scission des espèces radicalaires cycliques ont souvent des énergies d'activation qui s'éloignent assez sensiblement de celles des processus de β -scission des espèces linéaires ou ramifiées. Les énergies d'activation des réactions de β -scission des radicaux cycliques dépendent de la nature de la liaison coupée et également de la position du point radicalaire (ce point sera développé dans la suite de ce chapitre).

Les radicaux cycloalkyles (comme les radicaux cyclopentyles et cyclohexyles) peuvent se décomposer par β -scission d'une liaison C-C (ouverture du cycle et formation d'un radical linéaire) et par β -scission d'une liaison C-H (formation d'un cycloalcène et d'un atome d'hydrogène). Dans le cas du radical cyclopentyle les énergies d'activation des deux processus sont du même ordre de grandeur.

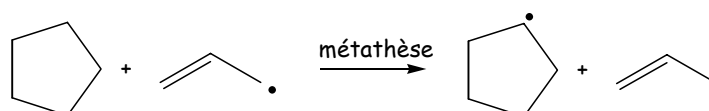
Remarque : Lors des réactions de β -scission menant à la rupture d'une liaison C-C d'un groupement cyclique, la double liaison formée et le point radicalaire sont portés par la même

espèce. Les réactions inverses qui consistent en l'addition intramoléculaire du point radicalaire sur l'un des deux atomes de carbone de la double liaison sont des actes unimoléculaires :



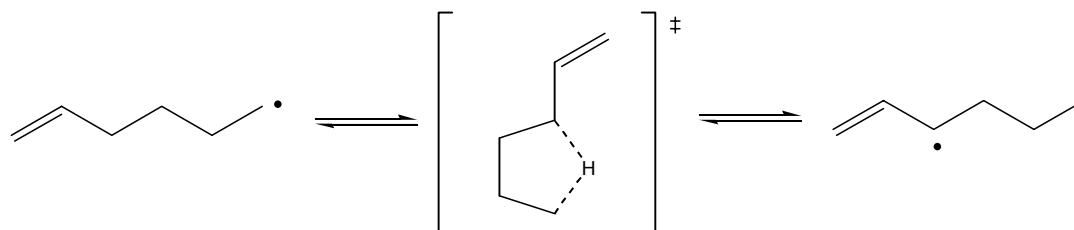
✓ Les réactions de métathèses

Ce type de processus correspond au transfert d'un atome d'hydrogène d'une molécule vers un radical ; une nouvelle molécule et un nouveau radical sont obtenus :



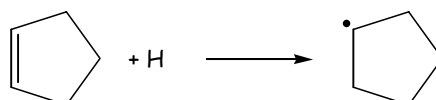
✓ Les réactions de transfert d'hydrogène intramoléculaire

Ces réactions, plus communément appelées réactions d'isomérisation, correspondent à un transfert d'atome d'hydrogène d'un atome de carbone vers un autre par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique :



✓ Les réactions d'addition

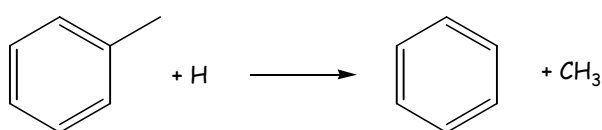
Les réactions d'addition des radicaux libres sur les molécules insaturées conduisent à la formation de nouvelles espèces radicalaires :



Les réactions d'addition dans le cas des radicaux portant à la fois un point radicalaire et une double liaison C-C a déjà été évoqué dans la partie concernant les réactions de β -scission des radicaux cycliques et polycycliques.

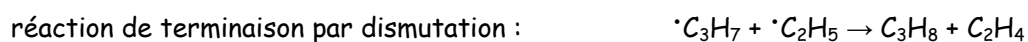
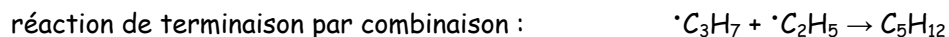
✓ **Les réactions d'ipso-addition**

Les réactions ipso sont des réactions de substitution (addition suivie d'une élimination) d'un groupement porté par un noyau aromatique par un radical :



I.3. Les réactions de terminaison

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

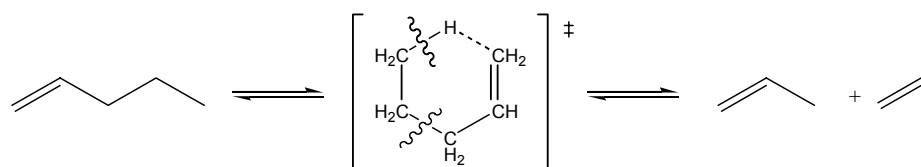


Le cas particulier de la recyclisation des biradicaux est traité dans le paragraphe relatif aux réactions d'amorçage dans le cas des alcanes cycliques et polycycliques.

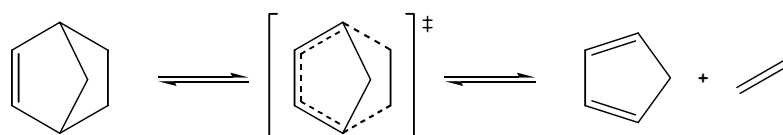
I.4. Les réactions moléculaires

Les réactions moléculaires prises en compte dans le mécanisme sont de plusieurs sortes : il s'agit des réactions ènes et rétroènes, des réactions de Diels-Alder et rétro-Diels-Alder et des réactions d'élimination. Ces réactions ont une importance cinétique très importante surtout à basse température (773-973K).

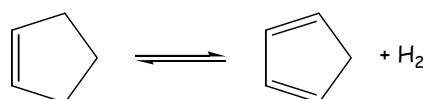
- ✓ réaction rétroène (décomposition via une espèce de transition cyclique à 6 centres) :
exemple du 1-pentène



✓ réaction de rétro-Diels-Alder : exemple du norbornène ou bicyclo[2.2.1]hept-2-ène



✓ réaction d'élimination : exemple du cyclopentène



II. Architecture et construction du mécanisme

L'ensemble des processus d'amorçage, de transfert/propagation et de terminaison constitue un mécanisme en chaîne radicalaire dit primaire si et seulement si la seule espèce moléculaire consommée est le réactif de départ. Les réactions des molécules formées dans le mécanisme primaire (métathèse, addition de radicaux, réactions moléculaires...) forment le mécanisme secondaire.

Dans le cas des alcanes cycliques et polycycliques, les réactions d'amorçage unimoléculaire conduisent principalement à la formation d'espèces moléculaires par l'intermédiaire de biradicaux ; en réagissant à leur tour par amorçage unimoléculaire, ces produits primaires vont conduire à la formation de radicaux libres pouvant réagir par métathèse avec le réactif initial (la formation de radicaux libres est « différée »).

La conséquence de cette particularité propre aux alcanes cycliques et polycycliques est qu'un mécanisme primaire seul ne permet pas de reproduire les conversions observées expérimentalement.

Le mécanisme de la décomposition thermique du tricyclodécane qui a été écrit à l'occasion de la thèse est constitué de deux parties : un mécanisme primaire et un mécanisme n-aire partiel.

- ✓ **Mécanisme primaire.** Cette partie du modèle est constituée :
 - des réactions d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane.
 - des réactions des biradicaux issus des réactions d'amorçage (β -scission, terminaison par dismutation et par combinaison).
 - des réactions de métathèse des radicaux sur le tricyclodécane (formation des radicaux tricyclodécyles).
 - des réactions des radicaux tricyclodécyles et des nouveaux radicaux créés (β -scission, isomérisation et addition intramoléculaire).
 - des réactions de terminaison des radicaux dont les concentrations sont importantes.

- ✓ **Mécanisme n-aire partiel.** Cette partie regroupe :
 - les réactions d'amorçage unimoléculaire du 3-cyclopentyl-cyclopentène (nous verrons plus loin qu'il s'agit de la principale espèce obtenue au cours de l'étape d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane).
 - les réactions des radicaux et biradicaux issus des réactions d'amorçage unimoléculaire du 3-cyclopentyl-cyclopentène.
 - la base C_0 - C_{16} , qui est constituée des réactions des petites espèces insaturées entre elles et des réactions des hydrocarbures aromatiques cycliques et polycycliques du benzène jusqu'au pyrène.
 - les réactions des produits primaires (présents en concentration importante) qui ne seraient pas déjà prises en compte dans la base C_0 - C_{16} .

Les réactions qui viennent d'être énumérées sont présentées plus en détails dans les paragraphes qui suivent.

II.1. Les réactions d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane et du 3-cyclopentyl-cyclopentène — devenir des biradicaux.

Dans cette partie sont présentées les réactions d'amorçage du tricyclodécane et du 3-cyclopentyl-cyclopentène qui est la principale molécule formée au cours des réactions d'amorçage du réactif.

La molécule de tricyclodécane possède sept liaisons Csp^3-Csp^3 différentes. Par conséquent les réactions d'amorçage unimoléculaire sont susceptibles de conduire à la formation de sept biradicaux (Figure 4-2).

La molécule de 3-cyclopentyl-cyclopentène possède six liaisons Csp^3-Csp^3 différentes, dont cinq font partie de cycles. La rupture de ces cinq liaisons conduit à la formation de cinq biradicaux. La rupture de la sixième liaison, qui ne fait pas partie d'un cycle, mène à la formation de deux radicaux (Figure 4-3). La rupture des liaisons vinyliques (cas particulier au 3-cyclopentyl-cyclopentène) n'a pas été prise en compte, car l'énergie d'activation de ce type de réaction ($102 \text{ kcal.mol}^{-1}$) est beaucoup plus importante que celle des réactions d'amorçage unimoléculaire par rupture des liaisons alkyliques et allyliques (respectivement 85 et 71 kcal.mol^{-1}).

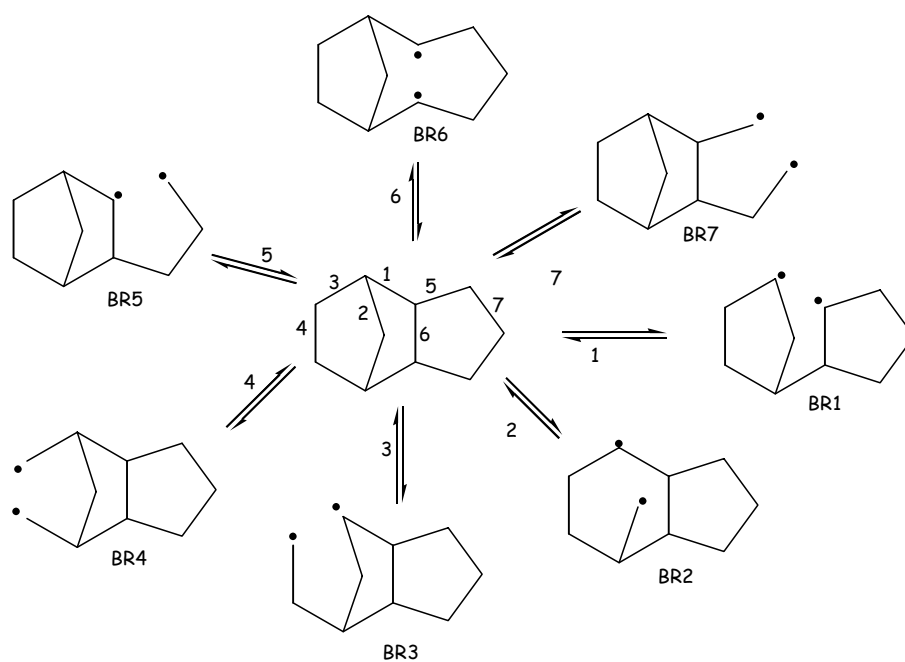


Figure 4-2 : Réactions d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane.

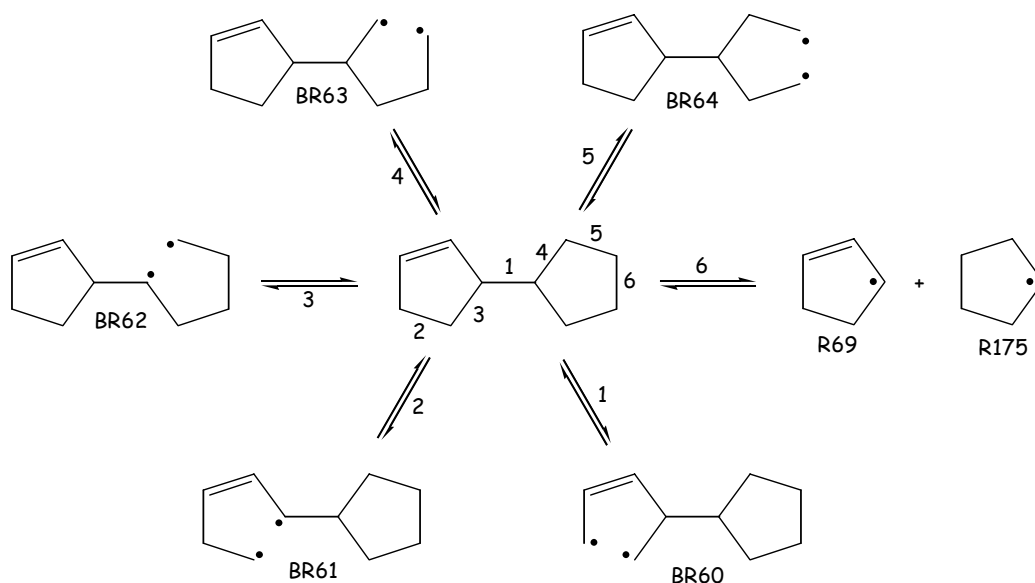


Figure 4-3 : Réactions d'amorçage unimoléculaire du 3-cyclopentyl-cyclopentène.

Les réactions de dismutation interne et de décomposition par β -scission des sept biradicaux obtenus au cours des réactions d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane ont été systématiquement envisagées. Par exemple, le biradical BR1 obtenu lors de l'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane peut réagir par cinq réactions de β -scission et quatre réactions de dismutation (Figure 4-4). Les réactions de décomposition par β -scission, de recombinaison et de dismutation des nouveaux biradicaux créés ont été ensuite écrites de manière systématique.

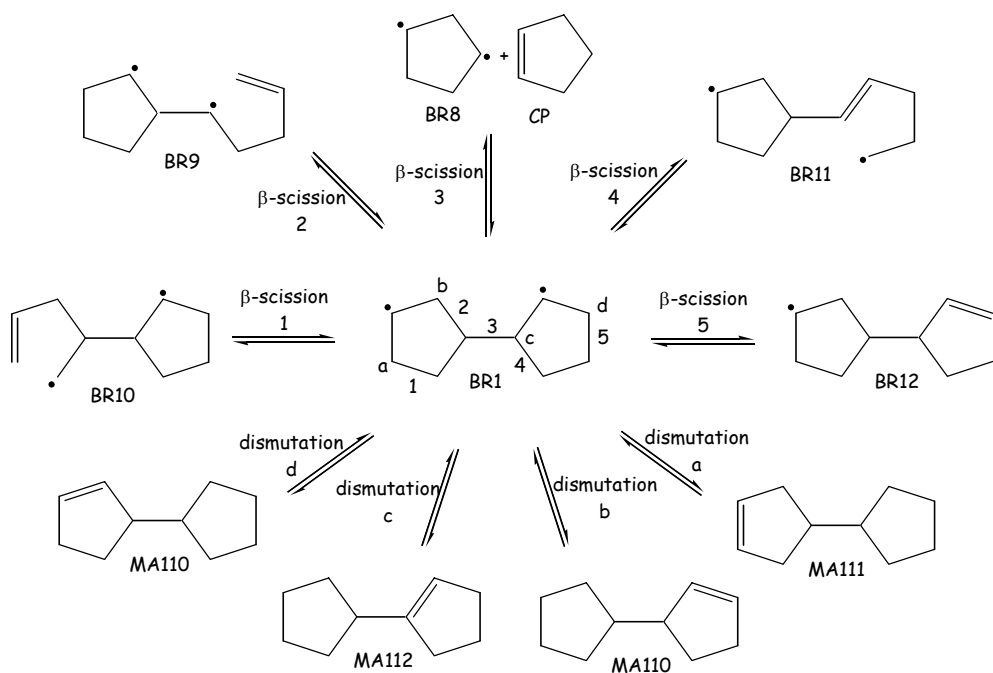


Figure 4-4 : Réactions du biradical BR1.

La partie du mécanisme correspondant aux réactions d'amorçage du tricyclodécane et aux réactions des biradicaux obtenus lors de l'étape d'amorçage fait intervenir 181 espèces (48 biradicaux, 6 radicaux et 127 molécules) impliquées dans 250 réactions. Le sous mécanisme relatif aux réactions d'amorçage du 3-cyclopentyl-cyclopentène est constitué de 49 réactions impliquant 42 espèces (10 biradicaux, 6 radicaux et 26 molécules).

II.2. Les réactions des radicaux tricyclodécyles :

La partie du mécanisme, qui concerne les réactions des radicaux obtenus par réactions de métathèse de radicaux sur le réactif (radicaux tricyclodécyles), a été écrite à l'occasion de travaux préliminaires à la thèse par Bounaceur et al. (2004) puis complétée lors de la thèse.

La molécule de tricyclodécane possède six atomes de carbone différents : six radicaux tricyclodécyles sont obtenus lors de ces réactions de métathèse (Figure 4-5). L'écriture des réactions de décomposition de ces radicaux (réactions de β -scission, d'addition intramoléculaire et d'isomérisation) ainsi que des nouveaux radicaux créés (Figure 4-6) a été réalisées en suivant les règles suivantes :

- ✓ les réactions de β -scission des liaisons Csp^3-Csp^3 ont été systématiquement envisagées.
- ✓ si la réaction précédente est impossible, alors la rupture des liaisons Csp^3-H a été écrite.
- ✓ si ces dernières ne sont pas possibles, alors le radical obtenu est un radical résonant « pur » et la métathèse de ce radical sur le réactif est considérée.
- ✓ les réactions d'isomérisation à 3, 4, 5, 6, 7 et 8 centres donnant directement un radical stabilisé par résonance ont été considérées.
- ✓ les réactions d'addition intramoléculaire par l'intermédiaire d'un état de transition cyclique à 5 ou 6 atomes de carbone ont été prises en compte.

Les réactions de β -scission des liaisons vinyliques (Csp^3-Csp^2) n'ont pas été écrites car l'énergie d'activation de ce type de réaction ($35,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$) est plus élevée que celle des réactions de β -scission des liaisons alkyliques et allyliques (respectivement $28,7$ et $22,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

Les réactions de terminaison des radicaux dont les concentrations sont les plus importantes (en particulier les radicaux stabilisés par résonance) ont été écrites de manière systématique.

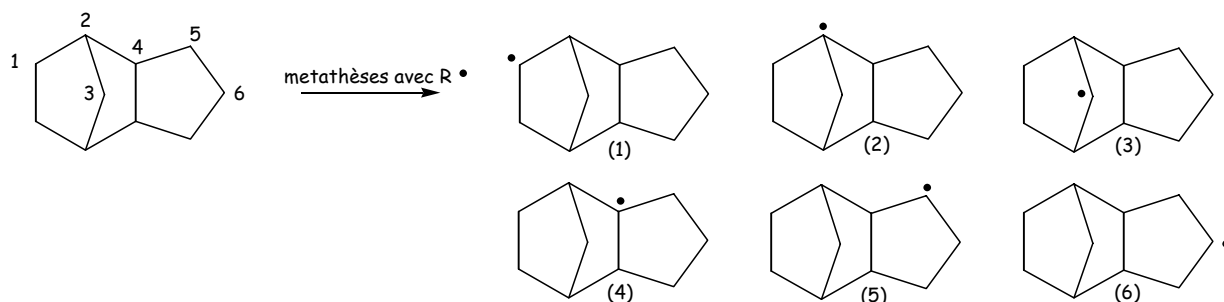


Figure 4-5 : Les six radicaux obtenus par des réactions de métathèse de radicaux sur le réactif.

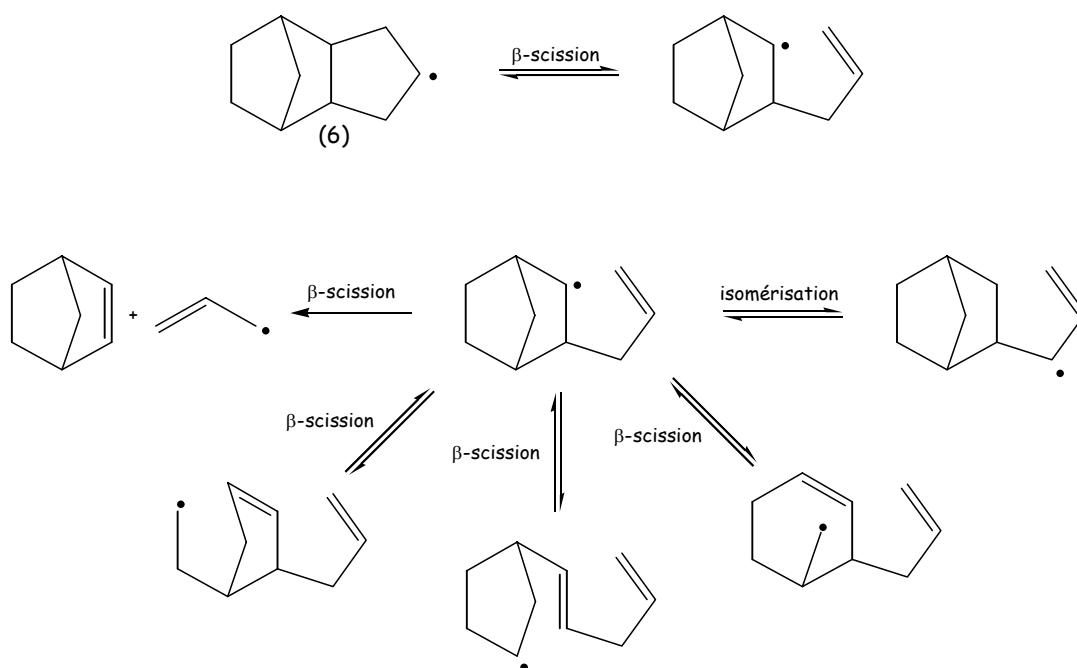


Figure 4-6 : Les réactions du radical (6) de la Figure 4-5.

Les mêmes règles ont été utilisées pour l'écriture des réactions des radicaux issus du 3-cyclopentyl-cyclopentène (Figure 4-7).

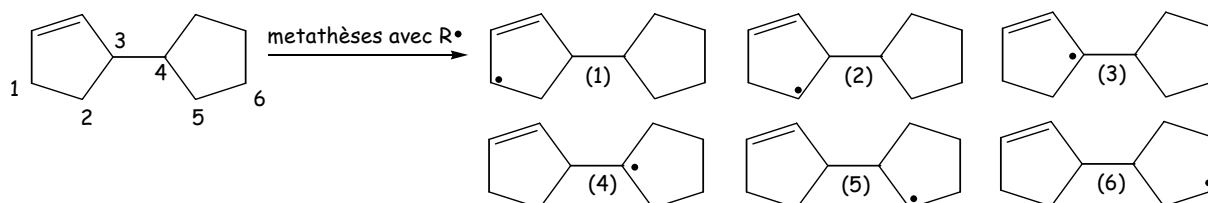


Figure 4-7 : Les six radicaux obtenus par des réactions de métathèse de radicaux sur le 3-cyclopentyl-cyclopentène.

II.3. Les réactions de la base C₀-C₁₆



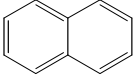
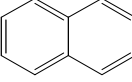
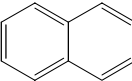
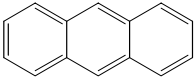
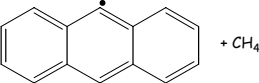
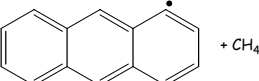
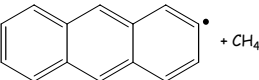
La base C₀-C₁₆ est constituée de trois parties : une base C₀-C₂ [Barbé et al. (1995)], une base C₃-C₆ [Fournet et al. (1999)], [Belmekki et al. (2002)] et une base C₇-C₁₆ [Ziegler et al. (2005c)].

La base C₀-C₂ comprend l'ensemble des réactions unimoléculaires et bimoléculaires impliquant les espèces contenant jusqu'à deux atomes de carbone et dont les paramètres cinétiques sont disponibles. Ces paramètres cinétiques proviennent principalement des bases de données de Tsang et al. [Tsang et Hampson (1986)] et de Baulch et al. [Baulch et al. (1994)].

La base C₃-C₆ est constituée de réactions permettant d'expliquer la formation et la consommation des hydrocarbures insaturés et de composés aromatiques comme le benzène. Cette base a été constituée à partir de données tirées de la littérature [Westmoreland (1989)], [Tsang (1991)], [Marinov et al. (1996)] et à partir de corrélations structure-réactivité [Da Costa et al. (2003)], [Heyberger (2002)]. Cette base a été validée à partir de nombreux résultats obtenus en flamme laminaire de prémélange et en tube à onde de choc. La base est régulièrement complétée. De nouvelles réactions permettant d'expliquer le passage des espèces cycliques en C₅ au benzène y ont été ajoutées [Ziegler et al. (2005b)].

La base C₇-C₁₆, qui a été proposée et validée lors de travaux récents portant sur l'étude de la pyrolyse du propane à haute température [Ziegler et al. (2005c)], comprend des réactions impliquant les hydrocarbures aromatiques cycliques et polycycliques du toluène au pyrène en passant par le naphthalène. Les paramètres cinétiques des réactions de la base proviennent de la littérature et de corrélations structure-réactivité. Par exemple, les paramètres cinétiques des réactions de métathèse des radicaux méthyles sur des hydrocarbures aromatiques polycycliques ont été déduits de ceux de la réaction de métathèse des radicaux méthyles sur le benzène (Tableau 4-1). L'énergie d'activation de la réaction est la même dans chacun des cas. Le facteur pré-exponentiel est corrigé en fonction du nombre d'atomes d'hydrogène pouvant participer à la réaction.

Tableau 4-1 : Déduction de paramètres cinétiques par corrélation structure-réactivité.

| Réaction | Nombre d'atomes H | A (mol.cm ³ .s ⁻¹) | |
|---|---|--|---|
|  + CH ₃ →  + CH ₄ | 6 | 2,0×10 ¹² [Zhang et al. (1989)] | |
|  + CH ₃ → |  + CH ₄ | 4 | $\frac{4}{6} \times 2,0 \times 10^{12}$ |
| |  + CH ₄ | 4 | $\frac{4}{6} \times 2,0 \times 10^{12}$ |
|  + CH ₃ → |  + CH ₄ | 2 | $\frac{2}{6} \times 2,0 \times 10^{12}$ |
| |  + CH ₄ | 4 | $\frac{4}{6} \times 2,0 \times 10^{12}$ |
| |  + CH ₄ | 4 | $\frac{4}{6} \times 2,0 \times 10^{12}$ |

II.4. Les réactions des produits primaires

Certaines voies réactionnelles du mécanisme conduisent à la formation de produits primaires dont la simulation (cf. Chapitre 5) prédit la formation (comme le norbornène et le 3-éthényl-cyclopentène par exemple). Les réactions de consommation de ces espèces ont donc été prises en compte. Il est intéressant de constater que ces produits sont souvent des espèces cycliques insaturées. Les voies de décomposition moléculaire de ces espèces (lorsqu'elles existent) ont été prises en compte.

✓ Réactions du norbornène

Le norbornène est un alcène bicyclique. Les règles utilisées pour les réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornène sont identiques à celles utilisées pour le 3-cyclopentyl-cyclopentène (les réactions d'amorçage par rupture des liaisons C-C vinyliques n'ont pas été prises en compte car ces réactions sont moins faciles que les réactions d'amorçage par rupture des liaisons C-C alkyliques et allyliques). Les réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornène conduisent à la formation de trois biradicaux (Figure 4-8).

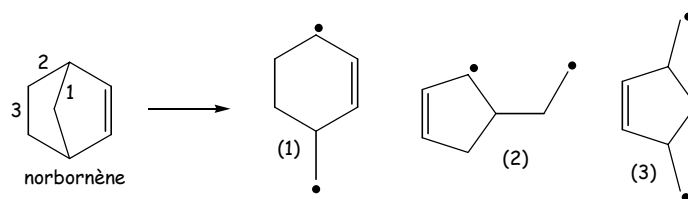


Figure 4-8 : Biradicaux formés au cours de l'étape d'amorçage unimoléculaire du norbornène.

Les réactions de ces biradicaux ont été détaillées comme pour le tricyclodécane et le 3-cyclopentyl-cyclopentène. Il est intéressant de constater que le biradical obtenu par la voie d'amorçage unimoléculaire de la voie 2 de la Figure 4-8 se décompose facilement par β -scission en 1,3-cyclopentadiène et en éthylène (la liaison C-C coupée se trouve en position β de deux points radicalaires).

La réaction concertée de décomposition du norbornène en 1,3-cyclopentadiène et en éthylène (rétro-Diels-Alder) a également été prise en compte.

Les réactions de métathèse de radicaux sur le norbornène (actes bimoléculaires) conduisent à la formation de trois radicaux (Figure 4-9). Seules les métathèses impliquant les atomes d'hydrogène alkyliques et allyliques ont été prises en compte. Les réactions de transfert de ces radicaux ont été écrites de manière systématique.

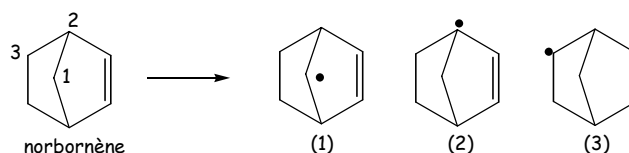


Figure 4-9 : Radicaux obtenus par métathèses de radicaux sur le norbornène.

✓ Réactions du 3-éthényl-cyclopentène

Les réactions d'amorçage unimoléculaire du 3-éthényl-cyclopentène ont été écrites de manière détaillée. Les ruptures des deux liaisons allyliques ont été prises en compte (Figure 4-10). La molécule possède une liaison à la fois allylique et vinylique. La réaction d'amorçage unimoléculaire par rupture de cette liaison a également été prise en compte (Figure 4-10) car l'énergie d'activation associée à ce processus (80 kcal.mol^{-1}) est plus faible que celle d'une coupure de liaison vinylique pure ($102 \text{ kcal.mol}^{-1}$).

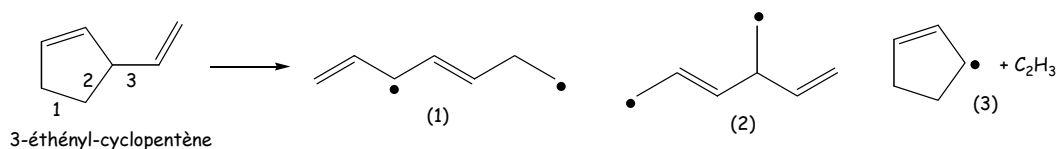


Figure 4-10 : Espèces formées au cours de l'étape d'amorçage unimoléculaire du 3-éthényl-cyclopentène.

Les réactions de métathèse de radicaux sur le 3-éthényl-cyclopentène conduisent à la formation de trois radicaux. Seules les métathèses impliquant les atomes d'hydrogène alkyliques et allyliques ont été prises en compte (Figure 4-11). Les réactions de transfert des nouveaux radicaux ont été écrites. La réaction de décomposition rétroène du 3-éthényl-cyclopentène en cyclopentène et en acétylène a également été écrite.

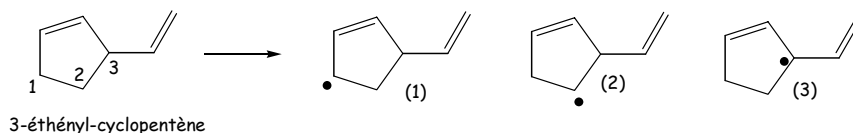


Figure 4-11 : Radicaux obtenus par métathèses de radicaux sur le 3-éthényl-cyclopentène.

II.5. Mécanisme de la pyrolyse du tricyclodécane

Le mécanisme de la pyrolyse du tricyclodécane qui vient d'être présenté est conséquent ; il est constitué de 2789 réactions impliquant 929 espèces (dont 414 molécules, 446 radicaux et 69 biradicaux). Ce mécanisme devrait rendre compte des produits formés au moins pour des conversions faibles à modérées.

III. Données thermodynamiques et cinétiques

Cette partie du chapitre a pour objectif d'expliquer la manière dont ont été obtenues les propriétés thermodynamiques impliquées dans le modèle et de rassembler les paramètres cinétiques des réactions qui constituent le mécanisme. Les relations qui existent entre les paramètres cinétiques d'une réaction et les propriétés thermodynamiques des espèces impliquées lors de la réaction sont rappelées en Annexe 4-1.

III.1. Données thermodynamiques

Après avoir développé les méthodes utilisées pour estimer les propriétés thermodynamiques des espèces impliquées dans le mécanisme, la notion importante de tension de cycle des hydrocarbures cycliques et polycycliques sera rappelée.

III.1.1. Estimation des propriétés thermodynamiques

Les données thermodynamiques requises pour la modélisation sont l'enthalpie de formation, l'entropie et la capacité calorifique standard de chaque espèce impliquée dans le mécanisme. Le formalisme de Chemkin II [Kee et al. (1993)] exige que ces propriétés soient rentrées sous forme de développements polynomiaux à 14 coefficients appelés « polynômes NASA ».

Les propriétés thermodynamiques des espèces moléculaires et radicalaires proviennent de tables lorsqu'elles existent [JANAF Thermodynamical Tables (1971)], sinon elles sont estimées grâce au logiciel Thergas [Muller et al. (1995)] qui est basé sur les méthodes de contribution de groupe et les méthodes dérivées de la mécanique statistique proposées par Benson [Benson (1976)] et Yoneda [Yoneda (1979)]. Le traitement des biradicaux n'est pas directement réalisable avec le logiciel Thergas. La méthode dite « par différence » a été utilisée pour estimer les propriétés thermodynamiques des biradicaux.

◇ Enthalpie de formation (298 K) :

L'enthalpie de formation du biradical $\bullet R \bullet$ est estimée à partir de l'enthalpie de formation de l'un des deux radicaux $HR \bullet$ ou $\bullet RH$ calculée à l'aide de Thergas. Par exemple si on part de $HR \bullet$, la réaction qui permet de passer de $HR \bullet$ à $\bullet R \bullet$ est : $HR \bullet \rightarrow \bullet R \bullet + H$. On obtient l'équation {4-1} :

$$H_f^\circ(\bullet R \bullet) = E(R-H) + H_f^\circ(HR \bullet) - H_f^\circ(H) \quad \{4-1\}$$

◇ Entropie (298 K) :

D'après Benson (1976), l'entropie d'une espèce S peut être estimée à partir d'une espèce modèle M par la relation qui suit {4-2} :

$$s^\circ(S) = s^\circ(M) + R \ln(\sigma_M / \sigma_S) + R \ln(n_S / n_M) + R \ln[2(s_S - s_M) + 1] + C \quad \{4-2\}$$

σ_M , σ_S , n_M , n_S , s_M et s_S sont respectivement les nombres de symétries totales, les nombres d'isomères optiques et les spins des espèces M et S. C correspond aux autres corrections dues à la perte d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène dans l'espèce S par rapport à l'espèce M (rotations internes libres, corrections de barrière, vibrations des atomes d'hydrogène, translations et rotations externes).

Le spin s est égal à 0 pour une molécule et à $\frac{1}{2}$ pour un radical libre. Le spin est nul pour un biradical à l'état singulet et est égal à 1 pour un spin à l'état triplet. D'après Benson (1976), une espèce biradicalaire est un mélange de biradicaux à l'état singulet (25%) et triplet (75%) et l'entropie de mélange conduit à une correction de spin égale à $-2R \ln(2)$.

L'entropie du biradical $\bullet R \bullet$ est estimée à partir de la relation {4-2} en prenant comme modèle la molécule HRH (obtenue en ajoutant deux atomes d'hydrogène au biradical $\bullet R \bullet$).

$$s^\circ(\bullet R \bullet) = s^\circ(HRH) + R \ln(\sigma_{HRH} / \sigma_{\bullet R \bullet}) + R \ln(n_{\sigma_{\bullet R \bullet}} / n_{HRH}) + 2R \ln(2) + C1 + C2 \quad \{4-3\}$$

C1 et C2 correspondent aux autres corrections. Ces corrections sont obtenues à partir de l'estimation des entropies des deux radicaux HR \bullet et \bullet RH par la même méthode :

$$s^\circ(HR \bullet) = s^\circ(HRH) + R \ln(\sigma_{HRH} / \sigma_{HR \bullet}) + R \ln(n_{\sigma_{HR \bullet}} / n_{HRH}) + R \ln(2) + C1 \quad \{4-4\}$$



$$s^\circ(\bullet RH) = s^\circ(HRH) + R \ln(\sigma_{HRH} / \sigma_{\bullet RH}) + R \ln(n_{\sigma_{\bullet RH}} / n_{HRH}) + R \ln(2) + C2 \quad \{4-5\}$$

En combinant les équations {4-3}, {4-4} et {4-5}, on obtient l'expression suivante {4-6} :

$$s^\circ(\bullet R \bullet) = s^\circ(HR \bullet) + [s^\circ(\bullet RH) - s^\circ(HRH)] - R \ln[(\sigma_{HRH} \sigma_{\bullet R \bullet}) / (\sigma_{\bullet RH} \sigma_{HR \bullet})] - R \ln[(n_{\bullet RH} n_{HR \bullet}) / (n_{HRH} n_{\bullet R \bullet})] \quad \{4-6\}$$

◇ Capacité calorifique {4-7} :

$$C_p^\circ(\bullet R \bullet) = C_p^\circ(HR \bullet) + [C_p^\circ(\bullet RH) - C_p^\circ(HRH)] \quad \{4-7\}$$

Pour valider la méthode d'estimation présentée ci-dessus, les propriétés thermodynamiques des biradicaux n-pentyle  et BR1  estimées par ces méthodes ainsi que par des méthodes de calculs basées sur la mécanique quantique ont été comparées. L'accord entre les valeurs obtenues par les deux méthodes est globalement satisfaisant (Tableau 4-2 et Tableau 4-3). Pour BR1, des écarts sont observés pour l'entropie et la capacité calorifique (Tableau 4-3). Ils sont vraisemblablement liés à la méthode utilisée pour les calculs de mécanique quantique.

Pour le biradical n-pentyle : $H_f(\text{---}\cdot) = E(R-H) + H_f(\text{---}) - H_f(H)$

$s(\text{---}\cdot) = s(\text{---}) + [s(\text{---}\cdot) - s(\text{---})] - R \ln[(18 \times 8)/(6 \times 6)] - R \ln[(1 \times 1)/(1 \times 1)]$

$C_p(\text{---}\cdot) = C_p(\text{---}) + [C_p(\text{---}\cdot) - C_p(\text{---})]$

Tableau 4-2 : Propriétés thermodynamiques (298 K) du biradical n-pentyle.

| | Méthode par différence | CBS-QB3 [Sirjean et al. (2006)] |
|---|------------------------|---------------------------------|
| H_f (kcal.mol ⁻¹) | 62,56 | 61,63 |
| s (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | 86,34 | 86,79 |
| C_p (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | 28,64 | 28,21 |

Pour le biradical BR1 : $H_f(\text{---}\cdot) = E(R-H) + H_f(\text{---}) - H_f(H)$

$s(\text{---}\cdot) = s(\text{---}) + [s(\text{---}\cdot) - s(\text{---})] - R \ln[(2 \times 1)/(1 \times 1)] - R \ln[(1 \times 1)/(1 \times 1)]$

$C_p(\text{---}\cdot) = C_p(\text{---}) + [C_p(\text{---}\cdot) - C_p(\text{---})]$

Tableau 4-3 : Propriétés thermodynamiques (298 K) du biradical BR1.

| | Méthode par différence | CBS-QB3 [Sirjean et al. (2006)] |
|---|------------------------|---------------------------------|
| H_f (kcal.mol ⁻¹) | 57,41 | 58,25 |
| s (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | 106,36 ^a | 98,37 ^a |
| C_p (cal.mol ⁻¹ .K ⁻¹) | 39,60 ^b | 42,70 ^b |

^a l'écart entre les deux valeurs est vraisemblablement dû à la méthode utilisée pour les calculs ab initio. Le calcul a été réalisé en considérant que le biradical était à l'état singulet.

^b l'écart entre les deux valeurs est vraisemblablement dû à la méthode utilisée pour les calculs ab initio.

III.1.2. Tension de cycle des hydrocarbures cycliques et polycycliques

Les composés cycliques et polycycliques présentent une particularité : ils possèdent une tension de cycle. Cette tension de cycle correspond à la différence entre l'enthalpie standard de formation de l'espèce cyclique considérée et l'enthalpie de cette espèce sans contrainte calculée à partir de la méthode d'additivité de groupes proposée par Benson (1976), dont les contributions

de groupes ont été estimées à partir d'espèces sans tension de cycle. La tension de cycle dépend entre autre des contraintes imposées par la structure cyclique aux angles et aux distances entre les différents atomes et des interactions non liantes (effets stériques, interaction gauche). Plus un cycle est tendu, plus la tension de cycle est importante.

Les tensions de cycle sont des données nécessaires pour estimer les propriétés thermodynamiques des hydrocarbures cycliques et polycycliques à partir de la méthode d'additivité de groupes de Benson (1976). De plus, nous aurons l'occasion de constater que les tensions de cycle permettent également d'estimer les paramètres cinétiques (énergies d'activation) de certains types de réaction (§ III.2).





Si on considère les cycloalcanes, du cyclopropane au cyclododécane, on constate que la tension de cycle décroît, passe par un minimum pour le cyclohexane, augmente à nouveau, atteint un maximum pour le cyclononane et le cyclodécane puis décroît à nouveau (Tableau 4-4).

Tableau 4-4 : Tension de cycle des cycloalcanes [Cohen (1996)].

| Cycle | Tension de cycle (kcal.mol ⁻¹) | Cycle | Tension de cycle (kcal.mol ⁻¹) |
|--------------|--|---------------|--|
| cyclopropane | 27,7 | cyclooctane | 10,3 |
| cyclobutane | 26,8 | cyclononane | 13,3 |
| cyclopentane | 7,1 | cyclodécane | 13,1 |
| cyclohexane | 0,7 | cycloundécane | 12,1 |
| cycloheptane | 6,8 | cyclododécane | 5 |




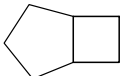


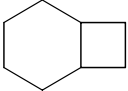


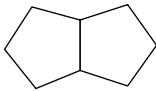


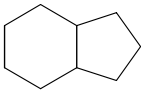


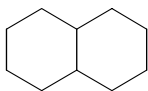


En ce qui concerne les alcanes bicycliques, on constate que le nombre d'atomes du pontage exerce une influence sur la tension de cycle de l'espèce. La tension de cycle du bicyclo[2.2.0]hexane est de 50,53 kcal.mol⁻¹ tandis que celle du cyclohexane est quasiment nulle (Tableau 4-5).

Tableau 4-5 : Tension de cycle en fonction du nombre de carbone du pontage.

| Espèce | | Tension de cycle (kcal.mol ⁻¹) | Référence |
|---------------------------------------|---|--|--------------|
| cyclohexane |  | 0,7 | Cohen (1996) |
| bicyclo[3.2.2]octane |  | 10,6 | Cohen (1996) |
| bicyclo[2.2.1]heptane (norbornane) |  | 16 | Cohen (1996) |
| bicyclo[2.2.0]hexane |  | 50,53 | Mayer (1981) |

Dans le cas des hydrocarbures bicycliques dont les deux cycles possèdent une arête commune, l'estimation de la tension de cycle du composé à partir de la somme des tensions de cycle des deux cycles est une approximation acceptable (Tableau 4-6).

Tableau 4-6 : Tension de cycle des bicycloalcanes constitués de deux cycles ayant une arête commune.

| Bicycle | | | Cycle n°1 | | Cycle n°2 | Somme |
|--|--------------------------|-----------|--|----------|--|-------|
|  | bicyclo[2.2.0]hexane | 50,23 (a) |  | 26,8 (b) |  | 53,6 |
|  | bicyclo[3.2.0]octane | 32,85 (a) |  | 7,1 (b) |  | 33,9 |
|  | bicyclo[4.2.0]octane | 28,5 (b) |  | 0,7 (b) |  | 27,5 |
|  | bicyclo[3.3.0]octane | 12,48 (a) |  | 7,1 (b) |  | 14,2 |
|  | (E) bicyclo[4.3.0]nonane | 8,37 (c) |  | 0,7 (b) |  | 7,8 |
|  | (E) bicyclo[4.4.0]décane | 0 (d) |  | 0,7 (b) |  | 1,4 |

^a Mayer et Schleyer (1981). ^b Cohen (1996). ^c Browne et Rossini (1960). ^d Speros et Rossini (1960).

III.2. Paramètres cinétiques des réactions impliquées dans le mécanisme

Les paramètres cinétiques des réactions impliquées dans le mécanisme proviennent de la littérature lorsque c'est possible, sinon ils ont été estimés à partir de méthodes semi-empiriques ou à partir de méthodes basées sur la mécanique quantique [Sirjean *et al.* (2006)]. L'objectif de cette partie est de présenter l'origine des valeurs utilisées pour la construction du mécanisme.

III.2.1. Réactions d'amorçage unimoléculaire et de terminaison

Dans le cas des espèces linéaires ou ramifiées, les paramètres cinétiques des réactions d'amorçage unimoléculaire sont déduites des paramètres cinétiques de la réaction inverse qui consiste en la réaction de terminaison de deux radicaux et des propriétés thermodynamiques des espèces mises en jeu au cours de la réaction. L'énergie d'activation des réactions de terminaison

est considérée égale à zéro. Le facteur pré-exponentiel est estimé à partir de la théorie des collisions modifiée. Toutefois, d'après les valeurs de la littérature [Boyd et al. (1995)], [Park et Lin (1997)], il semble que la théorie des collisions modifiée sous-estime le facteur pré-exponentiel dans le cas des radicaux importants (plus de deux atomes de carbone). Par conséquent, le facteur pré-exponentiel est pris égal à $10^{14} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas d'une terminaison avec H [Allara et Shaw (1980)], à $3 \times 10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas d'une terminaison avec CH_3 et à $10^{13} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas d'une terminaison de deux autres radicaux.

Pour les espèces cycliques, la réaction d'ouverture du cycle a été considérée dans le sens direct. Une valeur moyenne de $5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a été prise pour le facteur pré-exponentiel. Cette valeur est proche de celle utilisée par Exgas dans le cas des alcanes linéaires et est en accord avec les valeurs expérimentales observées lors de la pyrolyse de nombreuses espèces cycliques et polycycliques [Benson (1976)]. L'énergie d'activation de la réaction d'amorçage unimoléculaire par rupture d'une liaison C-C a été estimée à partir de la formule {4-8} proposée par O'Neal et Benson [O'Neal et Benson (1968)] :

$$E_1 = \text{DH}(\text{C-C}) - \Delta E_{\text{TC}} + E_{-1} \quad \{4-8\}$$

où E_1 est l'énergie d'activation de la réaction d'ouverture du cycle, $\text{DH}(\text{C-C})$ est l'énergie de la liaison C-C coupée, ΔE_{TC} est la différence de tension de cycle entre la molécule (poly)cyclique initiale et le biradical et E_{-1} est l'énergie d'activation de la réaction de recombinaison du biradical.

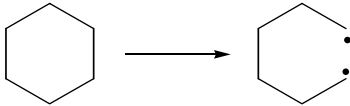
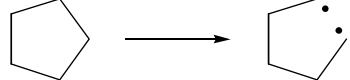
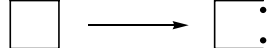
Il a été observé que la somme $E_1 + \Delta E_{\text{TC}}$ est quasiment constante (autour de $87 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) pour de nombreux hydrocarbures cycliques comme le cyclohexane, le cyclopentane et le cyclobutane (Tableau 4-7). Les énergies d'activation des réactions d'amorçage unimoléculaire des alcanes polycycliques ont donc été estimées à partir de la formule suivante {4-9} :

$$E_1 = 87 - \Delta E_{\text{TC}} \text{ (kcal} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad \{4-9\}$$

Pour l'ouverture d'un cycle par rupture de liaison $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$ en position β d'une double liaison, l'énergie d'activation a été estimée à partir de l'énergie d'activation de la réaction de coupure d'une liaison allylique en position β d'une double liaison $\text{Csp}^2\text{-Csp}^2$ dans le cas d'une structure

linéaire : $E_a=71,2 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [Tsang (1978b)] (la relation {4-9} devient dans ce cas particulier $E_1=71,2-\Delta E_{TC}$ en kcal.mol^{-1}). La coupure des liaisons vinyliques n'a pas été prise en compte car l'énergie de ce type de liaison ($102 \text{ kcal.mol}^{-1}$) est beaucoup plus élevée que celle des liaisons alkyls et allyliques. Le Tableau 4-8 rassemble les valeurs des énergies d'activation estimées à partir de la formule proposée par O'Neal et Benson (1968) pour les réactions d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane et du 3-cyclopentyl-cyclopentène.

Tableau 4-7 : Energies d'activation de réactions d'amorçage unimoléculaire d'alcane cycliques.

| Nombre d'atomes de carbone de l'alcane cyclique | Réaction modèle | Energie d'activation (cal.mol^{-1}) ^a | $E_1+\Delta E_{TC}$ (cal.mol^{-1}) |
|---|--|---|---|
| 6 |  | 88,3 | 89,0 |
| 5 |  | 80,5 | 87,3 |
| 4 |  | 61,1 | 87,9 |

^a Sirjean et al. (2006)

Tableau 4-8 : Energie d'activation des réactions d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane ($E_{TC} = 22 \text{ kcal.mol}^{-1}$) et du 3-cyclopentyl-cyclopentène ($E_{TC} = 12 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Les valeurs en gras correspondent aux voies d'amorçage unimoléculaire les plus importantes dans les conditions de notre étude.

| Amorçage unimoléculaire (Figure 4-2 et Figure 4-3) | Tension de cycle du biradical (kcal.mol^{-1}) | Différence de tension de cycle ΔE_{TC} (kcal.mol^{-1}) | Energie d'activation E_1 (kcal.mol^{-1}) |
|--|--|---|---|
| Réaction d'amorçage du tricyclodécane (Figure 4-2) | | | |
| 1 | 12^a | 10 | 77 |
| 2 | 6 ^b | 16 | 71 |
| 3 | 12 ^a | 10 | 77 |
| 4 | 12 ^a | 10 | 77 |
| 5 | 16 ^c | 6 | 81 |
| 6 | 16 ^c | 6 | 81 |
| 7 | 16 ^c | 6 | 81 |
| Réaction d'amorçage du 3-cyclopentyl-cyclopentène (Figure 4-3) | | | |
| (1) ^d | - | - | 71,2 ^f |
| 2 | 6^e | 6 | 65,2^f |
| 3 | 6 ^e | 6 | 65,2 ^f |
| 4 | 6 ^e | 6 | 81 |
| 5 | 6 ^e | 6 | 81 |
| 6 | 6 ^e | 6 | 81 |

^a Tension de cycle égale à deux fois celle du cyclopentane [Benson (1976)].

^b Tension de cycle égale à la somme de celle du cyclopentane et de celle du cyclohexane [Benson, 1976].

^c Tension de cycle égale à celle du norbornane [Benson (1976)].

^d Formation de deux radicaux (la liaison coupée est hors cycle).

^e Tension de cycle égale à la somme de celle du cyclopentane et de celle du cyclopentène [Benson (1976)].

^f Energie d'activation pour une coupure de liaison Csp^3-Csp^3 en position β d'une double liaison Csp^2-Csp^2 prise égale à celle de la réaction de décomposition du 1-pentène en radical allylique et en radical éthyle [Tsang (1978b)].

III.2.2. Réactions de β -scissions des radicaux et des biradicaux

Dans le cas des espèces radicalaires linéaires et ramifiées, les paramètres cinétiques des constantes de vitesse des réactions de β -scission sont ceux utilisés par le logiciel Exgas (Tableau 4-9). D'après la littérature, les valeurs proposées dans Exgas ne peuvent pas être généralisées à l'ensemble des espèces cycliques. L'énergie d'activation de la constante de vitesse de la réaction de β -scission du radical cyclohexyle ($29,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [*Handford-Styring et Walker (1995)*]) est compatible avec celle communément admise dans le cas des espèces linéaires et ramifiées ($28,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Par contre, pour le radical cyclopentyle, l'énergie d'activation ($34,4 \text{ kcal.mol}^{-1}$ [*Handford-Styring et Walker (1995)*]) s'écarte sensiblement de la valeur de $28,7 \text{ kcal.mol}^{-1}$.

Les énergies d'activation de réactions modèles conduisant à la rupture par β -scission de cycles à 5 et 6 atomes de carbone et substitués par des groupes alkyles ont été estimées par des méthodes de calcul *ab initio* [*Sirjean et al. (2006)*] (Tableau 4-10 et Tableau 4-11). On peut observer que les énergies d'activation des réactions de β -scission obtenues par ces méthodes de calcul varient sensiblement selon la position relative du point radicalaire par rapport au groupe méthyle.

Dans le cas des radicaux possédant un groupe cyclique à cinq atomes de carbone (Tableau 4-10), lorsque le point radicalaire est porté par un atome de carbone du cycle, l'énergie d'activation dépend de la position du point radicalaire et de la liaison C-C coupée (elle est comprise entre $33,7$ et $37,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$). On observe également que l'énergie d'activation de la réaction de β -scission du radical méthylène-cyclopentane (réaction modèle n°2 du Tableau 4-10), égale à $24,1 \text{ kcal.mol}^{-1}$, est sensiblement différente des énergies d'activation des réactions de β -scission des radicaux méthyl-cyclopentyles.

Des observations similaires ont été réalisées avec les radicaux méthyl-cyclohexyles et méthylène-cyclohexanes (Tableau 4-11).

Les énergies d'activation des réactions modèles présentées dans le Tableau 4-10 et dans le Tableau 4-11 ont été utilisées dans le mécanisme par l'intermédiaire de corrélations structure-réactivité. Les premières réactions de propagation du radical 6 de la Figure 4-6 sont données comme exemple (Tableau 4-12).

Tableau 4-9 : Paramètres cinétiques des réactions de β -scission. Les constantes de vitesse sont de la forme $k=A \times \exp(-E_a/RT)$. Unités : cm^3 , mol, s, cal.

| Produits | A | E | Source |
|--|----------------------|-------|----------------------------------|
| ✓ Liaisons $\text{Csp}^3\text{-Csp}^3$ (radical non cyclique) | | | |
| Radical alkyle ou alkényle | | | |
| CH_3 + alcène | $2,0 \times 10^{13}$ | 31000 | <i>Glaude (1999)</i> |
| Rp + alcène | $2,0 \times 10^{13}$ | 28700 | <i>Glaude (1999)</i> |
| Rs + alcène | $2,0 \times 10^{13}$ | 27700 | <i>Glaude (1999)</i> |
| Rt + alcène | $2,0 \times 10^{13}$ | 26700 | <i>Glaude (1999)</i> |
| Y. + alcène | $3,3 \times 10^{13}$ | 22500 | <i>Gierczak et al. (1988)</i> |
| Radical allylique | | | |
| CH_3 + 1,3-diène | $1,3 \times 10^{13}$ | 38200 | <i>Perrin et al. (1988)</i> |
| Rp + 1,3-diène | $1,3 \times 10^{13}$ | 35900 | <i>Perrin et al. (1988)</i> |
| Rs + 1,3-diène | $1,3 \times 10^{13}$ | 34900 | <i>Perrin et al. (1988)</i> |
| Rt + 1,3-diène | $1,3 \times 10^{13}$ | 33900 | <i>Perrin et al. (1988)</i> |
| Radical vinylique | | | |
| CH_3 + diène | $2,0 \times 10^{13}$ | 32500 | <i>Tsang (1991)</i> |
| Rp + diène | $2,0 \times 10^{13}$ | 31000 | <i>Tsang (1991)</i> |
| Rs + diène | $2,0 \times 10^{13}$ | 30000 | <i>Tsang (1991)</i> |
| Rt + diène | $2,0 \times 10^{13}$ | 29000 | <i>Tsang (1991)</i> |
| ✓ Liaisons $\text{Csp}^3\text{-Csp}^2$ (radical non cyclique) | | | |
| Radical alkényle | | | |
| Vs + alcène | $2,0 \times 10^{13}$ | 35500 | <i>Weissman et Benson (1984)</i> |
| Vt + alcène | $2,0 \times 10^{13}$ | 34500 | <i>Weissman et Benson (1984)</i> |
| Radical allylique | | | |
| R + diène | $2,0 \times 10^{13}$ | 50000 | <i>Tsang (1973)</i> |
| Radical vinylique | | | |
| CH_3 + alcyne | $2,0 \times 10^{13}$ | 31500 | <i>Baulch et al. (1992)</i> |
| Rp + alcyne | $2,0 \times 10^{13}$ | 33000 | <i>Kerr et Parsonage (1972)</i> |
| Rs + alcyne | $2,0 \times 10^{13}$ | 31000 | <i>Kerr et Parsonage (1972)</i> |
| Rt + alcyne | $2,0 \times 10^{13}$ | 30000 | <i>Kerr et Parsonage (1972)</i> |
| ✓ Liaisons entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène allylique | | | |
| Radical alkyle, alkényle ou cycloalkyle | | | |
| Hp + alcène ou diène | $1,0 \times 10^{13}$ | 39000 | <i>Glaude (1999)</i> |
| Hs + alcène ou diène | $1,5 \times 10^{13}$ | 38000 | <i>Glaude (1999)</i> |
| Ht + alcène ou diène | $1,5 \times 10^{13}$ | 37500 | <i>Glaude (1999)</i> |
| Radical allylique | | | |
| Hp + diène | $1,0 \times 10^{13}$ | 51500 | <i>Tsang (1991)</i> |
| Hs + diène | $1,5 \times 10^{13}$ | 50500 | <i>Tsang (1991)</i> |
| Ht + diène | $1,5 \times 10^{13}$ | 46000 | <i>Tsang (1992)</i> |
| ✓ Liaisons entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène allylique | | | |
| Radical alkényle | | | |
| Hs + diène | $1,6 \times 10^{13}$ | 34800 | <i>Weissman et Benson (1984)</i> |
| Ht + diène | $1,6 \times 10^{13}$ | 34300 | <i>Weissman et Benson (1984)</i> |
| Radical vinylique | | | |
| Hp + diène | $1,0 \times 10^{13}$ | 40000 | <i>Tsang (1991)</i> |
| Hs + diène | $1,5 \times 10^{13}$ | 38000 | <i>Tsang (1991)</i> |
| Ht + diène | $1,5 \times 10^{13}$ | 35000 | <i>Tsang and Walker (1992)</i> |
| ✓ Liaisons entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène vinylique | | | |
| Radical allylique | | | |
| Ht + diène | $1,4 \times 10^{13}$ | 60000 | <i>Tsang (1992)</i> |
| Radical vinylique | | | |
| Hs + alcyne | $4,0 \times 10^{12}$ | 38000 | <i>Dean (1985)</i> |
| Ht + alcyne | $4,0 \times 10^{12}$ | 36500 | <i>Dean (1985)</i> |

Tableau 4-10 : Réactions modèles de rupture par β -scission de cycle à 5 atomes de carbone. Les énergies d'activation ont été estimées par des calculs de mécanique quantique [Sirjean *et al.* (2006)].

| | Réactions modèles | Energie d'activation (kcal.mol ⁻¹) |
|----|-------------------|--|
| 1 | | 33,5 34,4 [Tsang (1978a)] |
| 2 | | 24,1 |
| 3 | | 37,8 |
| 4 | | 35,9 |
| 5 | | 33,7 |
| 6 | | 31,4 ^a |
| 7 | | 30,4 ^a |
| 8 | | 37,5 |
| 9 | | 34,8 |
| 10 | | 37,7 |
| 11 | | 34,3 |
| 12 | | 26,3 27,7 [Warth <i>et al.</i> (1998)] |

^a Valeur déduite par corrélation structure-réactivité à partir de la réaction 5.

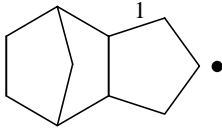
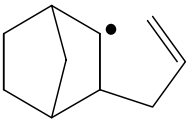
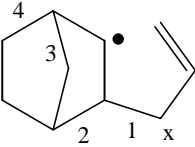
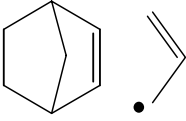
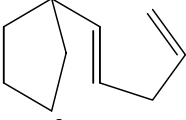
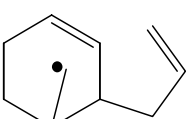
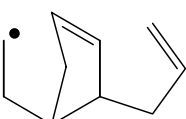
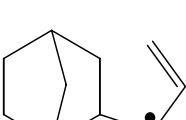
Tableau 4-11 : Réactions modèles de rupture par β -scission de cycle à 6 atomes de carbone. Les énergies d'activation ont été estimées par des calculs de mécanique quantique [Sirjean et al. (2006)].

| | Réactions modèles | Energie d'activation (kcal.mol ⁻¹) |
|----|-------------------|--|
| 1 | | 31,0 29,3 ^a |
| 2 | | 19,2 |
| 3 | | 35,3 |
| 4 | | 33,4 |
| 5 | | 31,2 |
| 6 | | 28,9 ^b |
| 7 | | 27,9 ^b |
| 8 | | 35,0 |
| 9 | | 32,3 |
| 10 | | 35,2 |

^a Valeur déduite de l'énergie d'activation de la réaction inverse [Handford-Styring et Walker (1995)].

^b Valeur déduite par corrélation structure-réactivité à partir de la réaction 5.

Tableau 4-12 : Paramètres cinétiques des réactions de propagation (décompositions par β -scission et isomérisation) du radical 6 de la Figure 4-6. Les énergies d'activation sont données en kcal.mol⁻¹ et les facteurs pré-exponentiels en s⁻¹.

| Produit | Réaction | A | b | Ea |
|---|---|-----------------------------------|---|--------------------|
| Radical directement obtenu par métathèses sur le tricyclodécane (Figure 4-5) | | | | |
|  | | | | |
|  | β -scission par rupture de la liaison 1 | $4,0 \times 10^{13}$ ^a | 0 | 34,80 ^b |
| Radical obtenu par β -scission du radical précédent | | | | |
|  | | | | |
|  | β -scission par rupture de la liaison 1 | $3,3 \times 10^{13}$ | 0 | 25,20 ^c |
|  | β -scission par rupture de la liaison 2 | $2,0 \times 10^{13}$ | 0 | 35,90 ^d |
|  | β -scission par rupture de la liaison 3 | $2,0 \times 10^{13}$ | 0 | 35,90 ^d |
|  | β -scission par rupture de la liaison 4 | $2,0 \times 10^{13}$ | 0 | 35,90 ^d |
|  | Isomérisation par transfert de l'atome d'hydrogène x par l'intermédiaire d'une espèce de transition cyclique à 4 atomes | $3,3 \times 10^9$ | 1 | 32,50 ^e |

^a Deux liaisons identiques peuvent être rompues.

^b Énergie d'activation considérée égale à celle de la réaction modèle 9 du Tableau 4-10.

^c Énergie d'activation considérée égale à celle de la réaction modèle 6 du Tableau 4-10. 6,2 kcal.mol⁻¹ ont été soustraits pour prendre en compte la formation du radical allylique.

^d Énergie d'activation considérée égale à celle de la réaction modèle 4 du Tableau 4-10.

^e La présence de cycles latéraux a été négligée.

Pour les espèces biradicalaires, les paramètres cinétiques utilisés sont les mêmes que ceux utilisés dans le cas des espèces radicalaires sauf dans le cas particulier où la liaison Cps^3-Csp^3 coupée se trouve en position β de deux points radicalaires (Figure 4-12). Dans le premier cas (a), la réaction conduit à la formation de deux alcènes. L'énergie d'activation de la réaction a été estimée par des méthodes de calcul *ab initio* à partir de la réaction de β -scission du biradical tétra-méthylène en deux molécules d'éthylène : $E_a = 2,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Dans le second cas (b), la réaction conduit à la formation de deux radicaux dont un est le radical allyle. L'énergie d'activation de cette réaction a été estimée à partir de l'enthalpie de réaction de la réaction modèle de la Figure 4-12c et d'une corrélation d'Evans-Polanyi : $E_a = 22,5 \text{ kcal.mol}^{-1}$. La corrélation d'Evans-Polanyi a été établie à partir de 12 réactions de décomposition de β -scission (Tableau 4-13 et Figure 4-13) impliquant des espèces radicalaires non cycliques.

Une énergie d'activation de $2,8 \text{ kcal.mol}^{-1}$ a également été utilisée pour les réactions des biradicaux cycliques dont les deux points radicalaires se trouvent en position 1,4 (biradical 1,4-cyclohexadiyle par exemple) excepté dans le cas particulier du biradical 1,3-cyclopentadiyle pour lequel l'énergie d'activation est plus forte (22 kcal.mol^{-1}) à cause de l'inhibition stérique lors de la formation des liaisons π [Benson (1976)].

Tableau 4-13 : Réactions utilisées pour l'établissement de la corrélation d'Evans-Polanyi.

| Numéro sur le graphe de la Figure 4-13 | Type de réaction | Réactions considérées |
|--|--|--|
| 1 | Rallylique $\Rightarrow CH_3 + 1,3$ -diène | radical pent-1-en-3-yle = radical méthyle + buta-1,3-diène radical 4-méthyl-pent-1-en-3-yle = radical méthyle + penta-1,3-diène |
| 2 | Rallylique $\Rightarrow R_p + 1,3$ -diène | radical hexa-1-en-3-yle = radical éthyle + buta-1,3-diène |
| 3 | Rallylique $\Rightarrow R_s + 1,3$ -diène | radical 5-méthyl-hexa-1-en-3-yle = radical n-propyle + buta-1,3-diène |
| 4 | Rallylique $\Rightarrow R_t + 1,3$ -diène | radical 5,5-diméthyl-hexa-1-en-3-yle = radical ter-butyle + buta-1,3-diène |
| 5 | Rvinylique $\Rightarrow CH_3 + 1,2$ -diène | radical but-1-en-2-yle = radical méthyle + allène radical n-propyle = radical méthyle + éthylène |
| 6 | Ralkényle $\Rightarrow CH_3 + Y$ | radical but-2-yle = radical méthyle + propène radical 2-méthyl-but-2-yle = radical méthyle + 2-méthyl-propène |
| 7 | Rvinylique $\Rightarrow R_p + 1,2$ -diène | radical pent-1-en-2-yle = radical éthyle + allène |
| 8 | Rvinylique $\Rightarrow R_s + 1,2$ -diène | radical 4-méthyl-pent-1-en-2-yle = radical iso-propyle + allène |
| 9 | Ralkényle $\Rightarrow R_p + Y$ | radical but-1-yle = radical éthyle + éthylène |
| 10 | Ralkényle $\Rightarrow R_s + Y$ | radical 3-méthyl-but-1-yle = radical iso-propyle + éthylène |
| 11 | Ralkényle $\Rightarrow R_t + Y$ | radical 3,3-diméthyl-but-1-yle = radical 2-méthyl-prop-2-yle + éthylène radical 4,4-diméthyl-pent-2-yle = radical 2-méthyl-prop-2-yle + propène |
| 12 | Ralkényle $\Rightarrow Y + Y$ | radical pent-1-en-5-yle = radical allyle + éthylène radical hex-1-en-5-yle = radical allyle + propène |

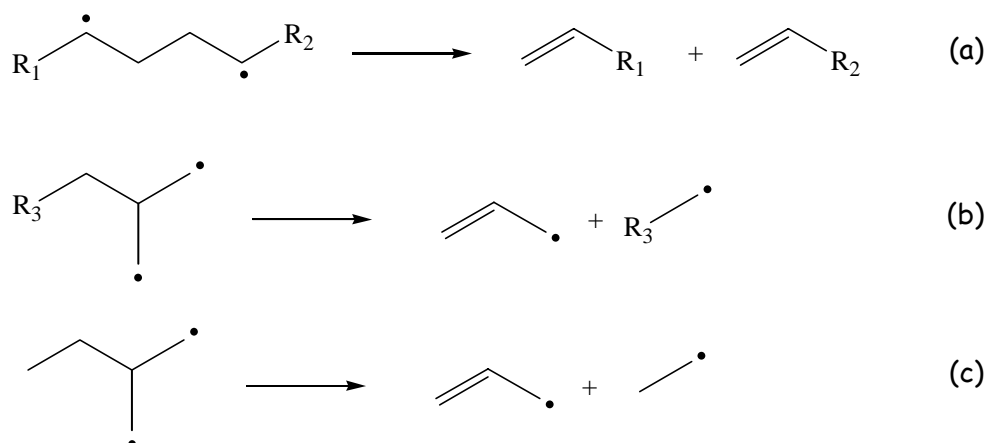


Figure 4-12 : (a) et (b) cas particuliers de β -scission impliquant des biradicaux, (c) réaction modèle.

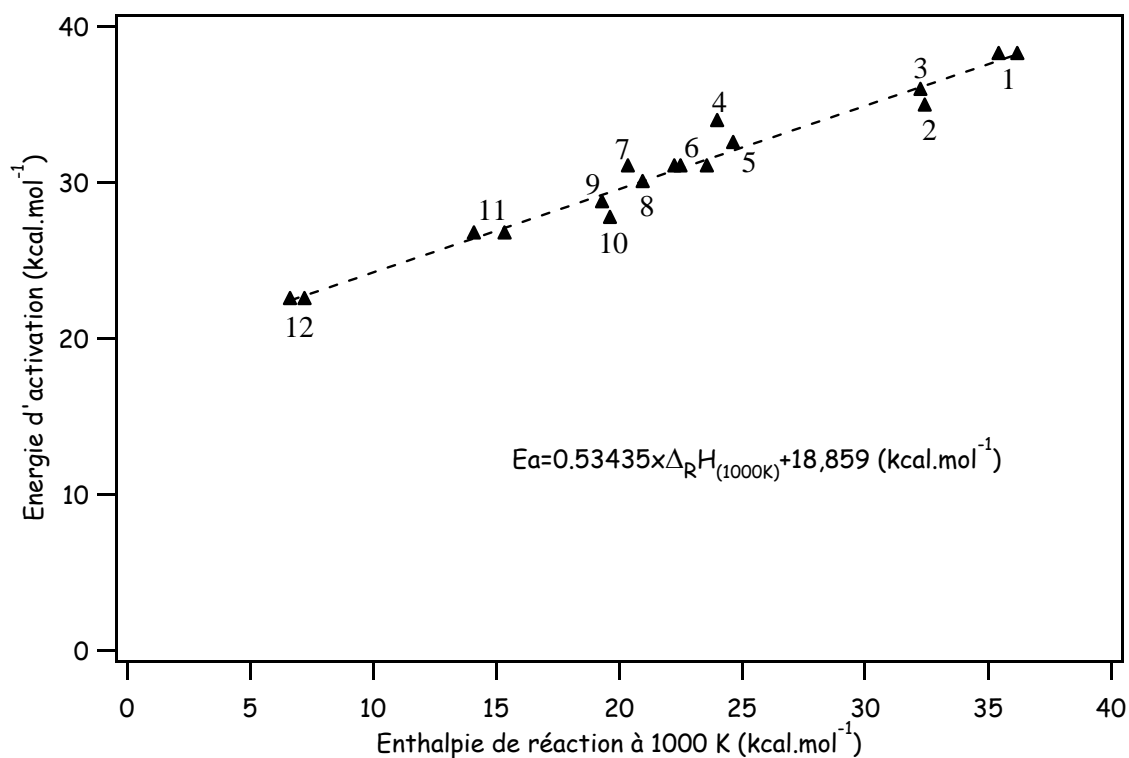


Figure 4-13 : Corrélation d'Evans-Polanyi établie pour des réactions de β -scission de radicaux acycliques.

III.2.3. Réactions de métathèses

Les paramètres cinétiques des réactions de métathèse utilisés pour la construction du modèle cinétique de la décomposition thermique du tricyclodécane sont ceux utilisés par le logiciel Exgas.

Il convient de différencier les réactions de métathèse impliquant les atomes d'hydrogènes alkyliques et alkényles (Tableau 4-14) et les réactions de métathèse impliquant les atomes d'hydrogènes allyliques (Tableau 4-15).

Tableau 4-14 : Paramètres cinétiques des réactions de métathèse impliquant les atomes d'hydrogène alkyliques et alkényles [Warth et al (1998)].

| | H primaire | | | H secondaire | | | H tertiaire | | |
|--------------------|----------------------|-----|----------------|----------------------|-----|----------------|----------------------|-----|----------------|
| | A | n | E _a | A | n | E _a | A | n | E _a |
| radical hydrogène | 9,5×10 ⁶ | 2 | 7700 | 4,5×10 ⁶ | 2 | 5000 | 4,2×10 ⁶ | 2 | 2400 |
| radical méthyle | 1,1×10 ⁻¹ | 4 | 8200 | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 9600 | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 7900 |
| radical éthyle | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 13500 | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 11000 | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 9200 |
| radical primaire | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 13500 | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 11200 | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 9000 |
| radical secondaire | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 14500 | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 12200 | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 9000 |
| radical tertiaire | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 15000 | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 12700 | 1,0×10 ¹¹ | 0 | 10000 |
| radical allylique | 39,8 | 3,3 | 19840 | 39,8 | 3,3 | 18170 | 39,8 | 3,3 | 17170 |

Les constantes de vitesses sont de la forme $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$. (unités : cm³, mol, s, cal).

Tableau 4-15 : Paramètres cinétiques des réactions de métathèse impliquant les atomes d'hydrogène allyliques [Heyberger (2002)].

| | H primaire | | | H secondaire | | | H tertiaire | | |
|-------------------|---------------------|-----|----------------|----------------------|-----|----------------|----------------------|-----|----------------|
| | A | n | E _a | A | n | E _a | A | n | E _a |
| radical hydrogène | 5,8×10 ⁴ | 2,5 | 2510 | 2,7×10 ⁴ | 2,5 | -1900 | 2,5×10 ⁴ | 2,5 | -2790 |
| radical méthyle | 0,74 | 3,5 | 5670 | 5,0×10 ¹⁰ | 0 | 7300 | 5,0×10 ¹⁰ | 0 | 5600 |
| radical éthyle | 0,74 | 3,5 | 6640 | 2,2 | 3,5 | 4140 | 2,2 | 3,5 | 2340 |
| radical allylique | 39,8 | 3,3 | 19840 | 39,8 | 3,3 | 18170 | 39,8 | 3,3 | 17170 |

Les constantes de vitesses sont de la forme $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$. (unités : cm³, mol, s, cal).

III.2.4. Réactions de dismutation interne des biradicaux

Le facteur pré-exponentiel des réactions de dismutation interne est estimé à partir de la relation proposée par O'Neal {4-10} [Brocard et al. (1983)]:

$$A = e^1 \frac{k_b T}{h} \times rpd \times \exp\left[\frac{3,5 \times \Delta n^\ddagger}{R}\right] \quad \{4-10\}$$

avec k_b la constante de Boltzman ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$), h la constante de Planck ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$), T la température (K), rpd (« reaction path degeneracy ») le nombre d'atomes d'hydrogènes transférables, Δn^\ddagger la variation du nombre de rotations internes entre le réactif et le complexe activé et R la constante des gaz parfaits ($1,987 \text{ cal.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Le facteur 3,5 représente la contribution d'entropie moyenne à l'entropie d'activation ($\Delta S^\ddagger = 3,5 \times \Delta n^\ddagger / R$) pour une rotation interne ajoutée ou supprimée.

L'énergie d'activation des réactions de dismutation interne des biradicaux est estimée à partir de réactions modèles (Tableau 4-16) dont les données proviennent de la littérature ou de calculs réalisés avec des méthodes *ab initio* [Sirjean et al. (2006)].

Tableau 4-16 : Energie d'activation de réactions d'isomérisation des biradicaux.

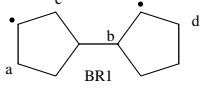
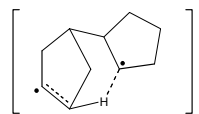
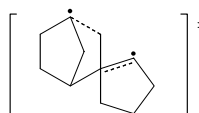
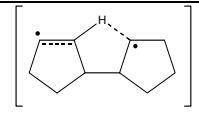
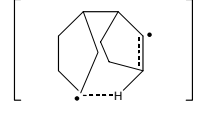
| Nombre d'atomes de carbone du cycle dans l'état de transition | Réaction modèle | Energie d'activation (cal.mol ⁻¹) | Source |
|---|-----------------|---|-----------------------|
| 6 | | 3850 | Sirjean et al. (2006) |
| 5 | | 7750 | |
| 4 | | 16300 | |
| 3 | | 9500 | Benson (1961) |

L'état de transition obtenu au cours de certaines réactions d'isomérisation possède une structure cyclique ou polycyclique. Pour tenir compte de la tension de cycle de l'état de transition, une correction est réalisée sur l'énergie d'activation de la réaction considérée : par exemple, si le transfert de l'atome d'hydrogène a lieu par l'intermédiaire d'une structure cyclique à n atomes (dont le cycloalcane correspondant à une tension de cycle $E_{\text{TC}(C_n)}$) imbriquée dans une structure bicyclique $[x.y.z]$ dont le bicycloalcane correspondant a une tension de cycle $E_{\text{TC}([x.y.z])}$, l'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation est considérée égale à {4-11}:

$$E_a = E_{a(\text{iso } n \text{ centres})} - E_{\text{TC}(C_n)} + E_{\text{TC}([x.y.z])} \quad \{4-11\}$$

La structure des états de transition supposés au cours des réactions d'isomérisation du biradical BR1 et le détail des calculs de l'énergie d'activation de ces réactions sont donnés dans le Tableau 4-17.

Tableau 4-17 : Structure des états de transition lors des réactions d'isomérisation du biradical BR1 et estimation de l'énergie d'activation de ces réactions (cal.mol⁻¹).

| | | Ea modèle | TC cycle | TC bicycle | Ea finale |
|---|--|--|-------------|--------------------|--------------|
|  | | | | | |
| Structure supposée de l'état de transition | | | | | |
| (a) BR1 |  | 3850 | 0 | 40000 | 43850 |
| | | Cycle à 6 membres imbriquée dans une structure «bicyclo[3.2.1]nonane» ^a | | | |
| (b) BR1 |  | 7750 | 6000 | 16000 | 17750 |
| | | Cycle à 5 membres imbriquée dans une structure «bicyclo[2.2.1]octane» ^a | | | |
| (c) BR1 |  | 7750 | - | - | 7750 |
| | | Cycle à 5 membres ^a | | | |
| (d) BR1 |  | 7750 | 6000 | 26000 ^c | 27750 |
| | | Cycle à 7 membres ^b imbriquée dans une structure «tricyclo[5.2.1.1 ^{2,5}]octane» | | | |

^a L'influence éventuelle des cycles latéraux (possédant un ou deux atomes de carbone en commun avec la structure principale de l'état de transition) a été négligée [Benson (1976)].

^b L'énergie d'activation de la réaction d'isomérisation par l'intermédiaire d'un état de transition à 7 membres a été supposée égale à celle de la réaction d'isomérisation par l'intermédiaire d'un état de transition à 5 membres comme c'est le cas pour les isomérisations des radicaux libres.

^c La tension de cycle du tricyclo[5.2.1.1^{2,5}]octane n'est pas connue et a été estimée à partir de celle du bicyclo[4.2.1]nonène.

III.2.5. Réactions d'isomérisation des radicaux libres

Le facteur pré-exponentiel des réactions d'isomérisation des radicaux libres est également estimé à partir de la relation proposée par O'Neal [Brocard et al. (1983)]. L'énergie d'activation de ce type de réaction est le résultat de deux contributions. La première contribution correspond à l'énergie d'activation de l'arrachage de l'atome d'hydrogène (Tableau 4-18) et la deuxième contribution est relative à la tension de cycle de l'état de transition obtenu au cours de la réaction (Tableau 4-19). Si l'état de transition au cours de la réaction d'isomérisation possède une structure bicyclique, la tension du bicycloalcane correspondant est ajoutée à l'énergie de l'arrachage de l'atome d'hydrogène.

Tableau 4-18 : Energie d'activation d'arrachage d'un atome d'hydrogène (cal.mol⁻¹) [Heyberger (2002)].

| | H alkylique | | | H allylique | | |
|-------------|-------------|-------|-------|-------------|-------|-------|
| | Hp | Hs | Ht | Hp | Hs | Ht |
| R alkylique | 13500 | 11000 | 9000 | 8000 | 6500 | 5500 |
| R allylique | 23500 | 21000 | 19000 | 18000 | 15500 | 13500 |

Tableau 4-19 : Tension de cycle pour un état de transition cyclique (cal.mol⁻¹) [Heyberger (2002)].

| Taille du cycle | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|-----------------|-------|-------|------|------|------|------|
| Cycle saturé | 27600 | 26000 | 6300 | 1000 | 6400 | 9900 |
| Cycle insaturé | 53700 | 29800 | 5900 | 1400 | 5400 | |

III.2.6. Réactions d'addition

Les paramètres cinétiques des réactions d'addition de radicaux sur les doubles liaisons Csp²-Csp² proviennent de travaux réalisés par Tsang [Tsang (1973 & 1991)], [Tsang et Walker (1992)] (Tableau 4-20). Les réactions d'additions des radicaux C₂H₅, iC₃H₇ et tC₄H₉ sur les doubles liaisons Csp²-Csp² sont également utilisées comme réactions modèles pour les réactions d'addition des radicaux primaires, secondaires et tertiaires dans le cas général.

Tableau 4-20 : Paramètres cinétiques des réactions d'addition.

| radical | C secondaire | | | C tertiaire | | | C quaternaire | | |
|-------------------------------------|-----------------------|---|------|-----------------------|---|------|-----------------------|------|------|
| | A | n | E | A | n | E | A | n | E |
| H | 1,32×10 ¹³ | 0 | 1560 | 1,32×10 ¹³ | 0 | 3260 | 1,20×10 ¹¹ | 0,69 | 3000 |
| CH ₃ | 1,69×10 ¹¹ | 0 | 7400 | 9,64×10 ¹⁰ | 0 | 8000 | 1,58×10 ¹¹ | 0 | 4970 |
| C ₂ H ₅ (Rp) | 1,00×10 ¹¹ | 0 | 7250 | | | | | | |
| iC ₃ H ₇ (Rs) | 1,30×10 ¹⁰ | 0 | 8700 | | | | | | |
| tC ₄ H ₉ (Rt) | 3,10×10 ⁰⁹ | 0 | 5890 | | | | | | |

Les constantes de vitesses sont de la forme $k = A T^n \exp(-E_a/RT)$. (unités : cm³, mol, s, cal).

III.2.7. Réactions moléculaires

Les réactions moléculaires (mécanisme concerté en une seule étape) prises en compte dans le modèle sont de plusieurs types : les réactions de décomposition par rétroène (et les réactions d'addition ène), les réactions de décomposition par rétro-Diels-Alder (et les réactions d'addition

de Diels-Alder) et les réactions d'élimination. Ces réactions sont peu nombreuses et leur paramètres cinétiques sont tirés de la littérature où déduits de réactions modèles (Tableau 4-21).

Tableau 4-21 : Exemples de réactions moléculaires présentes dans le mécanisme (unités : cm^3 , mol, s, kcal).

| Réaction | type | lg A | Ea | source |
|--|-------------------|------|--------|--------------------------------|
| 1-pentène → propène + éthylène | rétroène | 12,5 | 57,43 | <i>Tsang (1978a)</i> |
| 1-hexène → 2 propène | rétroène | 12,6 | 57,43 | <i>Tsang (1978b)</i> |
| éthylène + (E) but-2-ène → 3-méthyl-pent-1-ène | ène | 10,6 | 37,00 | <i>Richard et al. (1978)</i> |
| éthylène + (Z) but-2-ène → 3-méthyl-pent-1-ène | ène | 10,0 | 36,50 | <i>Richard et al. (1978)</i> |
| cyclopentène → cyclopentadiène + hydrogène | élimination | 13,0 | 58,821 | <i>Rickborn et al. (1986)</i> |
| cyclohexa-1,3-diène → benzène + hydrogène | élimination | 13,7 | 61,603 | <i>Orchard et Trush (1974)</i> |
| cyclohexa-1,4-diène → benzène + hydrogène | élimination | 12,4 | 43,719 | <i>Benson (1967)</i> |
| cyclohexène → cyclohexa-1,3-diène + hydrogène | élimination | 16,3 | 71,142 | <i>Smith et Gordon (1961)</i> |
| éthyl-benzène → styrène + hydrogène | élimination | 12,7 | 63,988 | <i>Clark et Price (1970)</i> |
| cyclohexène → buta-1,3-diène + éthylène | rétro-Diels-Alder | 15,6 | 65,777 | <i>Kiefer et Shah (1987)</i> |
| norbornène → cyclopentadiène + éthylène | rétro-Diels-Alder | 15,0 | 46,302 | <i>Kiefer et al. (1993)</i> |
| cyclopentadiène + acétylène → norbornadiène | Diels-Alder | 10,5 | 24,24 | <i>Walsh et Wells (1975)</i> |

Chapitre 5

**Validation et analyse cinétique du mécanisme
de la pyrolyse du tricyclodécane**

Dans ce chapitre sont présentés les résultats de la confrontation du mécanisme de la pyrolyse du tricyclodécane (2789 réactions/929 espèces) avec nos résultats expérimentaux mais aussi avec les résultats expérimentaux disponibles dans la littérature. Les simulations ont été principalement réalisées avec le logiciel « PSR » (perfect stirred reactor) de Chemkin II dont le fonctionnement est expliqué en Annexe 5-1. Le logiciel « piston » (cascade de réacteurs parfaitement agités) a également été utilisé au cours de cette étude pour la confrontation du modèle avec les résultats provenant de la littérature. L'analyse cinétique du mécanisme sera ensuite présentée. Cette analyse permettra de mettre en évidence les voies réactionnelles les plus importantes et les réactions les plus sensibles. Elle permettra également de souligner l'importance des réactions d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane.

I. Validations du mécanisme

Le mécanisme de la pyrolyse du tricyclodécane a été confronté à nos résultats obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux, mais aussi aux résultats expérimentaux de Kunzru et Nageswara Rao (2006) qui ont été obtenus dans des conditions assez éloignées des nôtres (réacteur annulaire, sans dilution).

I.1. Comparaison du modèle avec les résultats expérimentaux

Dans une première partie une comparaison entre modèle et expérience à faible avancement (conversions inférieures à 20%) est présentée. Cette première comparaison a permis de valider le modèle dans des conditions où les réactions n-aires jouent peu. Dans une deuxième partie, modèle et expérience ont été confrontés pour des conversions plus importantes (approchant la conversion totale). Dans une troisième partie nous abordons la prise en compte de l'effet de la concentration du tricyclodécane en entrée du réacteur sur la conversion.

I.1.1. Comparaison à faible avancement

Pour les expériences réalisées à faible avancement (températures entre 873 et 933K, temps de passage entre 0,5 et 5 s, fraction molaire d'hydrocarbure en entrée du réacteur égale à 0,04,

conversions inférieures à 20%), l'accord entre les résultats expérimentaux et les fractions molaires obtenues à partir du modèle est satisfaisant pour des produits tels que l'éthylène, le cyclopentadiène, le cyclopentène, le 1,5-hexadiène, le toluène et le 3-cyclopentyl-cyclopentène (Figure 5-1 et Figure 5-2) et pour le réactif (Figure 5-3).

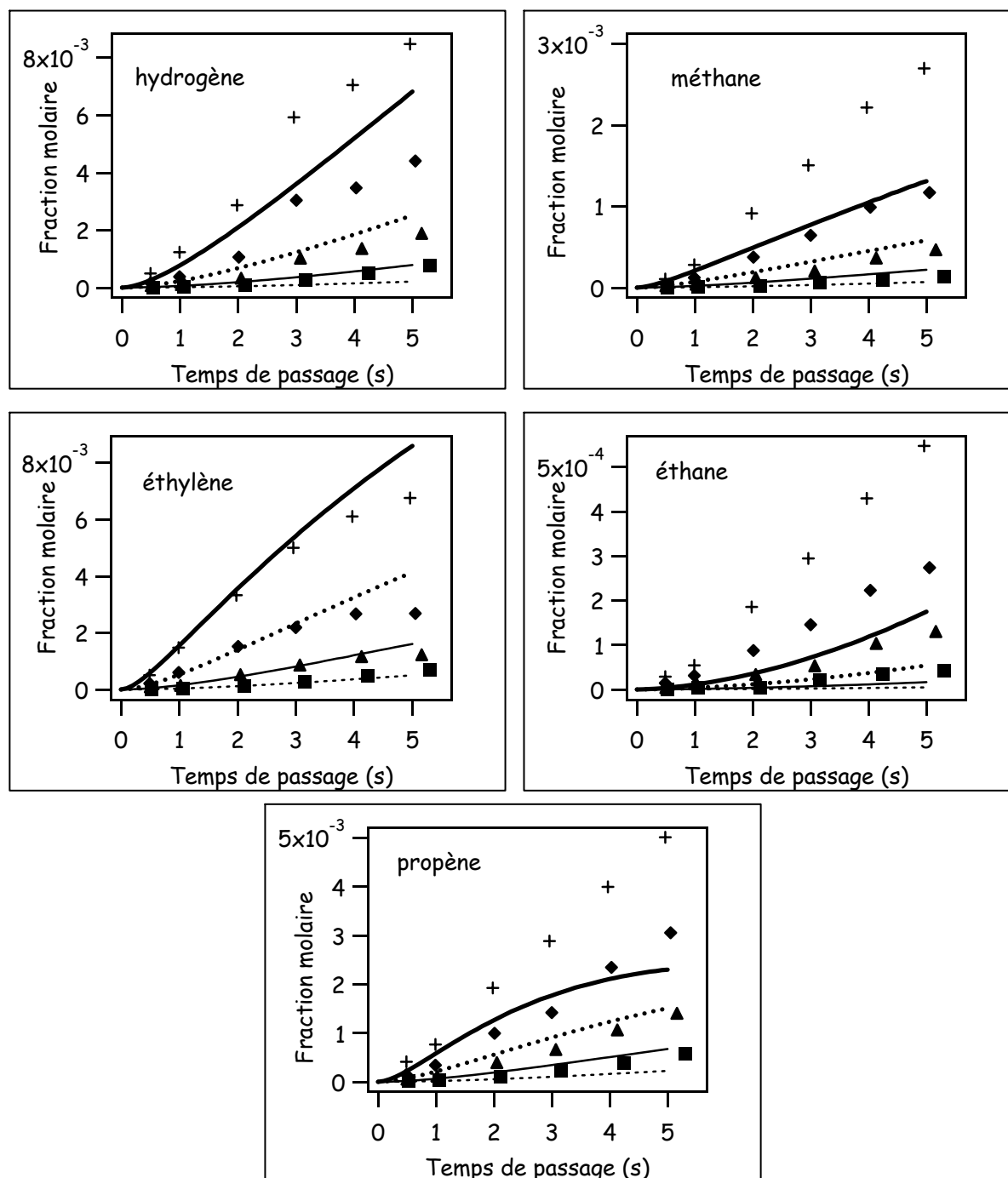


Figure 5-1 : Fractions molaires des produits légers en fonction du temps de passage, $x_{HC}^e=0,04$ (■ 873 K, ▲ 893 K, ◆ 913 K, + 933 K).

Les fractions molaires simulées de benzène et des petites espèces telles que l'hydrogène, le méthane, l'éthane et le propène sont sous estimées pour les temps de passage les plus importants (un facteur 3 pour l'éthane, un facteur 2 pour le méthane et le propène, un facteur 1,5 pour le benzène et l'hydrogène). Néanmoins, d'un point de vue qualitatif, on constate que pour la plupart des produits de la réaction les profils expérimentaux sont correctement reproduits par le modèle.

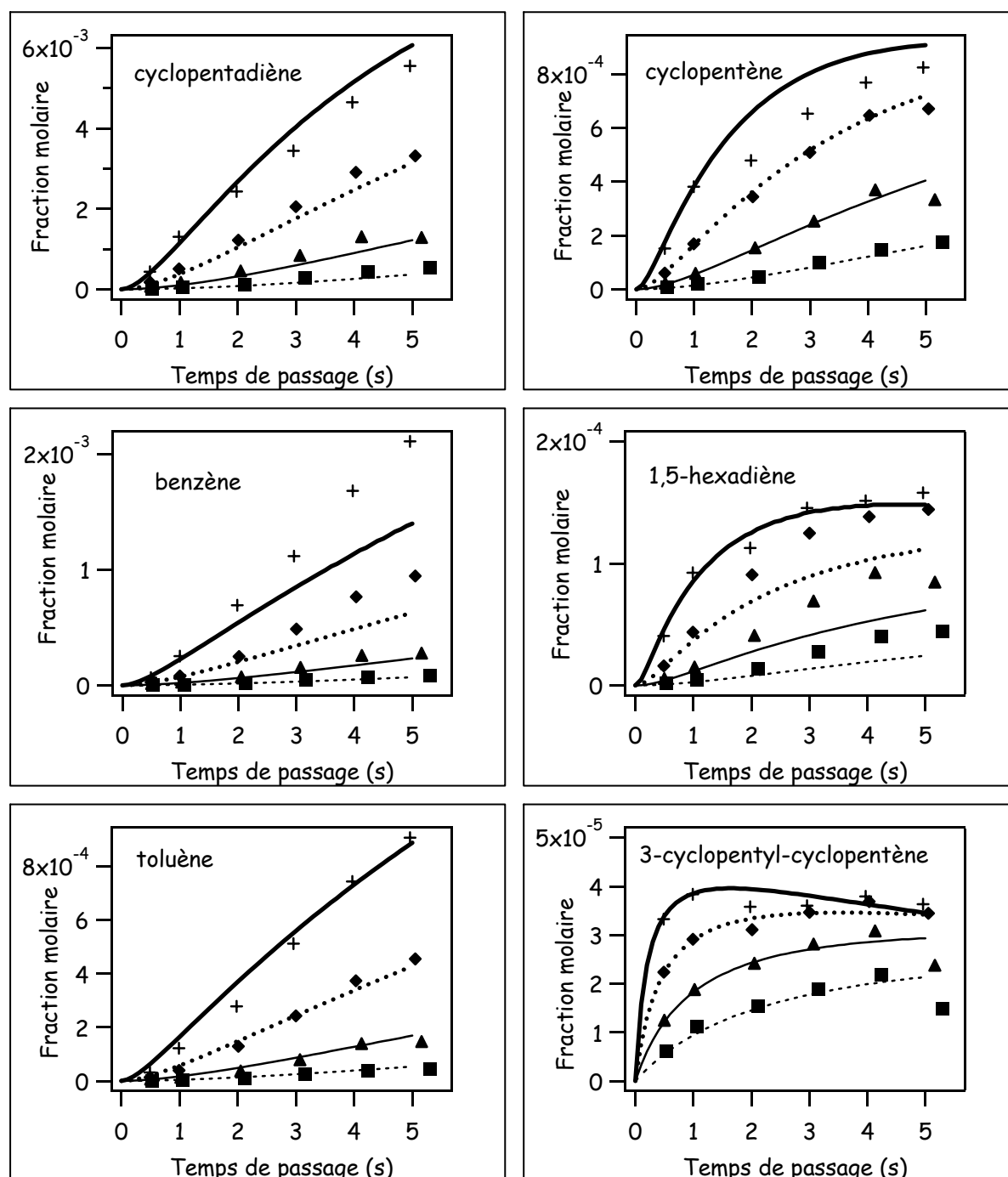


Figure 5-2 : Fractions molaires des produits plus lourds en fonction du temps de passage, $x_{HC}^e=0,04$ (■ 873 K, ▲ 893 K, ◆ 913 K, + 933 K).

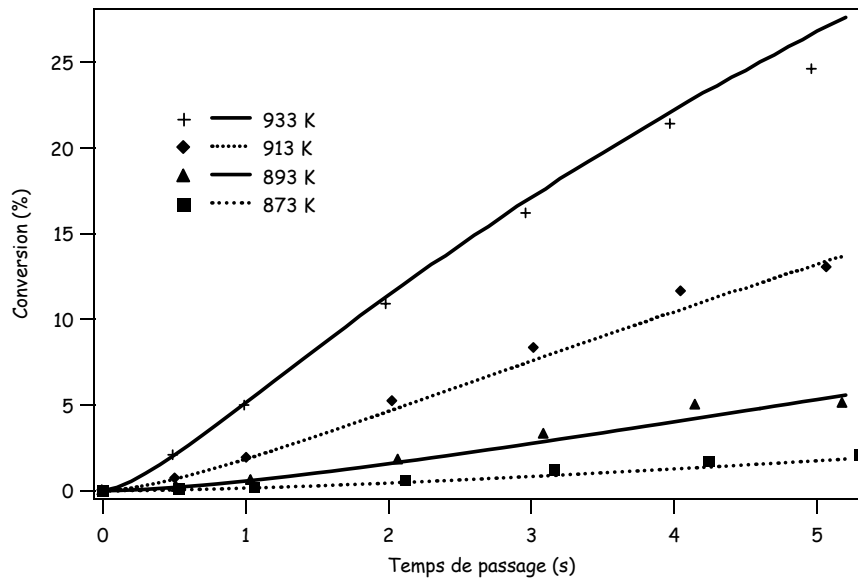


Figure 5-3 : Conversion du tricyclodécane en fonction du temps de passage.

I.1.2. Comparaison à plus fort avancement

Résultats expérimentaux et fractions molaires simulées ont été comparés en fonction du temps de passage pour trois températures (873, 973 et 1073K) et une fraction molaire d'hydrocarbure en entrée du réacteur égale à 0,04. Le modèle permet de reproduire les valeurs expérimentales de la conversion avec un bon accord (Figure 5-4), même lorsque l'avancement de la réaction est important (à 1073 K la conversion totale est pratiquement atteinte).

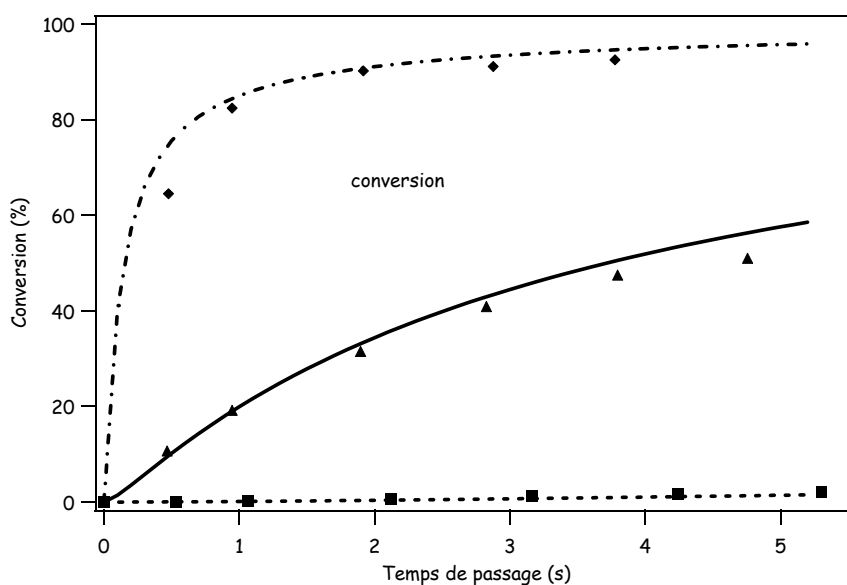


Figure 5-4 : Conversion du réactif en fonction du temps de passage (■ 873 K, ▲ 973 K, ◆ 1073 K).

Dans le cas général, le modèle permet de représenter les tendances des évolutions des fractions molaires des produits de la réaction de manière satisfaisante (Figure 5-5 et Figure 5-6) sauf dans les cas particuliers de l'acétylène et du cyclopentène.

Les fractions molaires simulées de petites espèces telles que l'hydrogène, le méthane, l'éthane et le propène sont sous-estimées.

La fraction molaire d'éthylène paraît légèrement surestimée (à mettre peut-être en rapport avec l'importante sous-estimation de l'acétylène). En ce qui concerne les espèces plus lourdes, la fraction molaire de cyclopentadiène est surestimée, alors que celle de benzène est sous-estimée (la sous-estimation de la fraction molaire de benzène et la décroissance trop importante de celle de cyclopentène sont peut-être liées à la surestimation de celle de cyclopentadiène). La fraction molaire de toluène obtenue par simulation est légèrement surestimée pour les températures les plus importantes (peut-être à cause de réactions de consommation manquantes).

Pour les hydrocarbures aromatiques de masse molaire plus importante (styrène, indène et naphthalène), on constate que le modèle sous-estime assez fortement la fraction molaire à la température de 973 K. A 1073 K, c'est toujours le cas pour l'indène tandis que les fractions molaires simulées sont proches des fractions molaires expérimentales pour le styrène et le naphthalène.

Les écarts observés entre expérience et simulation peuvent éventuellement être dus à plusieurs causes. Une des causes principales est liée aux incertitudes sur les paramètres cinétiques des réactions qui constituent le mécanisme. Le modèle cinétique de la décomposition thermique fait intervenir des réactions qui ont fait l'objet de peu d'études et dont les paramètres cinétiques sont mal connus (réactions impliquant les biradicaux, réactions de β -scission menant à l'ouverture de cycle, passage des hydrocarbures à cinq atomes de carbone à ceux à six atomes de carbone).

Les écarts observés peuvent aussi être dus à l'absence de réactions n-aires qui ne seraient pas prises en compte dans le mécanisme (par exemple pour expliquer la formation d'indène à partir d'espèce à cinq atomes de carbone).

La base C_0 - C_{16} a été validée lors de l'étude de la pyrolyse du propane [Ziegler et al. (2005b & 2005c)] qui a été réalisée dans des conditions quelque peu différentes de celles de l'étude du tricyclodécane (température : 1273K, pression totale : 2,6 kPa (20 torr)).

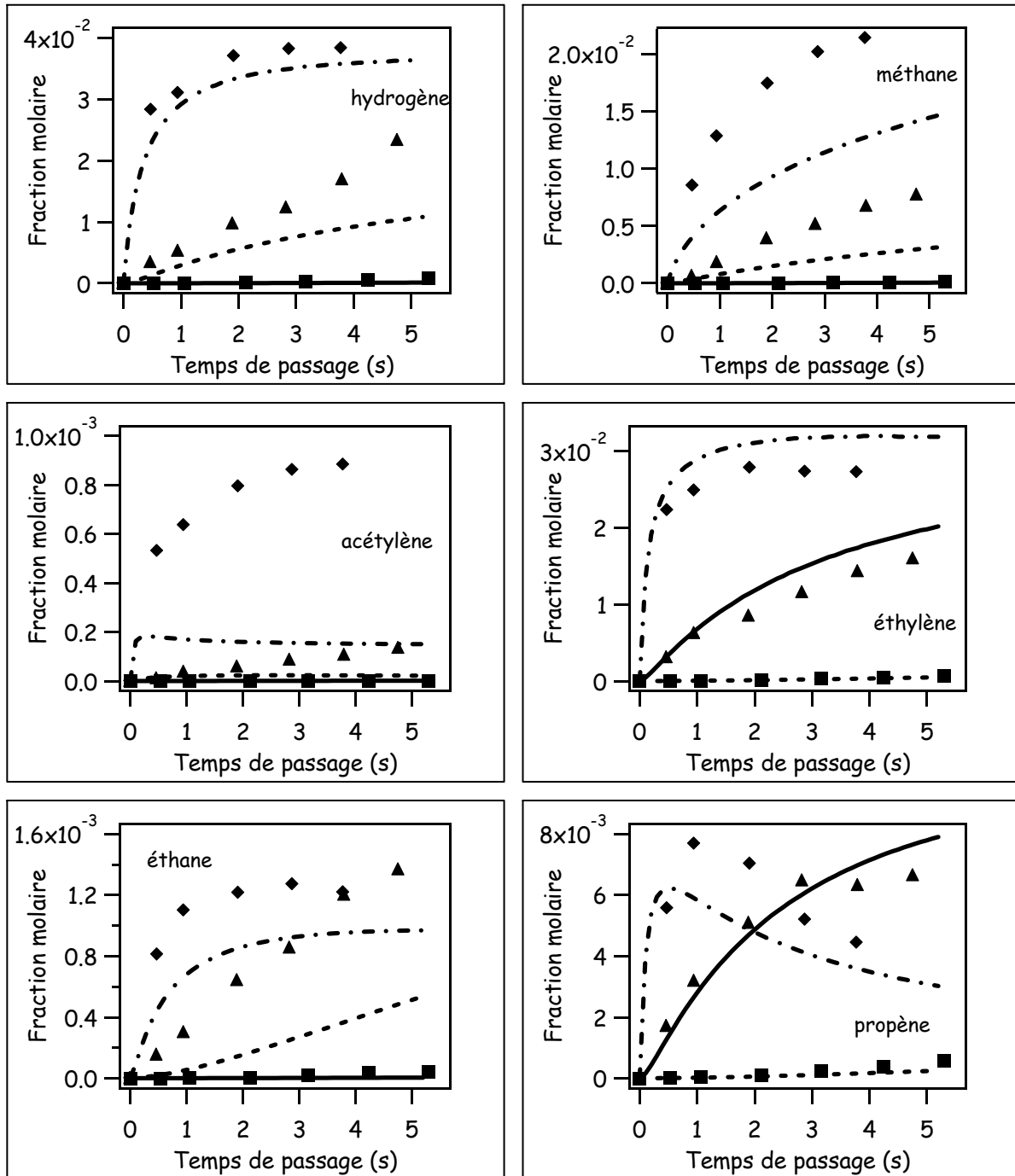


Figure 5-5 : Fractions molaires des produits légers en fonction du temps de passage, $x_{HC}^e=0,04$ (■ 873 K, ▲ 973 K, ◆ 1073 K).

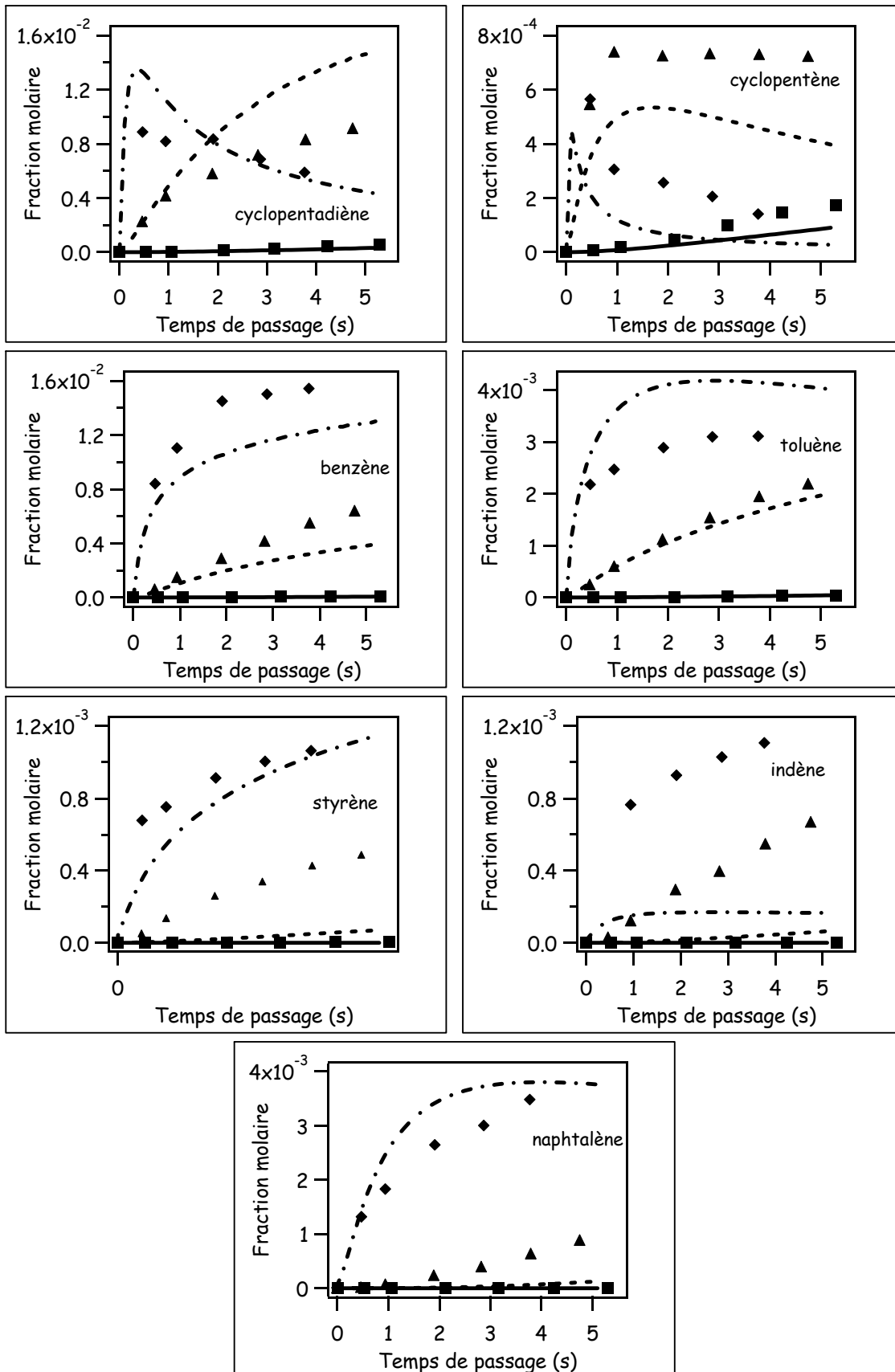


Figure 5-6 : Fractions molaires des produits lourds en fonction du temps de passage, $x_{HC}^e=0,04$ (■ 873 K, ▲ 973 K, ◆ 1073 K).

I.1.3. Influence de la dilution sur la conversion à faible avancement

Les valeurs de la conversion du tricyclodécane obtenues par simulation avec le modèle décrit ci-dessus dépendent de la fraction molaire du réactif en entrée du réacteur. Cependant, pour les expériences réalisées avec des dilutions de 0,7 et 2%, les valeurs obtenues par simulation sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales (Figure 5-7). Les causes de l'écart observé entre résultats expérimentaux et valeurs simulées pour ces deux dilutions n'ont pas encore été identifiées.

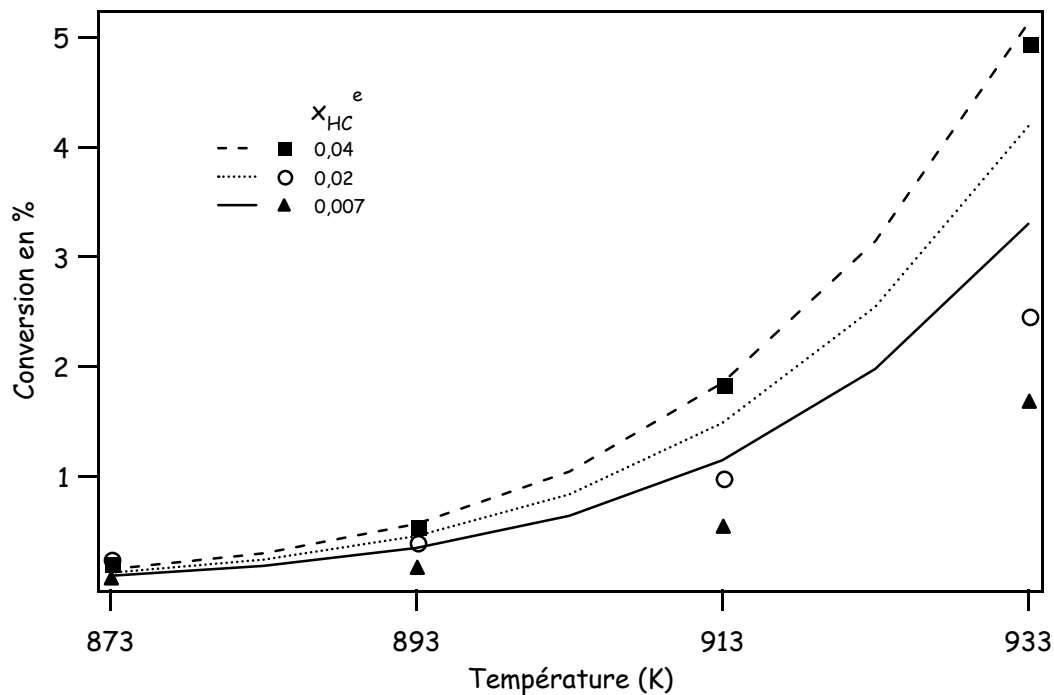


Figure 5-7 : Conversion du tricyclodécane ($\tau=1$ s).

I.2. Comparaison des résultats de Kunzru et Nageswara Rao (2006) avec le modèle

Kunzru et Nageswara Rao (2006) ont réalisé une étude de la décomposition thermique du tricyclodécane avec un réacteur annulaire dans les conditions suivantes :

- Températures : 903, 923, 948 et 968 K.
- Pression : 1 bar.
- Temps de passage : de 0 à 7 s.
- Dilution : aucune, réactif pur.
- Volume du réacteur : 30,8 cm³.

Le modèle décrit dans le Chapitre 4 a été confronté à ces résultats expérimentaux obtenus dans des conditions sensiblement différentes de celles de l'étude expérimentale effectuée au DCPR. Les simulations ont été réalisées avec le logiciel « piston » (cascade de réacteurs parfaitement agités) dont le fonctionnement est décrit à l'Annexe 5-1.

I.2.1. Conversion du réactif

Les valeurs de conversion du tricyclodécane obtenues avec le modèle que nous avons développé sont supérieures aux valeurs expérimentales obtenues par Nageswara Rao et Kunzru (2006). Par exemple, pour une température de 968 K et un temps de passage de 3 secondes environ, l'écart absolu entre les deux valeurs de conversion est d'environ 20%.

Il faut remarquer que les points expérimentaux de Nageswara Rao et Kunzru (2006) ne semblent pas très précis. Le modèle conduit à un fuseau de courbes régulier (Figure 5-8), ce qui n'est pas le cas des points expérimentaux de Nageswara Rao et Kunzru (2006).

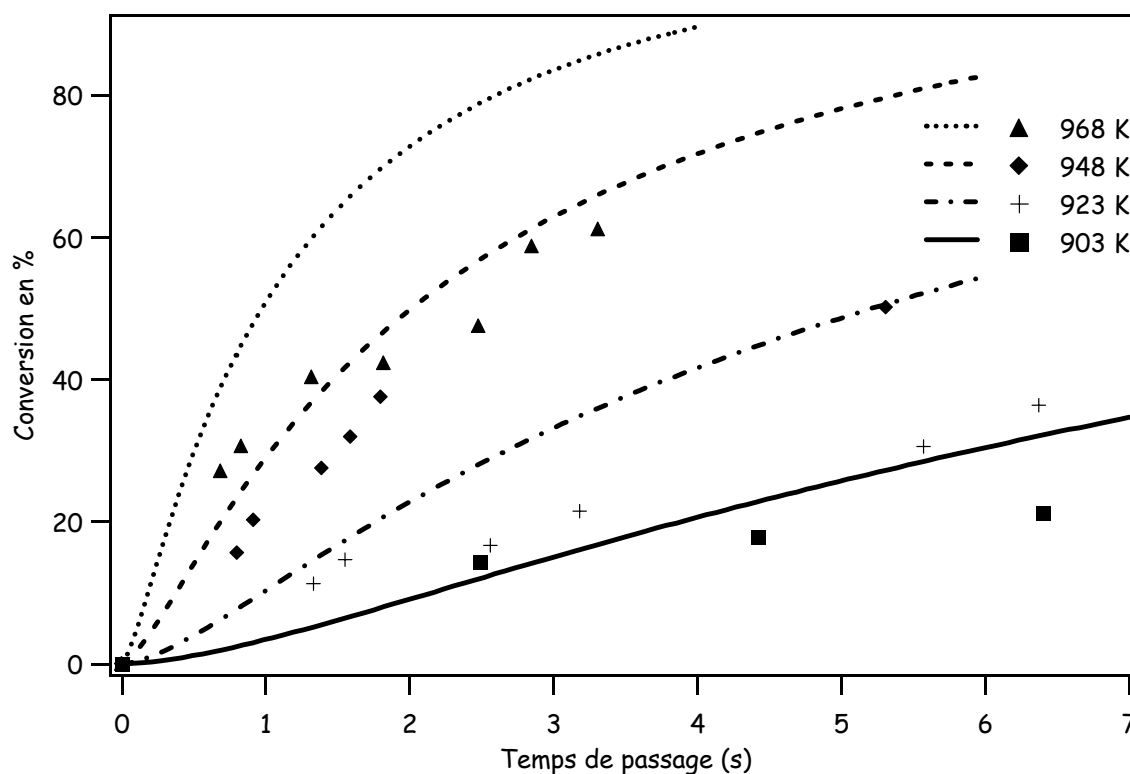


Figure 5-8 : Conversion du réactif. Les points correspondent aux résultats expérimentaux de Nageswara Rao et Kunzru (2006). Les courbes correspondent au modèle développé au DCPR.

D'après la description du montage expérimental donnée dans l'article [Nageswara Rao et Kunzru (2006)], plusieurs éléments pourraient concourir aux écarts observés :

- ✓ l'étude est réalisée dans un réacteur annulaire qui n'est pas un réacteur piston idéal.
- ✓ le réacteur n'est pas précédé d'une zone de préchauffage.
- ✓ la température mesurée dans le doigt de gant peut être différente de la température de la réaction (le réactif n'est pas dilué et la réaction présente une forte endothermicité).
- ✓ le réacteur n'est pas isotherme : l'existence d'un profil de température le long du réacteur est mentionnée mais aucun profil de température n'est donné.
- ✓ la paroi interne du réacteur (inconel) a été passivée. Les effets de la paroi ont été négligés mais cette hypothèse n'a pas été vérifiée.

Pour mettre en évidence la sensibilité de la réaction (et plus particulièrement de la conversion du réactif) à la température, deux simulations ont été réalisées avec des températures respectivement supérieure et inférieure de 10 K à la température de 948 K (Figure 5-9).

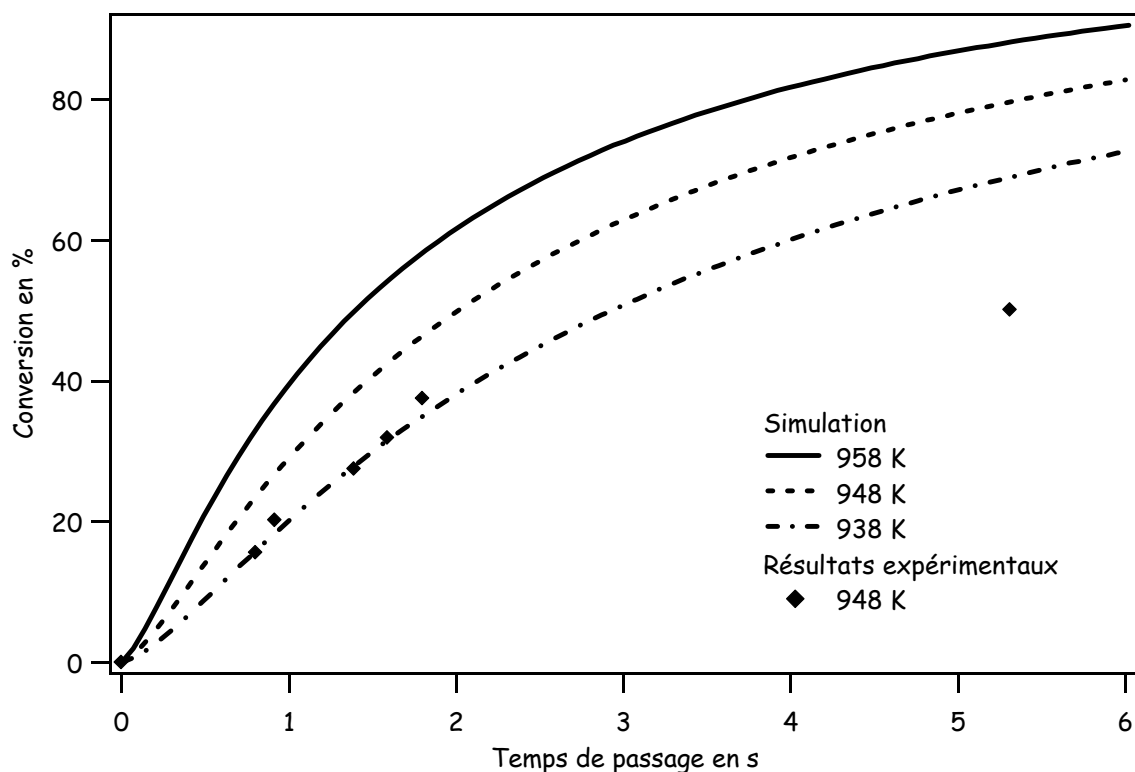


Figure 5-9 : Courbes obtenues par simulation pour des températures de 938, 948 et 958 K. Les points expérimentaux correspondants à la température de « 948 K » ont également été placés sur la figure.

Cette étude montre qu'une erreur de 10 K sur la température de la réaction conduit à une erreur absolue de 10% environ sur la conversion du réactif. Les résultats expérimentaux obtenus pour une température de « 948 K » sont compatibles avec les résultats obtenus par simulation à la température de 938 K (excepté pour le point correspondant à un temps de passage de 5,4 s).

I.2.2. Rendements des produits de la réaction

Les rendements calculés par Nageswara Rao et Kunzru (2006) pour le méthane, l'éthylène, le propène, le cyclopentadiène, le cyclopentène et le benzène ont été comparés avec les rendements calculés à partir des résultats obtenus avec le modèle (Figure 5-10). Le rendement d'un produit p est calculé en divisant la masse de ce produit p par la masse de réactif entrant dans le réacteur.

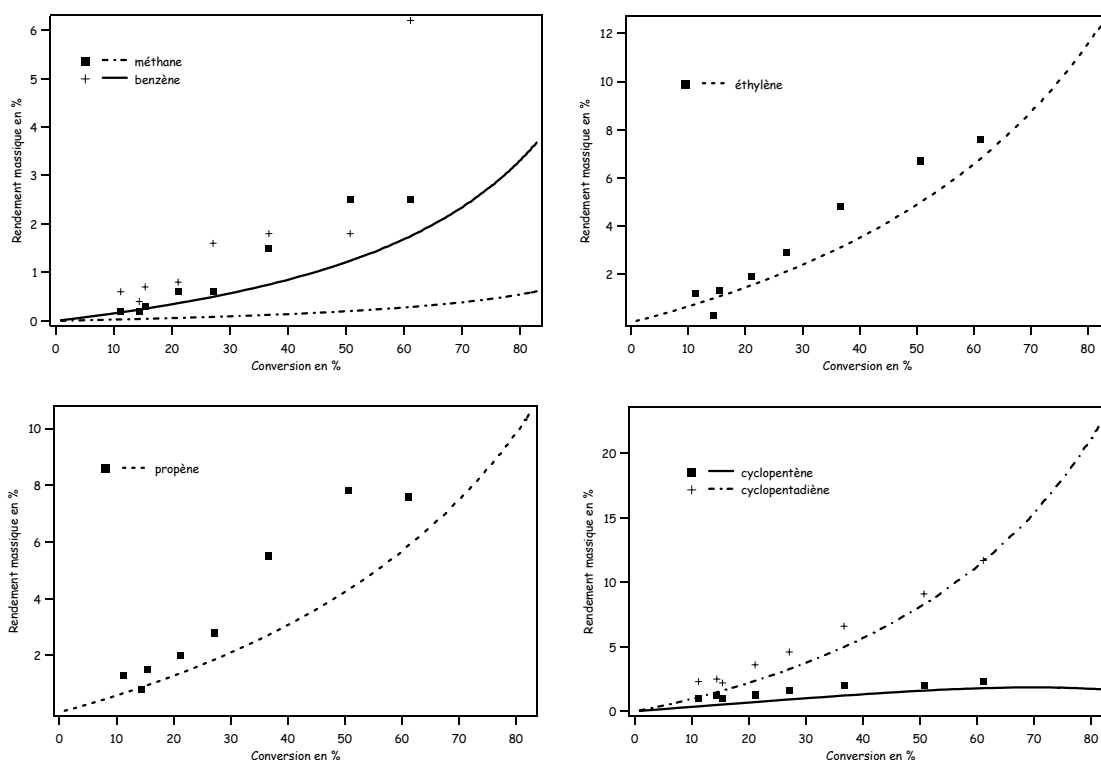


Figure 5-10 : Rendements des produits de la réaction. Les points correspondent aux résultats expérimentaux de Nageswara Rao et Kunzru (2006). Les courbes correspondent aux résultats obtenus par simulation avec le modèle MBDA-DCPR.

Dans les conditions de l'étude (gamme de température et de temps de passage restreintes), nous avons pu observer que, **pour une conversion donnée**, le rendement dépendait extrêmement peu de la température et du temps de passage. Les courbes présentées sur la Figure 5-10 sont

celles qui correspondent à une température de 948 K. On constate que le modèle n'est pas incompatible avec les résultats expérimentaux, sauf pour un produit de la réaction : le méthane (dont le rendement est fortement sous estimé par le modèle). Ce bon accord général peut paraître surprenant étant donné l'écart observé entre conversion expérimentale et conversion obtenue par simulation.

Remarque : nous avons observé que, dans les conditions de l'étude, pour une conversion donnée, le rendement dépendait très peu de la température et du temps de passage. La même observation a été réalisée pour la sélectivité. Par exemple, dans le cas de l'éthylène, **pour une conversion donnée**, la sélectivité est quasiment égale dans les conditions de température et de temps de passage de l'étude (Figure 5-11). L'évolution de la sélectivité avec le temps de passage présente une allure similaire à celle que l'on observe sur la Figure 5-11b mais les courbes obtenues pour différentes températures ne sont pas confondues (Figure 5-12).

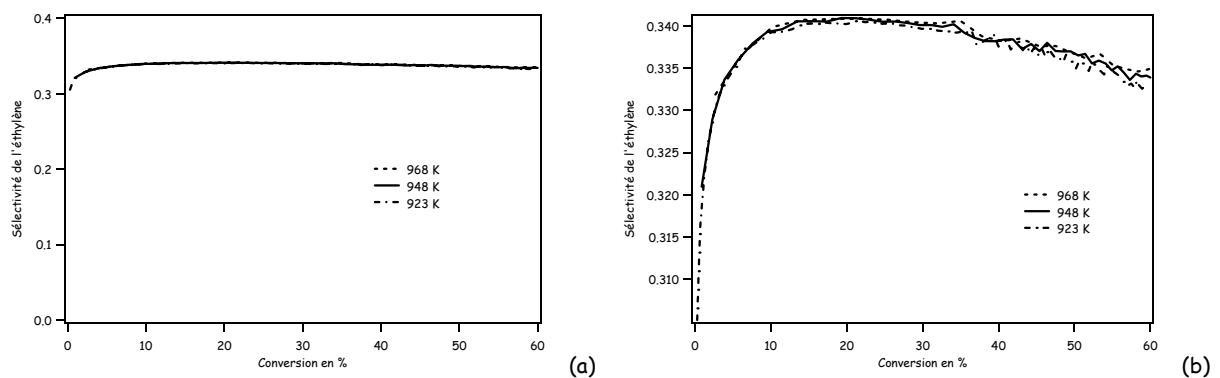


Figure 5-11 : Evolution de la sélectivité de l'éthylène en fonction de la conversion. (a) échelle normale. (b) zoom de la Figure 5-11a.

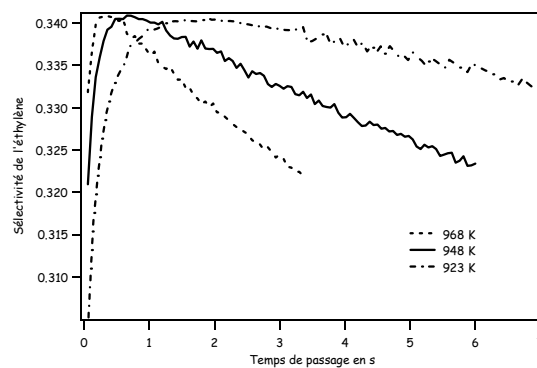


Figure 5-12 : Evolution de la sélectivité de l'éthylène en fonction du temps de passage.

I.2.3. Conclusion

Dans leur article, Nageswara Rao et Kunzru (2006) proposent de nouveaux résultats de la décomposition thermique du tricyclodécane. Cette étude a été réalisée dans un réacteur annulaire en inconel sans zone de préchauffage. La température de la réaction est mesurée grâce à un thermocouple glissé dans la partie annulaire interne du réacteur. Cette température peut être différente de la température des gaz à l'intérieur du réacteur.

Le modèle développé au DCPR donne des valeurs de conversions plus importantes que celles obtenues par Nageswara Rao et Kunzru (2006) sans toutefois être incompatibles. Les résultats donnés par ces auteurs semblent présenter une imprécision importante :

- la dispersion des points est sensible.
- les points devraient former un fuseau de courbes régulier ce qui ne semble pas être le cas ici (Figure 5-8)

Par contre le modèle permet de reproduire les rendements des produits avec un bon accord général (un écart sensible entre modèle et expérience est observé pour le méthane).

II. Analyse cinétique du mécanisme

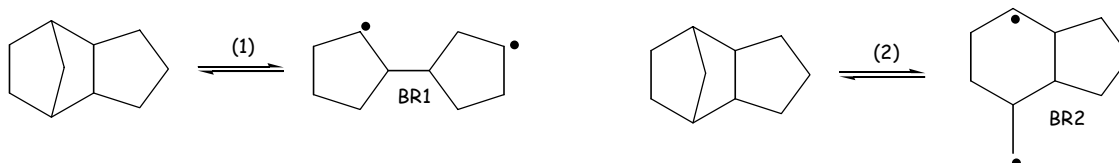
L'analyse du mécanisme a été réalisée grâce à deux fonctions du logiciel Chemkin : l'analyse de flux et l'analyse de sensibilité. L'analyse de flux permet de mettre en évidence les principales voies de formation et de consommation des espèces impliquées dans le mécanisme tandis que l'analyse de sensibilité permet de souligner l'influence d'une ou plusieurs réactions sur la concentration d'une espèce donnée. La longueur de chaîne, qui permet de comparer l'importance relative des réactions d'amorçage du réactif et des réactions de propagation, a été calculée. Les valeurs obtenues sont relativement faibles (inférieures à 10).

II.1. Analyse de flux

Une analyse de flux a été réalisée à 933 K pour un temps de passage de 1 s. Dans ces conditions la conversion du tricyclodécane est de 5,25%. Les principales voies réactionnelles de consommation du réactif sont représentées sur la Figure 5-13 et sur la Figure 5-14. Les pourcentages qui figurent sur ces diagrammes représentent la part relative de chacune des réactions de consommation de l'espèce qui est consommée.

✓ Réactions d'amorçage unimoléculaire

L'analyse de flux permet de mettre en évidence l'importance des **réactions d'amorçage unimoléculaire du réactif** : 11,6% du tricyclodécane est consommé par ces réactions. On constate que cette étape d'amorçage conduit majoritairement à la formation du biradical BR1, qui lui-même réagit quasi-exclusivement par une réaction de dismutation interne pour former le 3-cyclopentyl-cyclopentène (noté MA110 dans le mécanisme). Le fait que le tricyclodécane conduise à la formation du 3-cyclopentyl-cyclopentène par l'intermédiaire du radical BR1 pourrait paraître surprenant car l'énergie d'activation de la réaction d'ouverture impliquée (77 kcal.mol^{-1}) est de 6 kcal.mol^{-1} plus élevée que la réaction d'amorçage unimoléculaire (2) de la Figure 4-2 (Chapitre 4) :



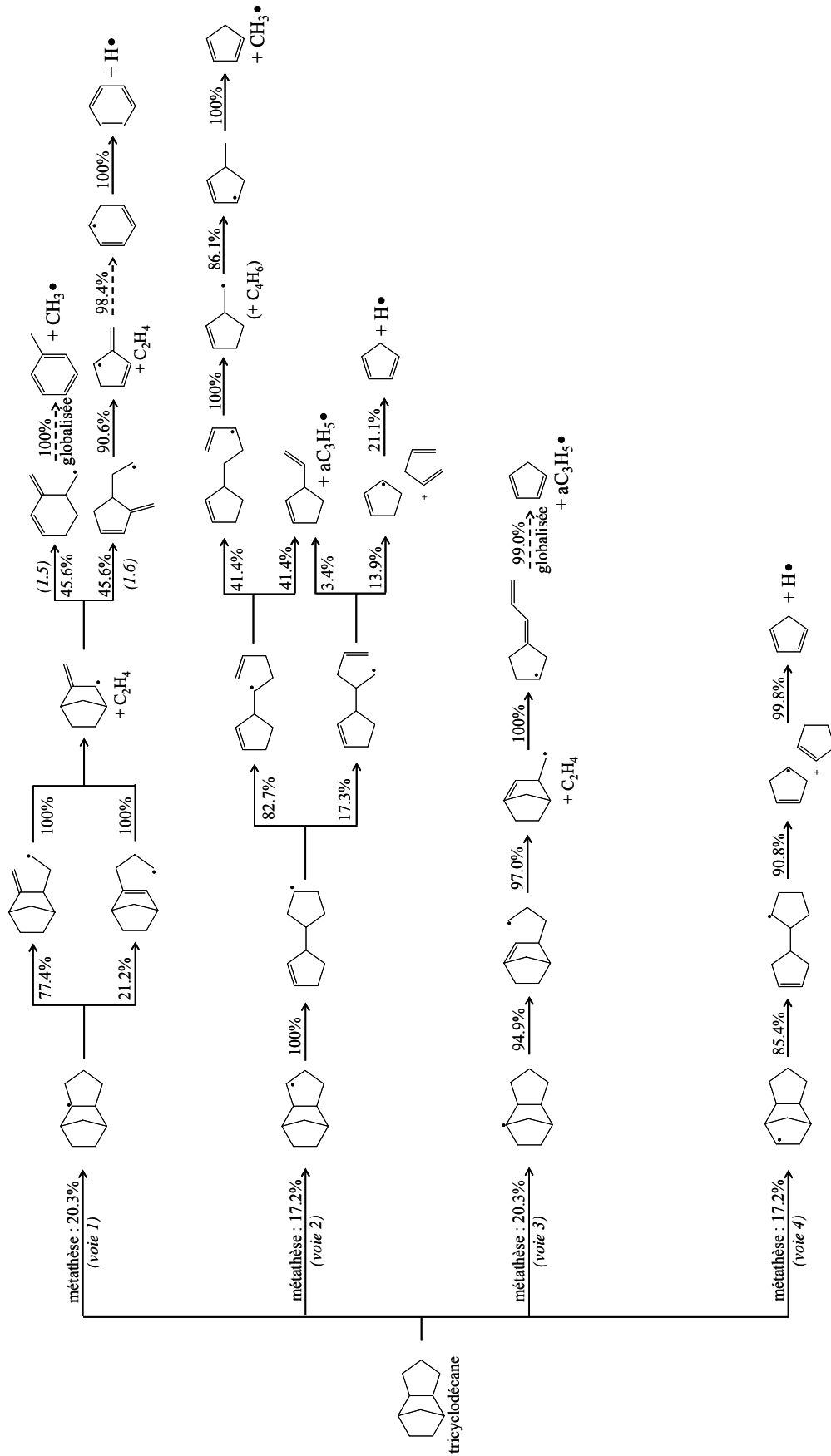


Figure 5-13 : Principales voies de consommation du tricyclodécane (T=933 K ; τ=1s).

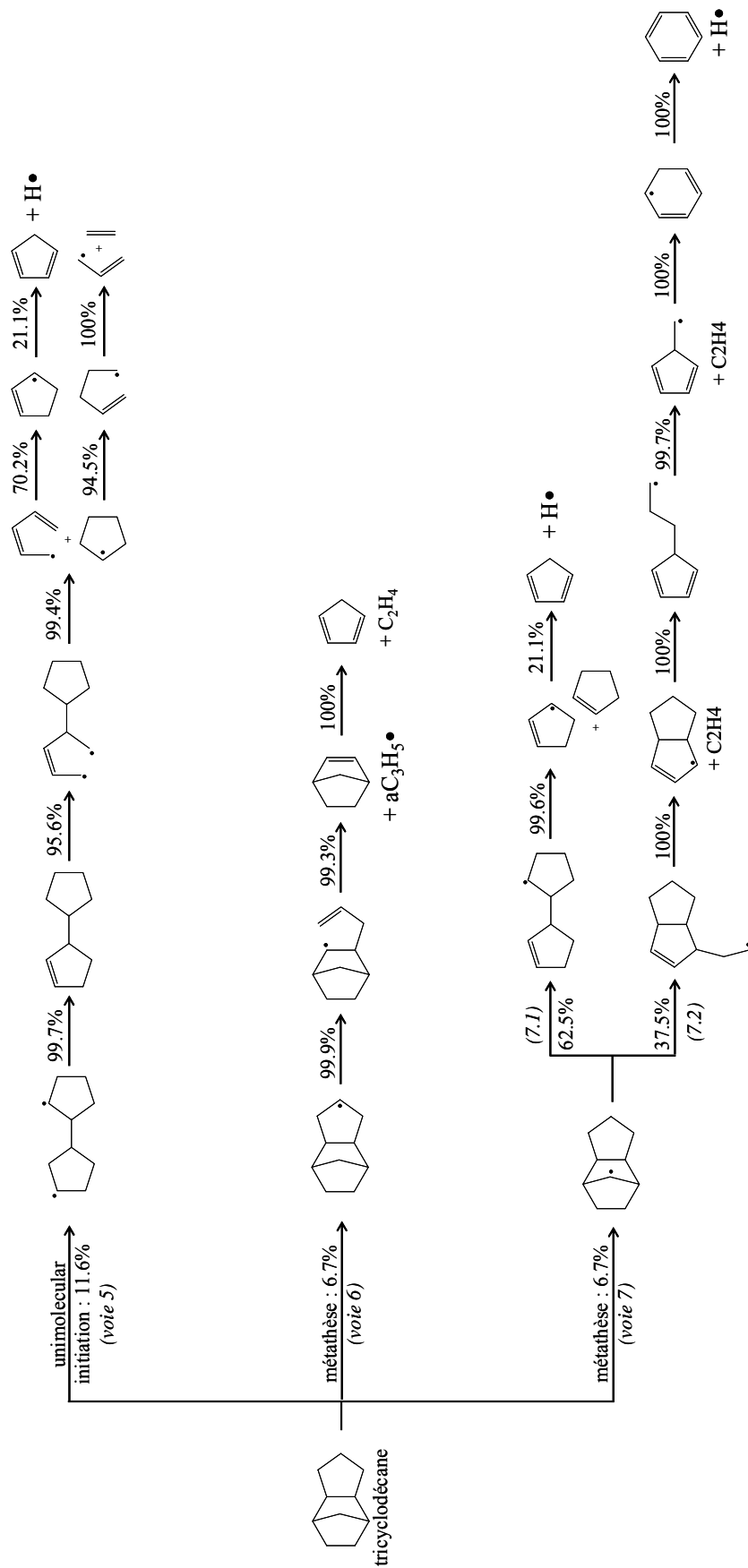
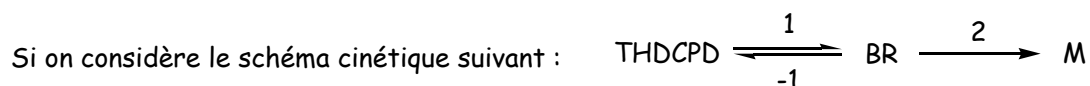


Figure 5-14 : Voies de consommation du tricyclodécane moins importantes (T=933 K ; τ=1s).



et si on applique l'approximation de l'état quasi-stationnaire au biradical BR (i.e. $r_1=r_{-1}+r_2$ soit $k_1[\text{THDCPD}]=k_{-1}[\text{BR}]+k_2[\text{BR}]$, d'où $[\text{BR}]=\frac{k_1}{k_{-1}+k_2}[\text{THDCPD}]$), l'expression de la vitesse de formation de l'espèce M est donnée par {5-1} :

$$r_2 = k_2[\text{BR}] = \frac{(k_1 \times k_2)}{k_{-1} + k_2} [\text{THDCPD}] \quad \{5-1\}$$

$$\text{d'où } k_g = \frac{(k_1 \times k_2)}{k_{-1} + k_2} \quad \{5-2\}$$

avec k_1 , k_{-1} , k_2 et k_g les constantes de vitesse respectives de la réaction d'amorçage unimoléculaire menant à l'ouverture du cycle, de la réaction de recombinaison du biradical, de la réaction de décomposition ou de dismutation par laquelle réagit le biradical et de la réaction globale de formation de M.

Les valeurs des constantes de vitesses (à 1000 K) des réactions impliquées lors des étapes d'amorçage faisant intervenir les biradicaux BR1 et BR2 sont rassemblées dans le Tableau 5-1. On constate que la constante de vitesse globale de formation de la voie impliquant le biradical BR2 est 1500 fois plus faible que celle de la voie qui implique BR1.

Tableau 5-1 : Paramètres cinétiques et constantes de vitesse à 1000 K des réactions d'amorçage unimoléculaire impliquant BR1 et BR2.

| | Réaction | $k_{1000\text{K}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ |
|----------------|-----------------------|--|
| 1 | THDCPD → BR1 | $9,5 \times 10^{-2}$ |
| -1 | BR1 → THDCPD | $1,3 \times 10^9$ |
| 2 | BR1 → MA110 | $3,8 \times 10^{11}$ |
| globale | THDCPD → MA110 | $9,5 \times 10^{-2}$ |
| 1 | THDCPD → BR2 | 1,9 |
| -1 | BR2 → THDCPD | $3,8 \times 10^{13}$ |
| 2 | BR2 → MA114 | $1,3 \times 10^9$ |
| globale | THDCPD → MA114 | $6,5 \times 10^{-5}$ |

Les niveaux d'énergie associés aux réactions impliquées lors de l'étape d'amorçage du tricyclodécane en 3-cyclopentyl-cyclopentène sont représentés sur la Figure 5-15. Les enthalpies de formation du tricyclodécane, du 3-cyclopentyl-cyclopentène et du biradical BR1 ont été calculées à partir des méthodes présentées dans le Chapitre 4. Les enthalpies de formation des complexes activés $[CA1]^\ddagger$ et $[CA2]^\ddagger$ sont déduites des énergies d'activation de la réaction d'ouverture du tricyclodécane (E_1 , dont la méthode d'estimation est présentée au Chapitre 4) et de la réaction de dismutation interne du biradical BR1 (E_2).

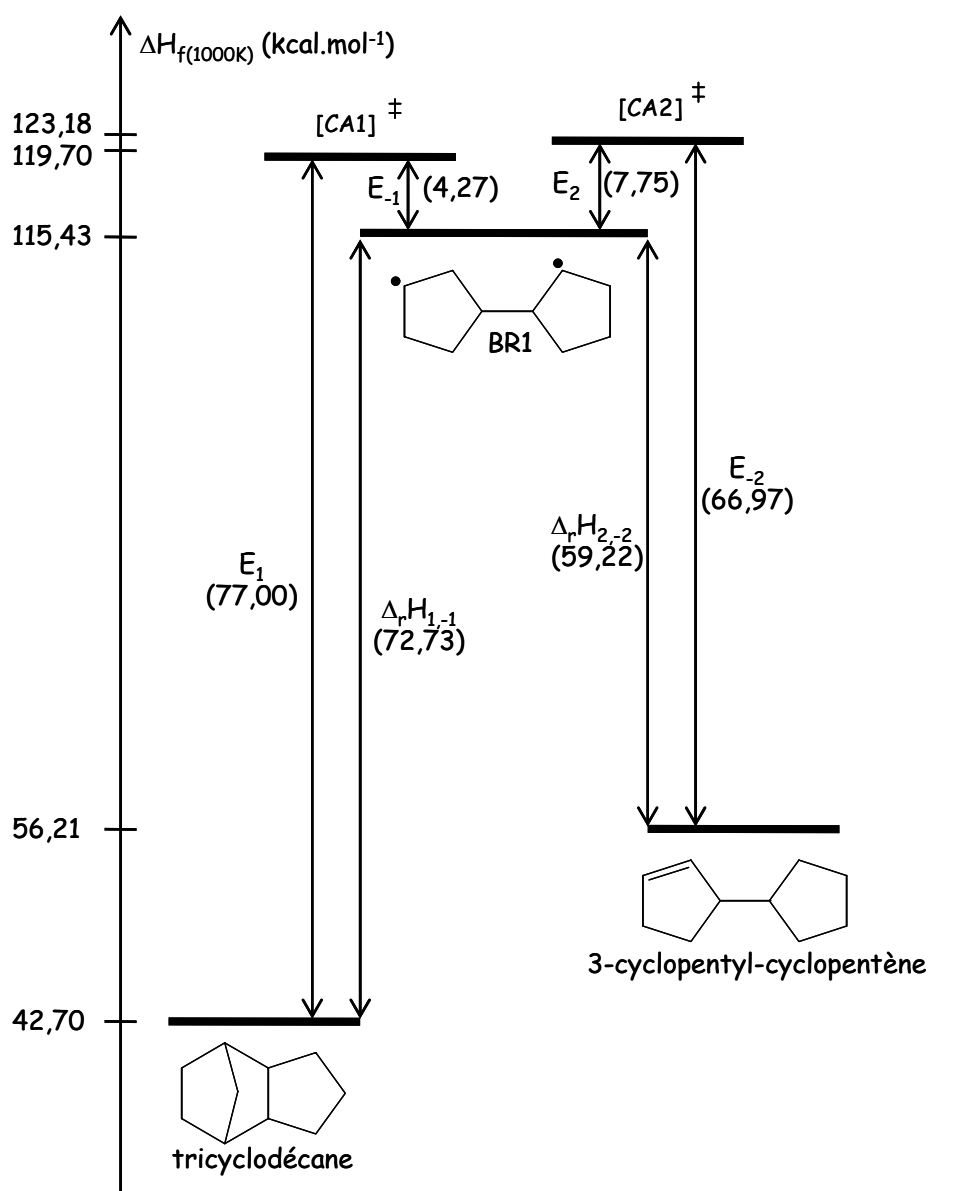


Figure 5-15 : Enthalpies de formation des espèces associées aux principales réactions de l'étape d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane en 3-cyclopentyl-cyclopentène.

✓ Réactions de métathèse sur le tricyclodécane et réactions de propagation des radicaux tricyclodécyles

Le tricyclodécane est principalement consommé par des réactions de métathèse avec de petits radicaux comme les radicaux hydrogènes, méthyles et allyles (88,4%). Les réactions de métathèse conduisent à la formation de six radicaux (Chapitre 4).

- Le radical R3 (voie n°1 sur le schéma de la Figure 5-13) conduit à la formation d'**éthylène** et d'un radical en C₈ qui peut réagir par deux voies parallèles pour donner soit du **toluène** et des radicaux **méthyles** (45,6%), soit de l'**éthylène**, du **benzène** et des radicaux **hydrogènes** (45,6%).
- Le radical R2 (voie n°2 sur le schéma de la Figure 5-13) réagit pour donner du **cyclopentadiène** et des radicaux **méthyles** (16,0%), des radicaux **cyclopent-2-èn-1-yles** et du **1,4-pentadiène** (8,7%) et du **3-éthènyl-cyclopentène** (75,2%).
- Le radical R4 (voie n°3 sur le schéma de la Figure 5-13) conduit à la formation d'**éthylène** et d'un radical en C₈ qui réagit pour donner du **cyclopentadiène** et des radicaux **allyles**.
- Le radical R5 (voie n°4 sur le schéma de la Figure 5-13) mène à la formation de **cyclopentène** et de radicaux **cyclopent-3-èn-1-yles**. Ce dernier radical conduit facilement au **cyclopentadiène** par β -scission d'une liaison C-H.
- Le radical R1 (voie n°6 sur le schéma de la Figure 5-14) réagit par deux réactions de β -scission successives pour donner du **norbornène** et des radicaux **allyles**. Le norbornène réagit assez facilement par réaction rétro Diels-Alder pour donner de l'**éthylène** et du **cyclopentadiène**.
- Le radical R6 (voie n°7 sur le schéma de la Figure 5-14) réagit par deux voies parallèles pour donner soit du **cyclopentène** et des radicaux **cyclopent-2-èn-1-yles** (62,5%), soit de l'**éthylène**, du **benzène** et des radicaux **hydrogènes** (37,5%).

A la température de **873 K**, parmi l'ensemble des réactions de métathèse de radicaux sur le tricyclodécane, se sont celles avec le radical allyle qui sont les plus importantes (47%), puis celles avec les radicaux hydrogène (15%), cyclopent-2-èn-1-yle (14%) et méthyle (9%). Lorsque la température augmente, la part relative des radicaux allyle, méthyle et cyclopent-2-èn-1-yle diminuent au profit des radicaux hydrogène et cyclopentadiényle (C₅H₅).

A **1073 K** les réactions de métathèse les plus importantes sont celles qui impliquent les radicaux hydrogène (45%) et cyclopentadiényle (32%). Les réactions de métathèse avec le radical allyle ne

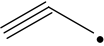
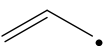
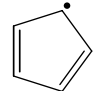

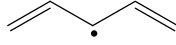
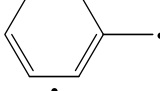
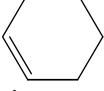
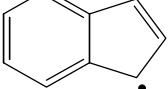
représentent plus que 9% de l'ensemble des réactions de métathèse sur le tricyclodécane. Les réactions de métathèse du radical cyclopentadiényle (radical non primaire) sur le tricyclodécane apparaissent lorsque la conversion devient supérieure à 20% environ.

✓ Importance relative des radicaux

Les concentrations des radicaux ont été étudiées pour deux températures (973 et 1073 K) et un temps de passage de 1s (conversions respectives de 19,1 et 83,4%).

A 973 K, le radical dont la fraction molaire est la plus importante est le **radical allyle** : $x=1,1 \times 10^{-5}$ (pour comparaison, dans ces conditions la fraction molaire d'éthylène, le produit moléculaire stable dont la fraction molaire est la plus importante, est $x=6,0 \times 10^{-3}$). Les autres radicaux obtenus en concentration importante sont des radicaux stabilisés par résonance dont les fractions molaires sont rassemblées dans le Tableau 5-2. Les fractions molaires des radicaux hydrogène, méthyle et propargyle sont respectivement égales à $4,3 \times 10^{-10}$, $8,9 \times 10^{-8}$ et $2,4 \times 10^{-7}$.

Tableau 5-2 : Fractions molaires de radicaux cinétiquement importants.

| Radical | | Fraction molaire ($\tau=1s$) | |
|----------------------|---|--------------------------------|----------------------|
| | | T=973K | T=1073K |
| hydrogène | H | $4,3 \times 10^{-10}$ | $9,6 \times 10^{-9}$ |
| méthyle | CH ₃ | $8,9 \times 10^{-8}$ | $5,3 \times 10^{-7}$ |
| propargyle |  | $2,4 \times 10^{-7}$ | $2,8 \times 10^{-6}$ |
| allyle |  | $1,1 \times 10^{-5}$ | $2,1 \times 10^{-5}$ |
| cyclopentadiényle |  | $7,5 \times 10^{-6}$ | $2,3 \times 10^{-4}$ |
| cyclopent-2-èn-1-yle |  | $2,1 \times 10^{-6}$ | $4,2 \times 10^{-6}$ |
| pentadiényle |  | $2,3 \times 10^{-6}$ | $6,4 \times 10^{-6}$ |
| benzyle |  | $2,0 \times 10^{-6}$ | $2,5 \times 10^{-5}$ |
| cyclohex-2-èn-1-yle |  | $1,0 \times 10^{-6}$ | $9,5 \times 10^{-7}$ |
| indènyle |  | $7,6 \times 10^{-9}$ | $4,1 \times 10^{-6}$ |

A 1073 K, le radical le plus important n'est plus le radical allyle mais le radical cyclopentadiényle ($x=2,3 \times 10^{-4}$). A titre de comparaison avec des fractions molaires d'espèces stables en concentration importante, la fraction molaire d'éthylène dans les mêmes conditions est égale à $2,8 \times 10^{-2}$. Les autres radicaux présents en concentration importante sont également des radicaux stabilisés par résonance (Tableau 5-2) comme les radicaux allyle et benzyle par exemple.

✓ Longueur de chaîne

La longueur de chaîne correspond au rapport entre la vitesse des chaînes de propagation et la vitesse des réactions d'amorçage. Elle est calculée en divisant la vitesse de consommation du réactif par métathèse par la vitesse de consommation du réactif par amorçage. Son évolution avec le temps de passage (0 - 5 s) a été tracée pour une température de 973 K (Figure 5-16). Une échelle logarithmique a volontairement été choisie pour l'axe des abscisses (temps de passage) pour mieux mettre en évidence l'évolution de la longueur de chaîne pour les temps de passage les plus faibles.

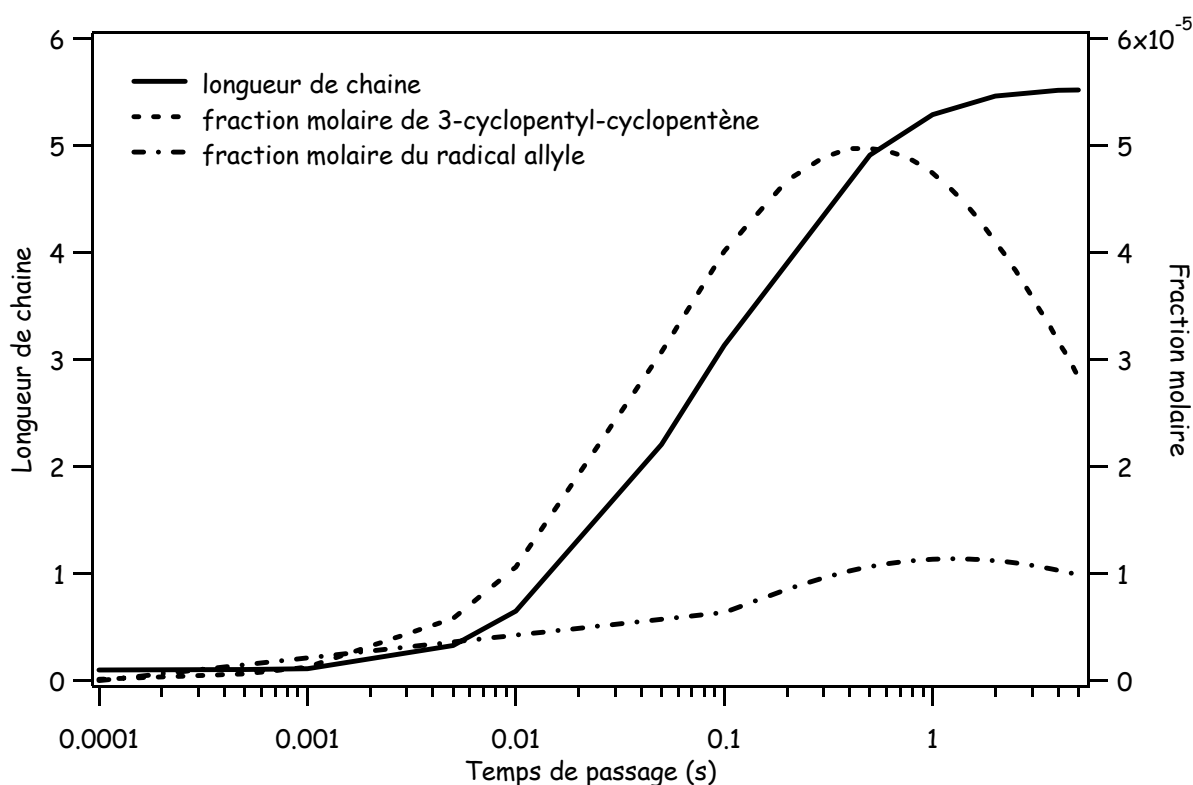


Figure 5-16 : Evolution de la longueur de chaîne avec le temps de passage pour T = 973 K.

Dans ces conditions la conversion est comprise entre 0 et 55 %. Sur la Figure 5-16 on constate la présence d'une « zone d'induction » où la longueur de chaîne varie sensiblement en passant de quasiment 0 à 5,5 environ. Dans la zone suivante (temps de passage supérieur à 1) la longueur de chaîne semble tendre vers une valeur asymptotique. La valeur obtenue dans cette zone (5,5) est relativement faible ce qui signifie que les chaînes de propagation sont courtes.

Sur le graphe de la Figure 5-16 ont également été représentées les fractions molaires du 3-cyclopentyl-cyclopentène (espèce moléculaire obtenue lors de l'étape d'amorçage du tricyclodécane) et du radical allyle (principale espèce avec laquelle le tricyclodécane réagit par métathèse à cette température). Il semble que l'augmentation de la longueur de chaîne et de la fraction molaire du radical allyle soit liée à celle de la fraction molaire du 3-cyclopentyl-cyclopentène. La longueur de chaîne semble se stabiliser lorsque la fraction molaire de 3-cyclopentyl-cyclopentène commence à décroître.

II.2. Analyse de sensibilité

Les analyses de sensibilité correspondant au tricyclodécane, au 3-cyclopentyl-cyclopentène, au cyclopentadiène et au benzène sont représentées sur la Figure 5-17.

L'analyse de la sensibilité réalisée sur le **tricyclodécane** (Figure 5-17a) montre que la conversion est fortement influencée par trois types de réaction : la réaction d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane qui conduit à la formation du biradical BR1, les réactions de métathèse des radicaux allyles sur le tricyclodécane et la réaction d'amorçage unimoléculaire du 3-cyclopentyl-cyclopentène qui donne le biradical BR60.

La formation du **3-cyclopentyl-cyclopentène** est principalement contrôlée par la réaction d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane vers le biradical BR1 (Figure 5-17b). D'après l'analyse de sensibilité, la réaction de dismutation du biradical BR1 en 3-cyclopentyl-cyclopentène n'a presque pas d'influence sur la formation de cette dernière molécule. Deux réactions ont une influence sur sa consommation : il s'agit des réactions d'amorçage unimoléculaire qui conduisent à la formation du biradical BR60 et des radicaux cyclopentyles (R175) et cyclopentényles (R69). On peut constater que les réactions de métathèse des petits radicaux sur le 3-cyclopentyl-cyclopentène ont très peu d'influence sur sa consommation. Ceci s'explique par le fait que la concentration de 3-cyclopentyl-cyclopentène reste relativement faible quelles que soient les conditions de température et de temps de passage.

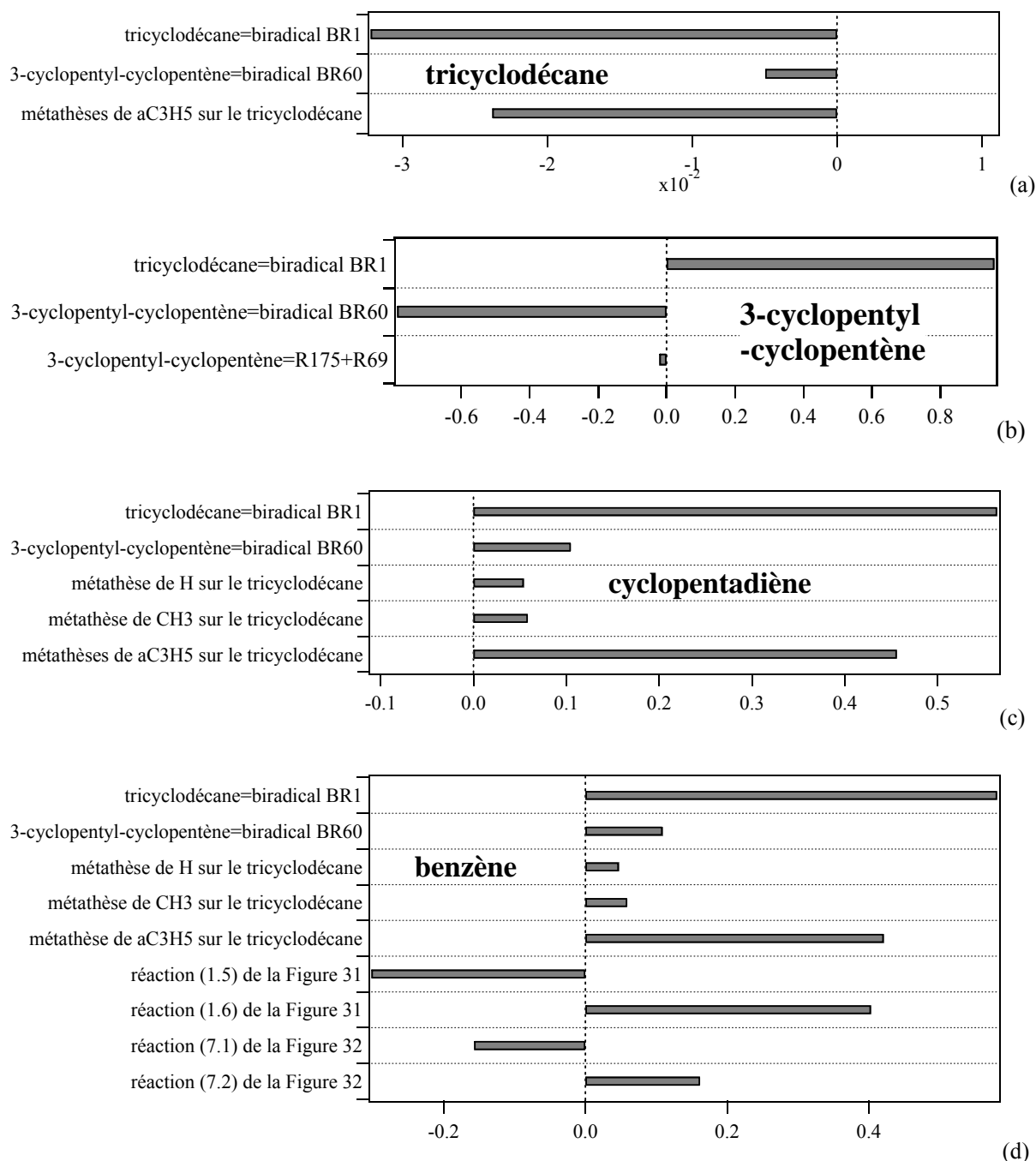


Figure 5-17 : Analyses de sensibilité pour le tricyclodécane (a), le 3-cyclopentyl-cyclopentène (b), le cyclopentadiène (c) et le benzène (d) ($T=933\text{ K}$, $\tau=1\text{ s}$).

Comme pour la conversion du tricyclodécane, la formation de produits comme le **cyclopentadiène** (Figure 5-17c) et le **benzène** (Figure 5-17d) est fortement influencée par les réactions d'amorçage du tricyclodécane et du 3-cyclopentyl-cyclopentène menant aux biradicaux BR1 et BR60 respectivement ainsi que par les réactions de métathèse des petits radicaux (hydrogènes, méthyles et allyles) sur le tricyclodécane. Dans le cas particulier du benzène, la formation de

cette espèce est influencée par les réactions notées (1.5), (1.6), (7.1) et (7.2) sur les **Figure 5-13** et **Figure 5-14**. Les réactions (1.5) et (1.6) sont compétitives parallèles : l'une conduit à la formation de toluène tandis que l'autre mène au benzène. Il s'agit d'un cas de figure identique pour les réactions (7.1) et (7.2) : la voie réactionnelle (7.1) conduit à la formation d'espèces en C_5 et la voie (7.2) à la formation de benzène.

III. Conclusion

L'analyse cinétique du mécanisme a permis de souligner l'influence importante des réactions d'amorçage unimoléculaire sur la conversion du réactif (réactions en chaînes courtes). L'écriture détaillée des réactions d'amorçage unimoléculaire représente donc une étape indispensable pour la modélisation de la décomposition thermique du tricyclodécane.

D'un point de vue global, l'accord entre les fractions molaires obtenues par simulation et les résultats expérimentaux est satisfaisant. Des écarts sensibles ont été observés pour des petites espèces comme l'hydrogène, le méthane, l'éthane et le propène. Cette difficulté à reproduire les fractions molaires des petits produits peut paraître surprenante car généralement ils sont plutôt bien représentés par les différents modèles comme celui de la pyrolyse du propane par exemple. Il ne faut pas perdre de vue que, lors de cette étude, le réactif est un hydrocarbure relativement lourd ($C_{10}H_{16}$) qui va d'abord se décomposer en espèces de masse molaire intermédiaire et ensuite en petites espèces. Par conséquent les voies de formation de ces petites espèces sont variées et peuvent être primaires mais aussi n-aires.

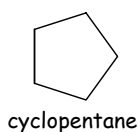
Chapitre 6

Pyrolyse d'autres hydrocarbures

Les réactions de décomposition thermique du cyclopentane, du cyclohexane et du norbornane ont été étudiées à faible avancement dans le but de valider l'approche biradicalaire pour les réactions d'amorçage unimoléculaire des hydrocarbures cycliques et polycycliques. La pyrolyse du n-dodécane, que l'on rencontre dans des carburants utilisés en aéronautiques (JP7, JP8, Norpar 12), a également été étudiée et les résultats obtenus nous ont permis de comparer la réactivité du tricyclodécane avec celle d'un alcane linéaire de masse molaire assez proche.

I. Etude de la décomposition thermique du cyclopentane

La première molécule étudiée dans le cadre de la compréhension des phénomènes se déroulant au cours de l'amorçage de la réaction de décomposition thermique des cycloalcanes est le cyclopentane. Il s'agit d'un alcane cyclique dont la formule brute est C_5H_{10} , dont la structure est beaucoup plus simple que celle du tricyclodécane.



I.1. Etude expérimentale

Le cyclopentane est un hydrocarbure liquide à température ambiante. Sa température de fusion est de 179 K et sa température de vaporisation est de 322 K. Par conséquent l'étude de la décomposition thermique du cyclopentane a pu être réalisée avec le pilote expérimental que nous avons mis au point pour l'étude de la décomposition thermique du tricyclodécane. La décomposition thermique du cyclopentane a été étudiée pour de faibles conversions et a été réalisée dans les conditions suivantes :

- fraction molaire de cyclopentane en entrée du réacteur : 0,04.
- gamme de température : 873 à 953 K.
- gamme de temps de passage : 1 à 5 s.

Une étude plus courte de la décomposition thermique du cyclopentane a également été réalisée avec une concentration de réactif en entrée du réacteur plus faible (fraction molaire de

cyclopentane en entrée de 0,007) de manière à pouvoir comparer la stabilité du cyclopentane avec celle du norbornane. Les résultats de cette étude sont présentés à la fin de cette partie.

I.1.1. Conversion du cyclopentane

La conversion du cyclopentane a été calculée à partir des produits de la réaction. Dans les conditions de température et de temps de passage les plus sévères ($T=953\text{ K}$, $\tau=5\text{ s}$), la conversion atteint 6% (Figure 6-1). Les courbes représentatives de la conversion en fonction du temps de passage semblent présenter une légère courbure orientée vers le haut.

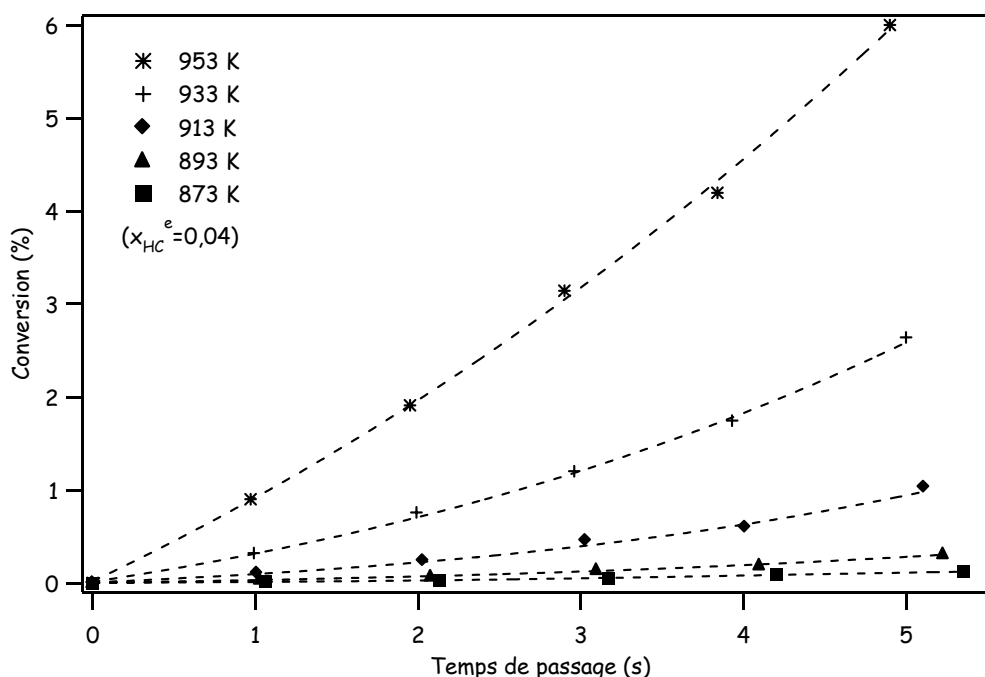


Figure 6-1 : Conversion du cyclopentane.

I.1.2. Nature des produits de la réaction

Outre le cyclopentane (réactif), 13 produits de la réaction ont été identifiés et dosés. Ces produits de la réaction sont par masse molaire croissante :

- hydrogène
- méthane
- acétylène
- éthylène
- éthane
- propène
- 1,3-butadiène
- 1-butène
- cyclopentène
- 1,3-pentadiène
- 1-pentène
- 1,3-cyclopentadiène
- benzène

Le seul composé aromatique détecté lors de cette étude est le benzène qui est présent en très faible quantité : il s'agit très probablement d'un produit secondaire.

I.1.3. Produits de la réaction

✓ Evolution des fractions molaires et distribution des produits de la réaction

Les cinq principaux produits de la décomposition thermique du cyclopentane sont l'**hydrogène**, l'**éthylène**, le **propène**, le **cyclopentène** et le **1,3-cyclopentadiène** (Figure 6-2). Dans le domaine de cette étude, les fractions molaires des principaux produits présentent une légère courbure orientée vers le haut lorsque le temps de passage augmente, sauf dans le cas du cyclopentène dont la fraction molaire présente une légère courbure orientée vers le bas à partir de 953K (Figure 6-3) : le cyclopentène, formé primairement à partir du cyclopentane, réagit à son tour. L'évolution de la fraction molaire de 1-pentène en fonction du temps de passage a également été représentée sur la Figure 6-3. Nous verrons lors de l'analyse cinétique du mécanisme que le 1-pentène est un produit important d'un point de vue cinétique même si sa concentration reste faible dans le domaine de l'étude. Les fractions molaires des espèces dosées en sortie du réacteur sont données à l'**Annexe 6-1**.

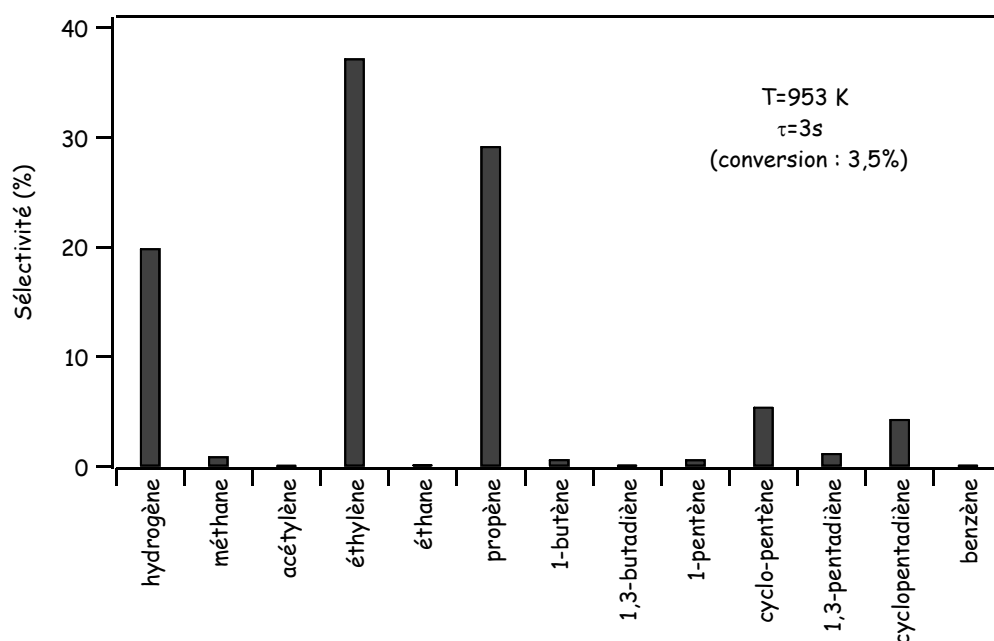


Figure 6-2 : Distribution des produits de la pyrolyse du cyclopentane (T=953 K, $\tau=3$ s).

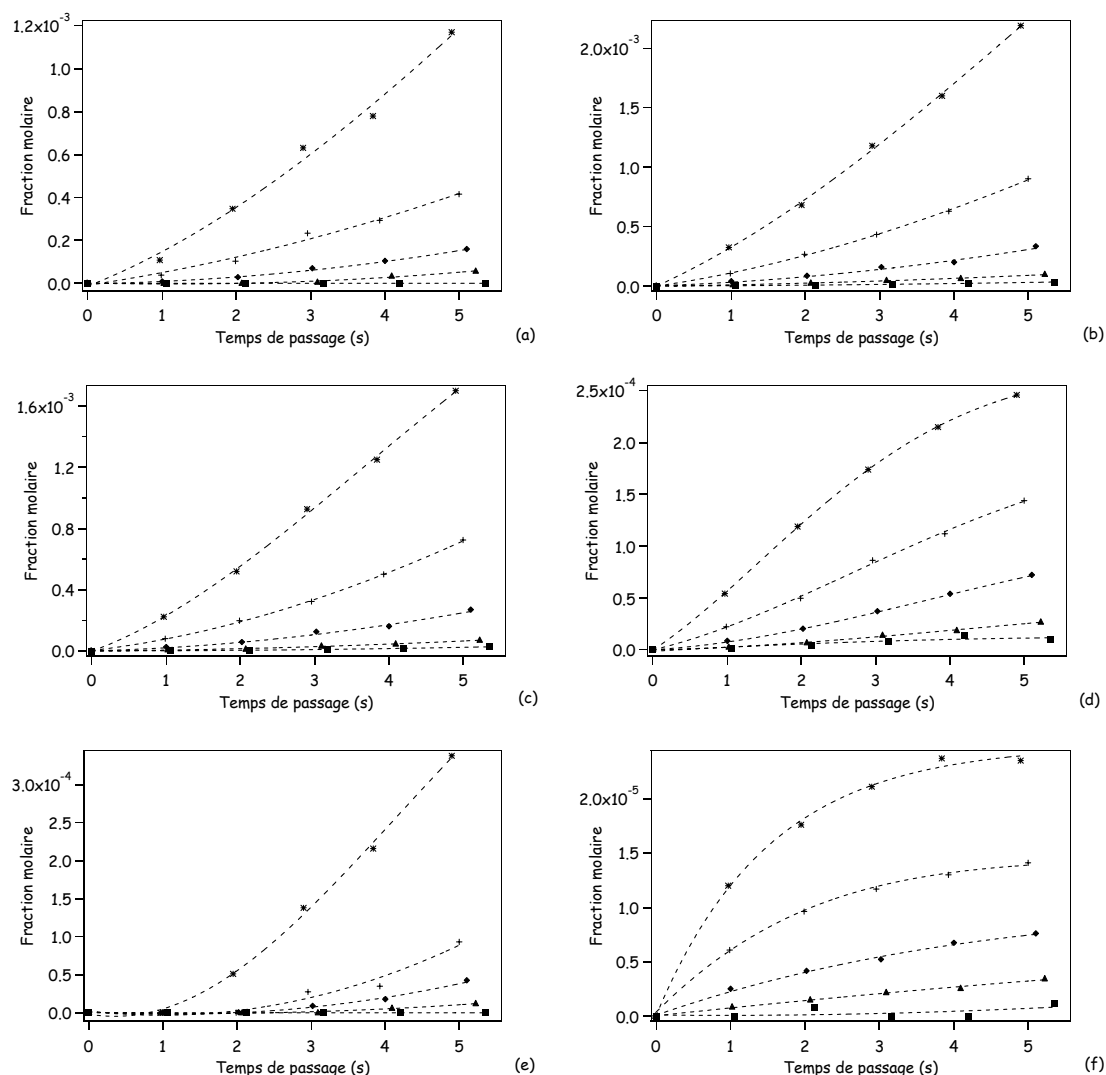


Figure 6-3 : Evolution des fractions molaires des principaux produits de la réaction ; (a) hydrogène, (b) éthylène, (c) propène, (d) cyclopentène, (e) cyclopentadiène et (f) 1-pentène (■ 873 K, ▲ 893 K, ◆ 913 K, + 933 K, * 953 K).

✓ Détermination des produits primaires

Une étude de la sélectivité des produits de la réaction a été réalisée pour une température de 953K. Dans ces conditions la conversion est très faible : inférieure à 1%. Six espèces apparaissent comme des produits primaires (Tableau 6-1). A noter que pour cette température, l'extrapolation de la sélectivité de l'hydrogène donne une valeur très proche de zéro.

Tableau 6-1 : Extrapolation des sélectivités à l'origine des produits primaires.

| Produits | Sélectivité à l'origine extrapolée |
|----------------|-------------------------------------|
| méthane | 0,031 |
| éthylène | 0,539 |
| propène | 0,286 |
| 1-pentène | 0,044 |
| cyclopentène | 0,103 |
| 1,3-pentadiène | 0,048 |
| <i>Total</i> | <i>1,051 (valeur théorique : 1)</i> |

I.1.4. Etude avec une fraction molaire de réactif égale à 0,07 :

Une étude a été réalisée avec une fraction molaire d'hydrocarbure en entrée du réacteur égale à 0,007 dans le but d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus pour le norbornane. Cette étude a été réalisée pour un temps de passage unique de 1 s et pour des températures comprises entre 873 et 973 K.

Expérimentalement, dans le domaine de notre étude, on remarque que les conversions obtenues pour les deux dilutions étudiées sont très proches (Tableau 6-2). Compte tenu des faibles conversions observées et des erreurs expérimentales il est difficile de conclure quant à l'influence éventuelle de la dilution sur la réactivité.

Tableau 6-2 : Valeurs de conversion du réactif pour deux dilutions ($\tau=1s$).

| Température (K) | $x_{HC}^e=0,007$ | $x_{HC}^e=0,04$ |
|-----------------|------------------|-----------------|
| 873 | 0,02 | 0,01 |
| 893 | 0,11 | 0,04 |
| 913 | 0,27 | 0,11 |
| 933 | 0,51 | 0,32 |
| 953 | 0,90 | 0,90 |
| 973 | 1,80 | 2,35 |

I.2. Modélisation cinétique de la pyrolyse du cyclopentane

Un modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique du cyclopentane a été écrit. Les étapes de construction de ce modèle sont détaillées dans une première partie puis la confrontation du modèle avec les résultats expérimentaux et l'analyse cinétique du mécanisme sont présentées dans une seconde partie.

I.2.1. Construction du modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique du cyclopentane.

L'étape d'amorçage unimoléculaire du cyclopentane par rupture de liaison C-C a été écrite de manière détaillée en suivant l'approche biradicalaire déjà présentée au Chapitre 4 dans le cas du tricyclodécane.

Le modèle cinétique détaillé de la pyrolyse du cyclopentane peut être divisé en deux parties :

- un **mécanisme primaire**. Cette partie est constituée :
 - des réactions d'amorçage unimoléculaire du cyclopentane (par rupture de liaison C-C et de liaison C-H).
 - des réactions du biradical n-pentyle qui est obtenu par amorçage unimoléculaire du cyclopentane (β -scission et dismutation).
 - des réactions de métathèse de radicaux sur le cyclopentane (formation du radical cyclopentyle).
 - des réactions de propagation du radical cyclopentyle et des nouveaux radicaux créés (β -scission et isomérisation).

 - un **mécanisme n-aire**. Cette partie regroupe :
 - les réactions d'amorçage du 1-pentène (principal produit moléculaire obtenu au cours de l'étape d'amorçage du cyclopentane).
 - les réactions des radicaux créés par amorçage unimoléculaire du 1-pentène.
 - les réactions de métathèse de radicaux sur le 1-pentène.
 - les réactions des radicaux obtenus par les réactions précédentes.
 - la base C₀-C₆ qui prend en compte les réactions des petites espèces et les réactions de certains produits primaires importants comme le cyclopentène par exemple.
- ✓ **Les réactions d'amorçage unimoléculaire du cyclopentane. Devenir du radical n-pentyle**

La réaction d'amorçage du cyclopentane par rupture de liaison C-C a été écrite en utilisant l'approche biradicalaire. Les réactions du biradical n-pentyle ont été détaillées (Figure 6-4). Ce biradical peut réagir soit par recombinaison (pour former l'alcane de départ), soit par

dismutation (formation de 1-pentène), soit par β -scission pour former le biradical n-propyle et l'éthylène. Le biradical n-propyle peut réagir par recombinaison pour former le cyclopropane et par dismutation pour former le propène. Il est intéressant de remarquer que l'ensemble des réactions qui viennent d'être décrites conduit à la formation d'espèces moléculaires.

La réaction d'amorçage du cyclopentane par rupture de liaison C-H a également été écrite bien que cette dernière réaction soit beaucoup moins facile que la réaction d'amorçage du cyclopentane par rupture de liaison C-C. Les paramètres cinétiques des réactions présentées ci-dessus sont récapitulés dans le Tableau 6-3.

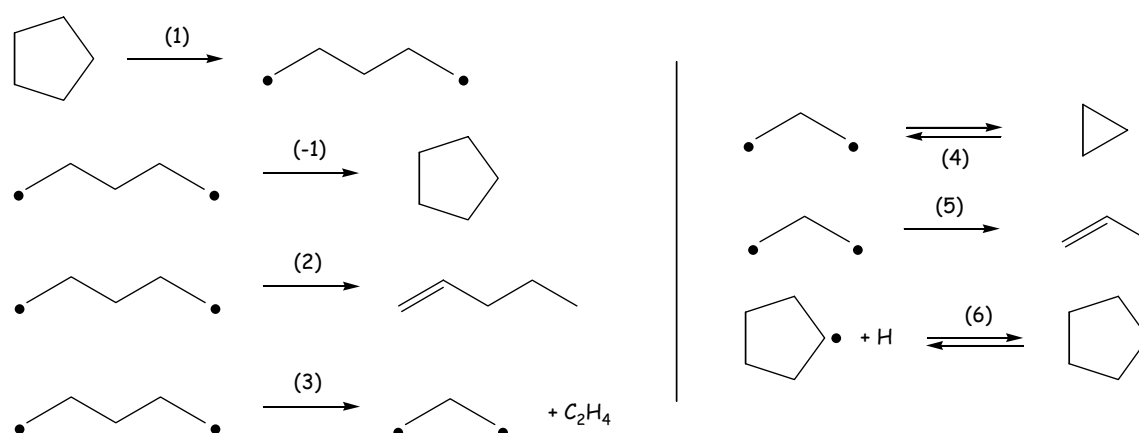


Figure 6-4 : Réactions impliquées au cours de l'étape d'amorçage du cyclopentane.

Tableau 6-3 : Paramètres cinétiques des réactions impliquées dans l'étape d'amorçage du cyclopentane. Les constantes de vitesses sont de la forme $k=A \times T^n \times \exp(-E_a/RT)$ (unités : mol, cm³, s, cal).

| voie de la Figure 6-4 | lg(A) | n | E _a | source |
|-----------------------|-------|--------|----------------|--------------------------|
| 1 | 18,8 | -0,466 | 85180 | [Sirjean et al. (2006)] |
| -1 | 9,8 | 0,311 | 1700 | [Sirjean et al. (2006)] |
| 2 | 6,8 | 1,480 | 7760 | [Sirjean et al. (2006)] |
| 3 | 9,8 | 1,1 | 26160 | [Sirjean et al. (2006)] |
| 4 | 15,8 | 0 | 63300 | estimation formule {4-9} |
| 5 | 12,2 | 0 | 9500 | [Benson (1961)] |
| 6 | 14 | 0 | 0 | [Allara et Shaw (1980)] |

✓ Réactions de métathèse sur le cyclopentane et réactions de décomposition du radical cyclopentyle

Les réactions de métathèse de radicaux sur le cyclopentane vont conduire à la formation du radical cyclopentyle (Figure 6-5). Les paramètres cinétiques utilisés pour ce type de réaction sont ceux utilisés par le logiciel Exgas (Chapitre 4).

Le radical cyclopentyle peut réagir par des réactions de β -scission. La réaction de β -scission par rupture d'une liaison C-C mène à l'ouverture du cycle et conduit à la formation du radical pent-4-èn-1-yle tandis que la réaction de β -scission par rupture d'une liaison C-H conduit à la formation d'une molécule de cyclopentène et d'un atome d'hydrogène (Figure 6-5).

Le radical pent-4-èn-1-yle peut réagir par β -scission (formation d'une molécule d'éthylène et d'un radical allyle). Les réactions d'isomérisation intramoléculaire par transfert d'un atome d'hydrogène ont été écrites de manière systématique même si la réaction qui conduit à la formation du radical pent-4-èn-3-yle stabilisé par résonance est la plus facile. Les réactions de décomposition par β -scission et d'isomérisation des nouveaux radicaux créés ont également été prises en compte.

Pour les réactions impliquant des espèces linéaires, les paramètres cinétiques utilisés sont ceux proposés par Exgas (Chapitre 4). Les paramètres cinétiques des réactions de β -scission du radical cyclopentyle sont récapitulés dans le Tableau 6-4.

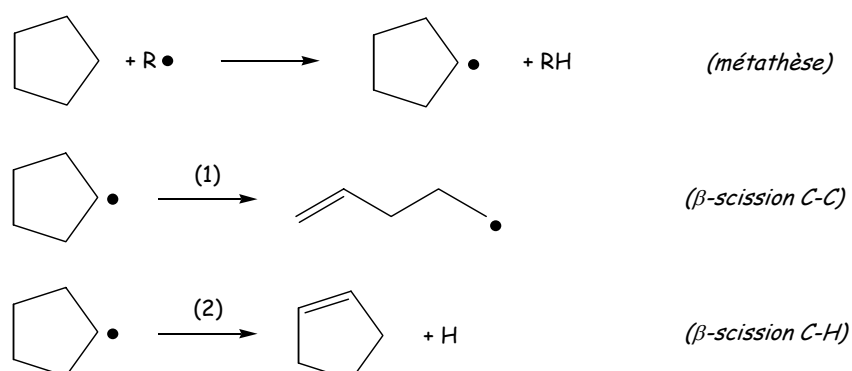


Figure 6-5 : Réaction de formation et de consommation du radical cyclopentyle.

Tableau 6-4 : Paramètres cinétiques des réactions de consommation du radical cyclopentyle. Les constantes de vitesses sont de la forme $k=A \times T^n \times \exp(-E_a/RT)$ (unités : mol, cm³, s, cal).

| voie de la Figure 6-5 | lg(A) | n | E _a | source |
|-----------------------|-------|------|----------------|-------------------------|
| 1 | 14,4 | 0 | 31990 | [Gierczak et al., 1986] |
| 2 | 14,6 | 0,08 | 36560 | [Sirjean, 2006] |

✓ **Les réactions d'amorçage unimoléculaire du 1-pentène**

Le 1-pentène est une espèce très importante du point de vue cinétique (même si sa concentration reste faible quelque soient les conditions expérimentales) car il s'agit de l'espèce moléculaire qui va être à l'origine de la formation des radicaux libres.

Les réactions d'amorçage unimoléculaire du 1-pentène par rupture de liaisons C-C ont été écrites de manière systématique (Figure 6-6). Mais pour les réactions d'amorçage unimoléculaire par rupture de liaison C-H nous avons considéré uniquement la réaction qui conduit au radical pent-4-èn-3-yle stabilisé par résonance (Figure 6-6). L'ensemble des réactions qui vient d'être cité conduit à la formation de radicaux dont les réactions sont traitées dans la base C₀-C₆.

La réaction moléculaire (mécanisme concerté) de décomposition du 1-pentène par rétro-ène a également été écrite (Figure 6-6). Cette réaction conduit à la formation de deux produits moléculaires : l'éthylène et le propène. Cette voie concurrence les réactions d'amorçage par voies radicalaires.

Les paramètres cinétiques des réactions présentées ci-dessus sont récapitulés dans le Tableau 6-5.

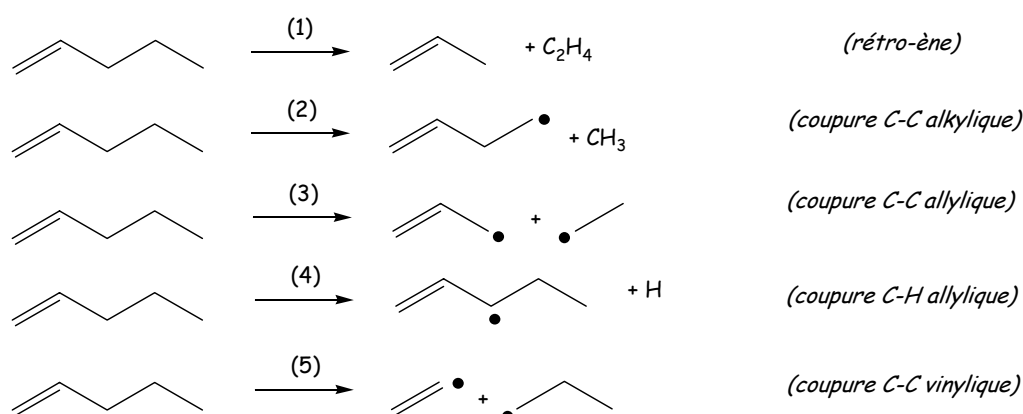


Figure 6-6 : Principales réactions de consommation du 1-pentène.

Tableau 6-5 : Paramètres cinétiques des réactions d'amorçage du 1-pentène. Les constantes de vitesses sont de la forme $k=A \times T^n \times \exp(-E_a/RT)$ (unités : mol, cm³, s, cal).

| voie de la Figure 6-6 | lg(A) | n | Ea | source |
|-----------------------|-------|---|--------|----------------------------|
| 1 | 12,5 | 0 | 57430 | <i>Tsang(1978)</i> |
| 2 | 16,0 | 0 | 85097 | <i>Warth et al. (1998)</i> |
| 3 | 16,0 | 0 | 71341 | <i>Tsang (1978)</i> |
| 4 | 13,9 | 0 | 84970 | <i>Warth et al. (1998)</i> |
| 5 | 16,0 | 0 | 102000 | <i>Warth et al. (1998)</i> |

Remarque : Les réactions de métathèse de radicaux sur le 1-pentène ont été écrites de manière systématique bien que ce type de réaction (acte bimoléculaire) soit défavorisé par la concentration de 1-pentène qui reste faible quelque soient les conditions de température et de temps de passage. Les paramètres cinétiques utilisés sont ceux proposés par le logiciel Exgas. Cette remarque est également valable pour les réactions « ène » et les réactions d'amorçage bimoléculaire du 1-pentène (actes bimoléculaires) qui ont été prises en compte.

✓ Les réactions de la base C₀-C₆

Cette base est constituée des réactions des petites espèces entre elles, des réactions des hydrocarbures insaturés à trois et quatre atomes de carbone et des réactions de certains hydrocarbures à cinq et six atomes de carbone (réactions du cyclopentène, réactions décrivant le passage des hydrocarbures à cinq atomes de carbone à ceux à six atomes de carbone).

Le cyclopentène et le cyclopentadiène sont des produits dont la formation a été observée. Au cours des travaux de simulation, nous avons pu constater que dans les conditions de notre étude la voie radicalaire seule ne permettait pas de rendre compte de la formation du cyclopentadiène à partir du cyclopentène. Ceci nous a amené à prendre en compte la réaction moléculaire d'élimination par laquelle le cyclopentène conduit à la formation de cyclopentadiène et d'hydrogène par un mécanisme concerté.

Les réactions d'amorçage unimoléculaire du cyclopentène ont également été écrites en suivant une approche biradicalaire et les réactions des biradicaux obtenus ont été détaillées en suivant une approche similaire à celle utilisée pour le biradical n-pentyle.

I.2.2. Comparaison modèle/expérience et analyse cinétique du mécanisme

Le modèle de la décomposition thermique du cyclopentane décrit dans la partie précédente est constitué de 570 réactions impliquant 170 espèces. Les résultats fournis par le modèle ont été

comparés aux résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude expérimentale de la décomposition thermique du cyclopentane à faible conversion.

✓ **Comparaison entre modèle et expérience**

Le modèle a été confronté aux résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto agité par jets gazeux (températures : 873 - 953 K ; temps de passage : < 5 s ; fraction molaire en entrée du réacteur : 0,04 pour l'hydrocarbure et 0,96 pour l'hélium ; pression atmosphérique).

L'accord entre les valeurs de conversions obtenues expérimentalement et les valeurs obtenues par simulation est satisfaisant quelque soient les conditions de l'étude (Figure 6-7).

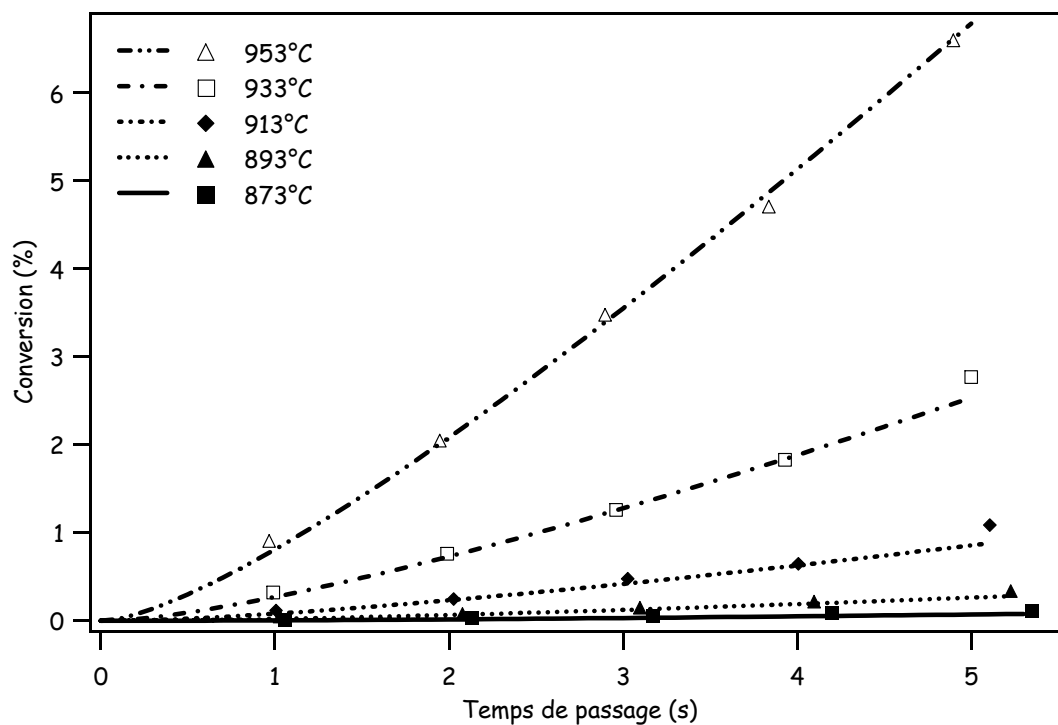


Figure 6-7 : Comparaison entre conversion obtenue par simulation et conversion expérimentale ($x_{HC}^e=0,04$).

Les valeurs des fractions molaires des principaux produits de la réaction (hydrogène, éthylène, propène, cyclopentadiène, cyclopentène et 1-pentène) qui ont été obtenues par simulation et qui ont été obtenues au cours de l'étude expérimentale ont été confrontées (Figure 6-8). Globalement l'accord entre simulation et expérience est satisfaisant. On peut observer que les valeurs obtenues par simulation sont légèrement sous-estimées par rapport aux valeurs expérimentales pour l'hydrogène et le cyclopentène.

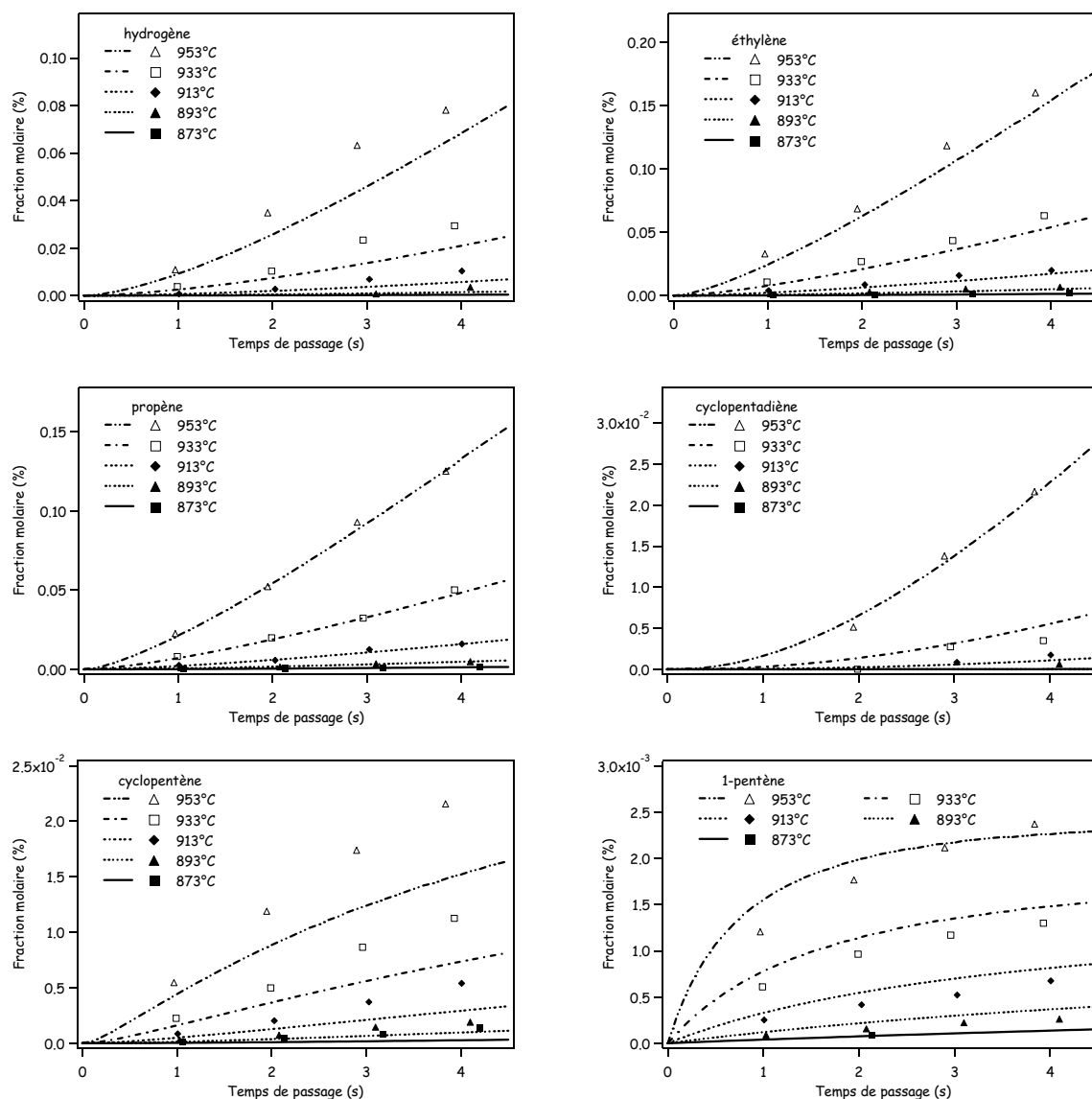


Figure 6-8 : Comparaison des fractions molaires expérimentales et simulées des principaux produits de la réaction.

✓ **Analyse cinétique du mécanisme**

Une analyse de flux a été réalisée pour une température de 953 K et un temps de passage de 5 s. Dans ces conditions la conversion du cyclopentane est de 6,75% (Figure 6-9).

Comme dans le cas du tricyclodécane, l'analyse de flux permet de souligner l'importance cinétique de la réaction d'amorçage unimoléculaire du cyclopentane. Le cyclopentane est principalement consommé par deux voies : la réaction d'amorçage unimoléculaire qui conduit au biradical n-pentyle et les réactions de métathèse de radicaux (principalement les radicaux allyles et les atomes d'hydrogène) sur le cyclopentane qui conduisent à la formation du radical cyclopentyle.

La réaction de consommation du biradical n-pentyle la plus facile est la réaction de recombinaison qui reconduit au cyclopentane ; en effet c'est cette réaction qui possède l'énergie d'activation la plus faible (Figure 6-10). Le biradical réagit également par réaction de dismutation intramoléculaire pour donner le 1-pentène. La réaction de β -scission du biradical apparaît négligeable par rapport aux réactions de recombinaison et de dismutation (énergie d'activation la plus forte ; Figure 6-10). Le 1-pentène réagit par deux voies : la réaction moléculaire rétroène (18%) et la réaction d'amorçage unimoléculaire par rupture de la liaison C-C allylique (81%). Cette dernière réaction est très importante car c'est elle qui est à l'origine de la formation de radicaux libres (en particulier le radical allyle) qui vont pouvoir réagir par métathèse sur le cyclopentane et former des chaînes de propagation. On observe également que la part de la voie moléculaire dans la consommation du 1-pentène diminue au profit de la voie radicalaire lorsque la température augmente (pour $T=873\text{K}$ et $\tau=5\text{s}$, le rapport des vitesses de consommation des deux voies est de 2,5 ; il est de 4,7 pour $T=953\text{K}$ et $\tau=5\text{s}$).

Dans le domaine de l'étude, la **longueur de chaîne** varie très peu : elle est égale à 63 pour $T=873\text{K}$ et $\tau=5\text{s}$ et est de 77 pour $T=953\text{K}$ et $\tau=5\text{s}$.

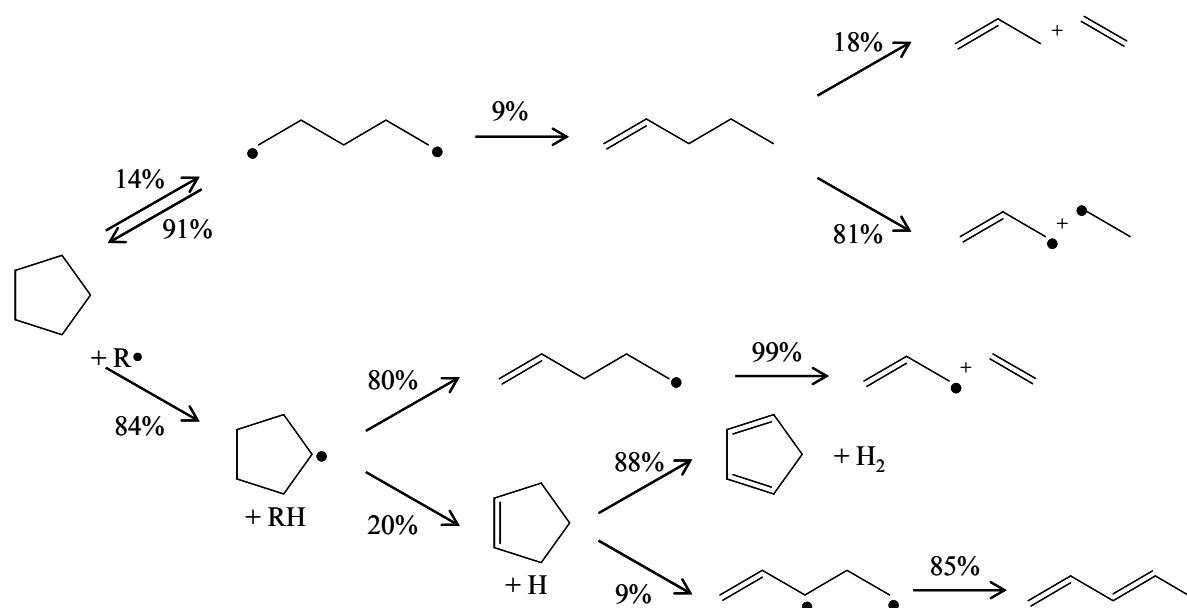


Figure 6-9 : Diagramme de flux de la décomposition thermique du cyclopentane pour une conversion de 6,75% ($T=953\text{K}$, $\tau=5\text{s}$, $x_{\text{HC}}^e=0,04$).

Le radical cyclopentyle (obtenue par métathèse de radicaux sur le cyclopentane) réagit principalement par deux voies. Le processus le plus important est la réaction de β -scission par rupture de liaison C-C (ouverture du cycle) qui conduit à la formation du radical pent-4-èn-1-yle.

Ce radical se décompose très facilement en radical allyle et éthylène. Le second processus de consommation du radical cyclopentyle est la réaction de β -scission par rupture de liaison C-H qui conduit à la formation d'une molécule de cyclopentène et d'un atome d'hydrogène. Le cyclopentène réagit principalement par la réaction d'élimination qui conduit à la formation d'une molécule de cyclopentadiène et d'une molécule d'hydrogène. Il réagit aussi par amorçage unimoléculaire (rupture de la liaison allylique). Le nouveau biradical obtenu réagit principalement par réaction de transfert d'atome d'hydrogène intramoléculaire pour former le 1,3-pentadiène.

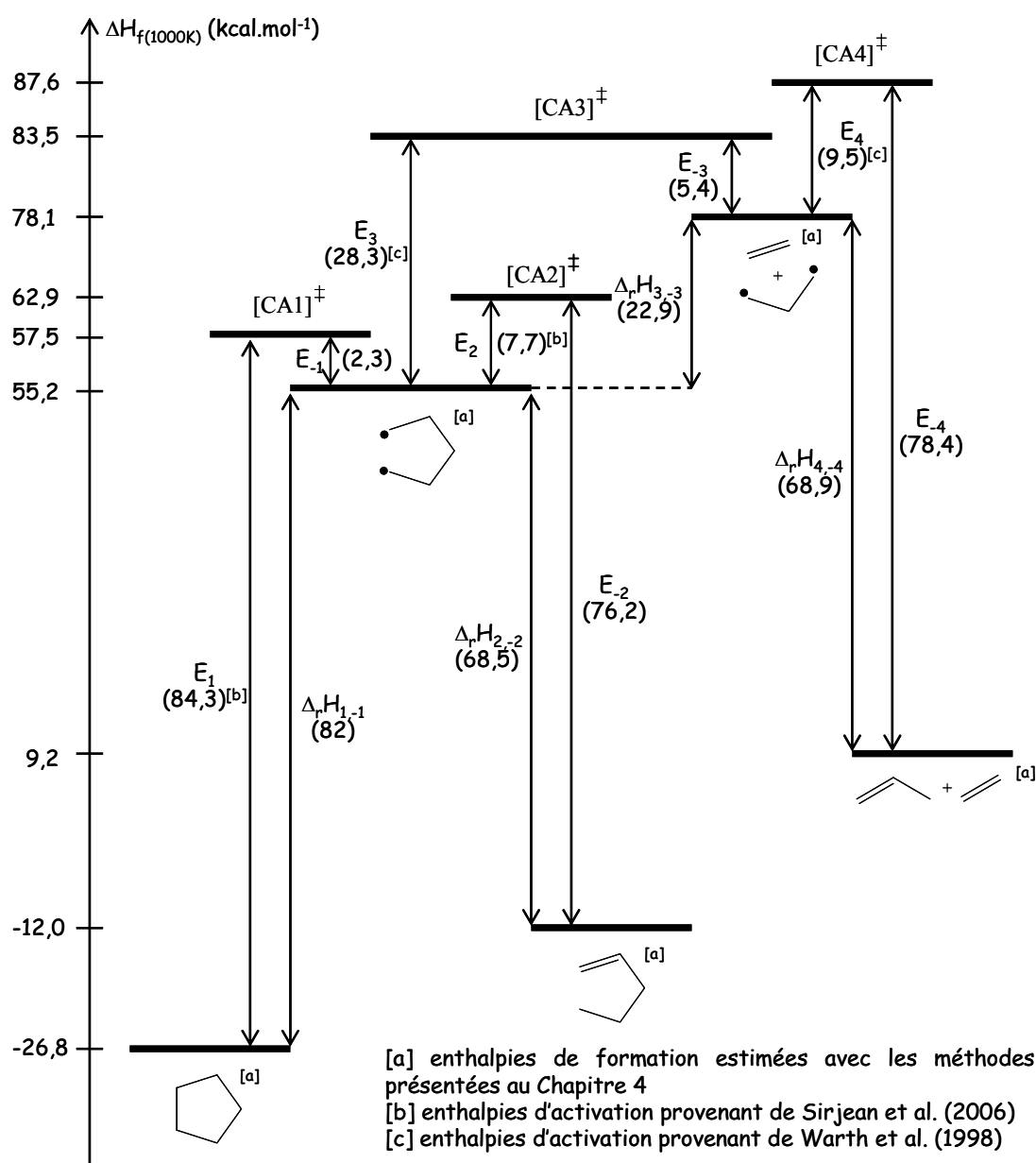


Figure 6-10 : Enthalpies de formation associées aux processus d'amorçage du cyclopentane.

✓ Analyse de sensibilité

Des analyses de sensibilité ont été réalisées pour trois espèces : le cyclopentane (réactif), le 1-pentène et le cyclopentène (Figure 6-11).

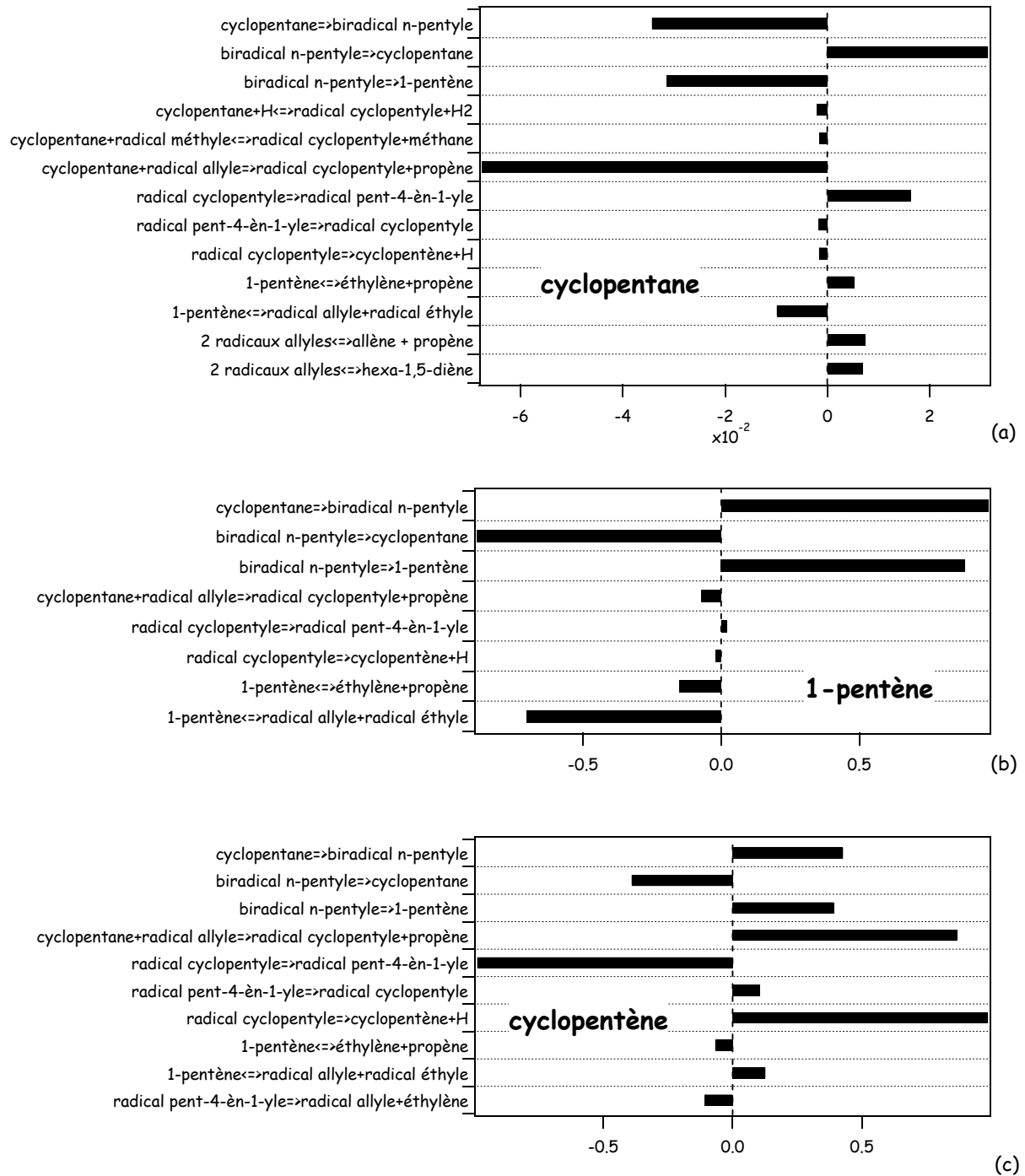


Figure 6-11 : Analyses de sensibilité réalisées pour (a) le cyclopentane (réactif), (b) le 1-pentène et (c) le cyclopentène ($T=953K$, $\tau=5s$, $x_{HC}^e=0,04$).

L'analyse de sensibilité réalisée sur le **cyclopentane** (Figure 6-11a) montre que les réactions ayant le plus d'influence positive sur la consommation de cette espèce sont : la réaction d'amorçage unimoléculaire du cyclopentane menant au biradical n-pentyle, la réaction de dismutation du biradical n-pentyle en 1-pentène, la réaction de métathèse du radical allyle sur le cyclopentane et la réaction d'amorçage unimoléculaire du 1-pentène par rupture de la liaison C-C allylique. Quelques réactions exercent une influence négative sur la consommation du réactif : la réaction de recombinaison du biradical n-pentyle, la réaction de décomposition du radical cyclopentyle en radical pent-4-èn-1-yle (cette réaction, qui conduit à la formation de radicaux allyliques, concurrence l'autre voie de décomposition du radical cyclopentyle qui conduit à la formation d'atomes d'hydrogène plus réactif par réaction de métathèse sur le cyclopentane), la réaction de décomposition « ène » du 1-pentène (réaction qui conduit à la formation d'espèces moléculaires et qui concurrence la voie d'amorçage par rupture de la liaison C-C allylique générant les radicaux allyle et éthyle), et par les réactions de terminaison (par combinaison et par dismutation) des radicaux allyliques (réactions qui concurrencent la réaction de métathèse du radical allylique sur le cyclopentane).

D'après l'analyse de sensibilité sur le **1-pentène** (Figure 6-11b), deux types de réactions ont une influence positive sur la formation de cette espèce : la réaction d'amorçage unimoléculaire du cyclopentane et la réaction de dismutation du biradical n-pentyle. Les réactions qui exercent une influence négative sur sa fraction molaire sont : la réaction de recombinaison du biradical (concurrente de la réaction de dismutation), la réaction de métathèse du radical allyle sur le cyclopentane (qui concurrence la réaction d'amorçage unimoléculaire du cyclopentane), la réaction de décomposition « ène » et la réaction d'amorçage unimoléculaire du 1-pentène par rupture de la liaison C-C allylique.

La concentration de **cyclopentène** (Figure 6-11c) est fortement influencée par les réactions de l'étape d'amorçage (réaction d'amorçage unimoléculaire du cyclopentane et réactions de recombinaison et de dismutation du biradical), la réaction de métathèse du radical allyle sur le cyclopentane (génération du radical cyclopentyle précurseur du cyclopentène) et les réactions du 1-pentène (réaction de décomposition « ène » et réaction d'amorçage unimoléculaire par rupture de la liaison C-C allylique). Les réactions de consommation du radical cyclopentyle (par β -scission de la liaison C-C et par β -scission de la liaison C-H) sont deux réactions concurrentes. La réaction de décomposition par β -scission de la liaison C-H mène directement à la formation de cyclopentène tandis que la réaction de décomposition par β -scission de la liaison C-C conduit à la formation du radical allylique et de l'éthylène.

II. Etude de la décomposition thermique du cyclohexane

Une étude de la décomposition thermique d'un deuxième alcane cyclique, le cyclohexane (C_6H_{12}), a été effectuée. Ces expériences ont été réalisées pour obtenir de nouvelles informations sur les réactions d'amorçage unimoléculaire des alcanes cycliques. L'écriture d'un mécanisme de la décomposition thermique de cet alcane n'a pas pu être réalisée dans le cadre de la thèse.

Les conditions de l'étude expérimentale de la pyrolyse du cyclohexane sont les suivantes :

- températures : 873, 923, 973, 1023 et 1073 K.
- temps de passage : 1, 2 et 4 s.
- composition molaire de flux en entrée du réacteur : 0,04 pour le cyclohexane et 0,96 pour l'hélium.

II.1. Conversion du cyclohexane

L'évolution de la conversion semble être linéaire pour les températures les plus basses de l'étude (873 et 923 K). A partir de 973 K on observe l'apparition d'une courbure orientée vers le bas (liée à la conversion importante) qui s'accroît lorsque la température augmente (Figure 6-12). Les expériences réalisées à 1073K nous ont permis d'atteindre des conversions proches de 80%.

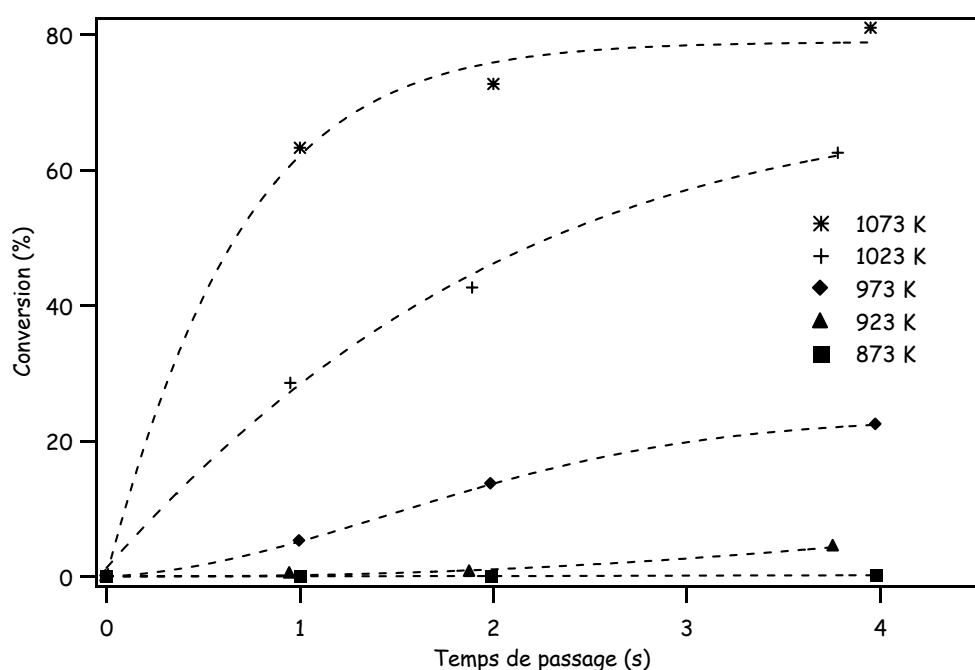


Figure 6-12 : Conversion du cyclohexane.

II.2. Produits de la réaction

Au cours de cette étude, 26 produits de la réaction ont été identifiés et dosés. Il s'agit de l'hydrogène, d'hydrocarbures légers (méthane, acétylène, éthylène, éthane, propadiène, propyne, propène, vinyl-acétylène, 1-butyne, 1,2-butadiène, 1,3-butadiène, 1,3-cyclopentadiène, cyclohexène et 1-hexène) et de composés aromatiques (benzène, toluène, styrène, indène, naphthalène, 1- et 2-méthyl-naphthalène, acénaphthalène, phénanthrène, anthracène et biphényle).

✓ Distribution des produits de la réaction

La distribution des produits de la réaction a été tracée pour une température de 973 K et un temps de passage de 1 s (Figure 6-13). Dans ces conditions, la conversion du réactif est de l'ordre de 13,6%.

Les produits dont les sélectivités molaires sont les plus importantes sont l'**hydrogène** (27%), le **1,3-butadiène** (27%) et l'**éthylène** (23%). Viennent ensuite le propène (10%), le méthane (6%) et l'éthane (3%). Parmi les espèces dont les sélectivités sont plus faibles (aux environs de 1%), on trouve le 1,3-cyclopentadiène, le benzène et le cyclohexène.

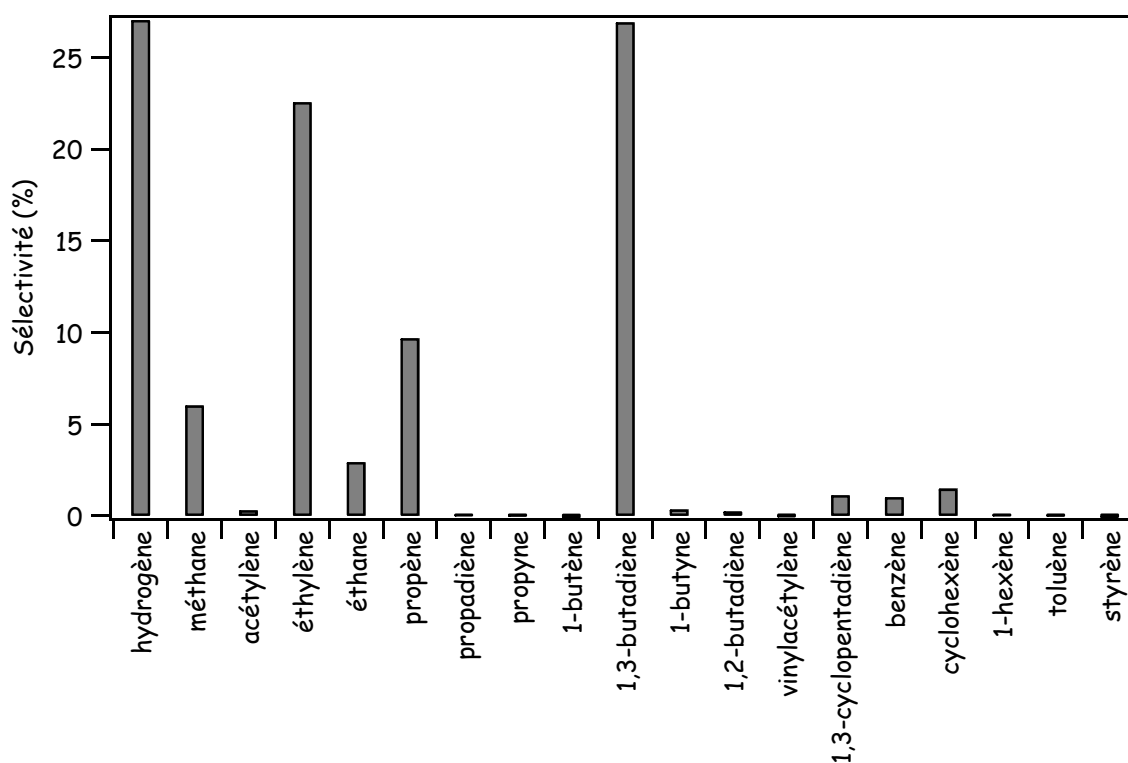


Figure 6-13 : Distribution des produits pour un temps de passage de 1 s et une température de 973 K (conversion égale à 13,6 %).

✓ Evolution des fractions molaires des produits de la réaction

Nous avons choisi de présenter l'évolution des fractions molaires de produits caractéristiques de la décomposition thermique du cyclohexane : le 1-hexène qui d'après l'approche biradicalaire est un produit obtenu lors de l'étape d'amorçage unimoléculaire, le cyclohexène qui est un produit issu du radical cyclohexyle et le 1,3-butadiène qui est un des produits de la réaction obtenu en quantité importante.

On peut observer que la fraction molaire de 1-hexène évolue de manière sensible quand la température augmente (Figure 6-14). A 873 K elle semble être une fonction linéaire du temps de passage. A 923 K on distingue déjà une courbure orientée vers le bas et à 973 K la fraction molaire augmente très rapidement pour les temps de passage les plus faibles puis passe par un maximum avant de décroître plus lentement.

On observe des évolutions similaires pour le cyclohexène et le 1,3-butadiène à ceci près que la décroissance de leur fraction molaire a lieu pour des températures plus élevées, respectivement 1023 et 1073 K (Figure 6-15 et Figure 6-16).

Les fractions molaires des espèces en sortie du réacteur se trouvent dans l'[Annexe 6-2](#).

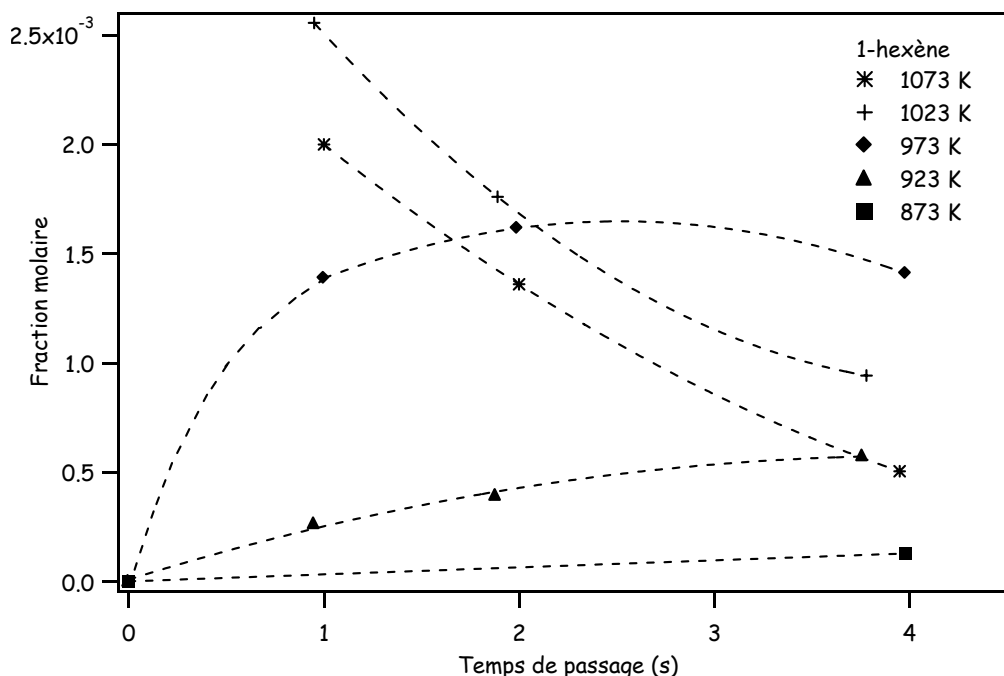


Figure 6-14 : Evolution de la fraction molaire de 1-hexène avec la température et le temps de passage.

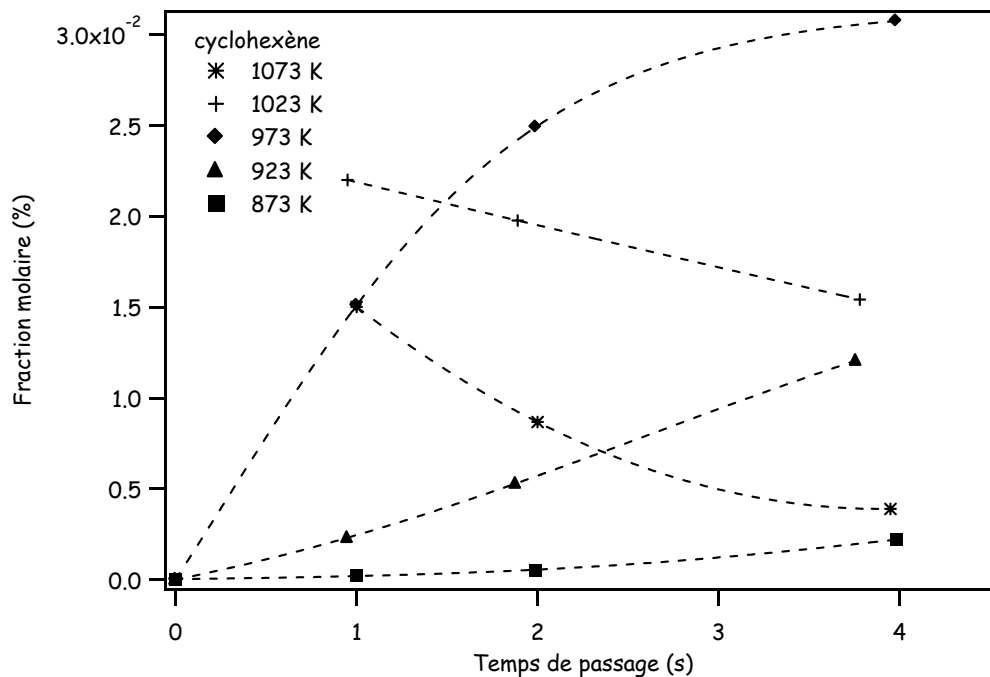


Figure 6-15 : Evolution de la fraction molaire de cyclohexène avec la température et le temps de passage.

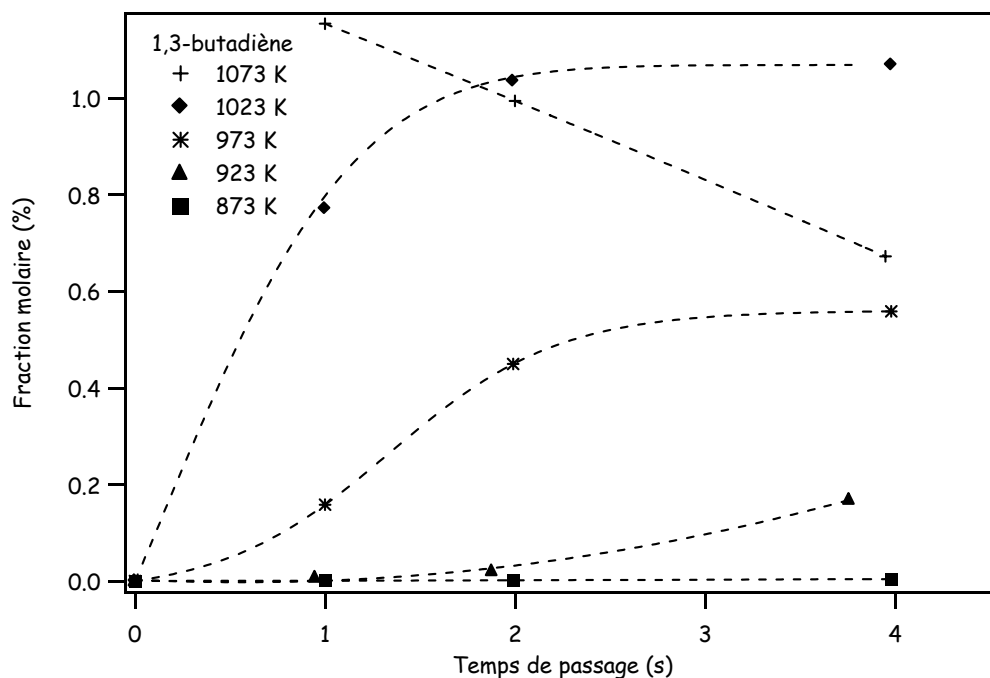


Figure 6-16 : Evolution de la fraction molaire de 1,3-butadiène avec la température et le temps de passage.

✓ Etude de la sélectivité des produits de la réaction

Une étude de la sélectivité des produits de la réaction a été réalisée pour une température de 923 K (conversion inférieure à 5%). Les produits de la réaction vraisemblablement primaires sont : l'hydrogène, l'éthylène, le propène, le 1,3-butadiène (représentés sur la Figure 6-17), le cyclohexène, le 1-hexène (Figure 6-18), le méthane et l'éthane. Les sélectivités extrapolées à l'origine des produits vraisemblablement primaires sont rassemblées dans le Tableau 6-6. La somme des sélectivités extrapolées à l'origine est légèrement inférieure à 1.

Les autres produits, comme le 1,3-cyclopentadiène et les aromatiques (benzène, toluène, etc...) sont vraisemblablement des produits secondaires.

Tableau 6-6 : Sélectivité des produits de la réaction extrapolée à l'origine (T=973 K).

| Produits | Sélectivité à l'origine |
|---------------|-------------------------|
| éthylène | 0,354 |
| hydrogène | 0,322 |
| 1,3-butadiène | 0,109 |
| cyclohexène | 0,091 |
| éthane | 0,087 |
| propène | 0,086 |
| méthane | 0,072 |
| 1-hexène | 0,008 |
| <i>total</i> | <i>1,129</i> |

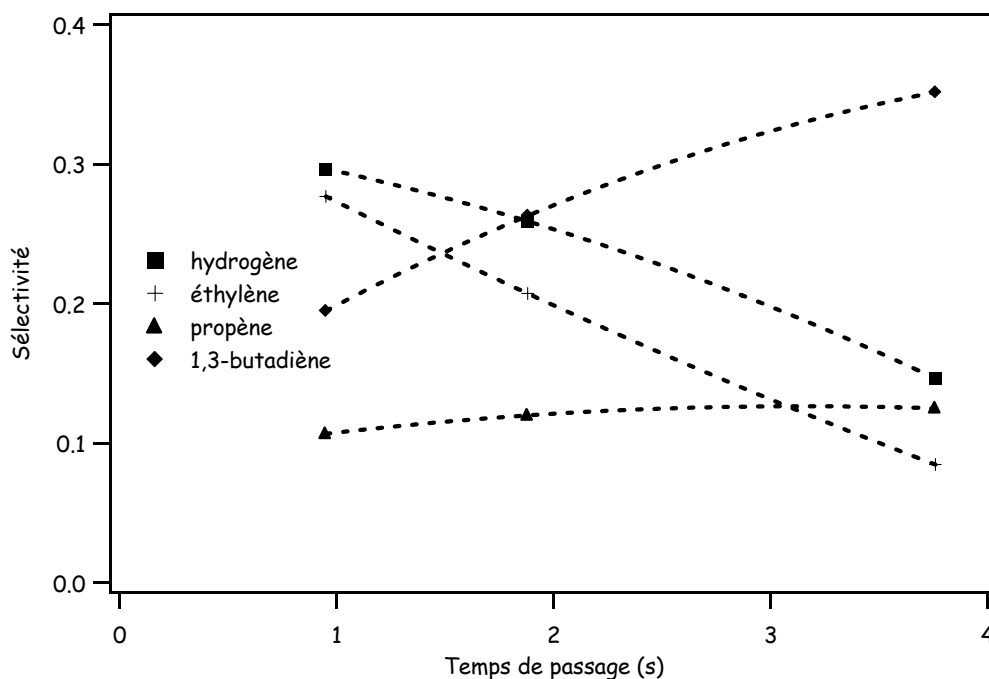


Figure 6-17 : Evolution de la sélectivité de l'hydrogène, de l'éthylène, du propène, et du 1,3-butadiène (T=973 K).

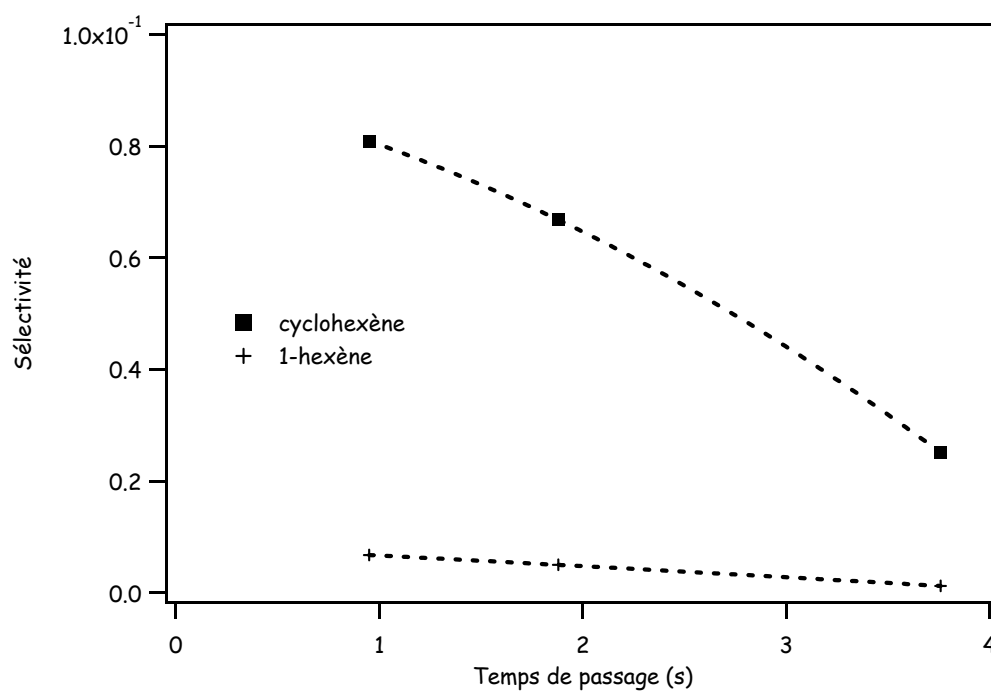


Figure 6-18 : Evolution de la sélectivité du 1-hexène et du cyclohexène (T=973 K).

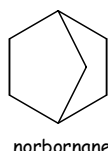
III. Etude de la décomposition thermique du norbornane

Dans cette partie, nous présentons les résultats expérimentaux obtenus lors de l'étude de la décomposition thermique du norbornane, un alcane bicyclique. La modélisation de la pyrolyse de cet hydrocarbure n'a pas pu être réalisée dans le cadre de la thèse, cependant des pistes sont données pour la construction du mécanisme.

III.1. Etude expérimentale

L'étude expérimentale de la décomposition thermique du norbornane, dont la structure est présente dans la molécule de tricyclodécane, a été réalisée pour de faibles conversions (inférieures à 25%) dans le but de mieux comprendre les phénomènes qui interviennent lors de l'étape d'amorçage de la réaction : ouverture de cycles et devenir des biradicaux obtenus.

Le norbornane, de formule brute C_7H_{12} , est un alcane bicyclique ponté dont le nom générique est bicyclo[2.2.1]heptane. Il s'agit d'un produit rare vendu au détail (200€ pour 100g) qui nous a été fourni par la société Sigma-Aldrich.



Contrairement à la plupart des hydrocarbures de masses molaires voisines, le norbornane est solide à température ambiante. Sa température de fusion est 360 K [Burwell et al. (1957)] et sa température d'ébullition est 381 K [Desty et Whyman (1957)]. Par conséquent, pour pouvoir étudier la décomposition thermique de ce composé avec le dispositif expérimental prévu pour les liquides, nous avons décidé de dissoudre le norbornane dans un solvant. Le solvant retenu pour cette étude est le benzène car en dépit de sa toxicité il présente deux avantages majeurs :

- Premièrement, c'est un très bon solvant pour de nombreux hydrocarbures et en particulier pour le norbornane. Un mélange contenant environ 20% en masse de norbornane et 80% en masse de benzène a été réalisé dans le cadre de cette étude.

- Deuxièmement, le benzène est un hydrocarbure très stable en raison de son caractère aromatique et donc il est peu réactif à basse température, ce que nous avons vérifié expérimentalement (cf. § III.1.4).

Les résultats expérimentaux concernant l'étude de la décomposition thermique du norbornane dissous dans le benzène ont été obtenus dans les conditions suivantes :

- composition molaire du mélange réactionnel en entrée du réacteur :
 - norbornane : 0,07
 - benzène : 0,036
 - hélium (gaz inerte diluant) : 0,957
- gamme de températures : 873 à 973 K.
- gamme de temps de passage : 1 à 4s.

III.1.1. Conversion du norbornane

La conversion du norbornane a été calculée à partir des produits de la réaction (Figure 6-19). Dans le domaine de l'étude, la conversion atteint déjà 23% pour une température de 973 K et un temps de passage de 4s.

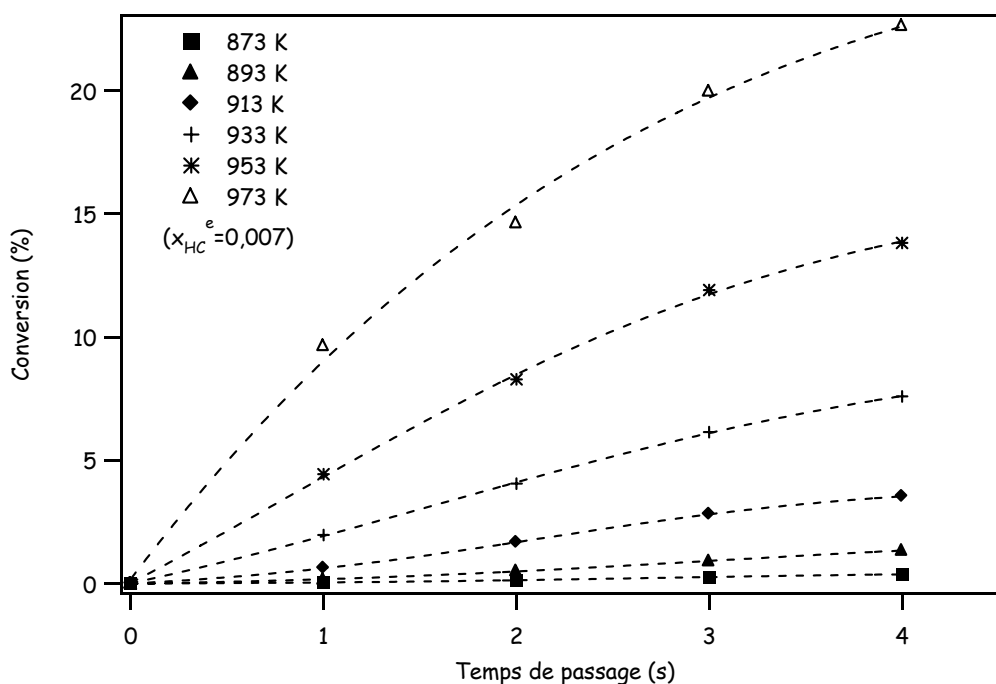


Figure 6-19 : Conversion du norbornane.

On constate que pour les températures les plus basses (873 - 933 K) la conversion évolue de manière linéaire avec le temps de passage. Pour les températures supérieures à 953 K, on observe l'apparition d'une légère courbure orientée vers le bas. Cette courbure est la conséquence de la diminution de la concentration du réactif.

III.1.2. Nature des produits de la réaction

Lors de cette étude, 25 produits de la réaction (en plus du norbornane et du benzène) ont été identifiés et quantifiés par chromatographie en phase gazeuse. Ces produits sont par masse molaire croissante :

- | | | |
|-------------|--------------------------------|----------------------------------|
| ○ hydrogène | ○ 1,3-butadiène | ○ 4-méthylcyclohexène |
| ○ méthane | ○ 1,3-cyclopentadiène | ○ méthylène-cyclohexane |
| ○ acétylène | ○ 1,3-cyclohexadiène | ○ Produit non identifié (traces) |
| ○ éthylène | ○ 1,4-cyclohexadiène | ○ styrène |
| ○ éthane | ○ 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène | ○ indène |
| ○ allène | ○ 1,3,5-hexadiène | ○ naphthalène |
| ○ propyne | ○ toluène | ○ biphényle |
| ○ propène | ○ 3-ethyl-cyclopentène | |
| ○ 1-butène | ○ éthényl-cyclopentane | |

On retrouve de nombreux produits formés lors des réactions de pyrolyse du tricyclodécane, du cyclopentane et du cyclohexane, mais parmi ces produits, quatre n'ont été observés que pour le norbornane : il s'agit du 3-ethyl-cyclopentène, de l'éthényl-cyclopentane, du 4-méthylcyclohexène et du méthylène-cyclohexane (Figure 6-20).

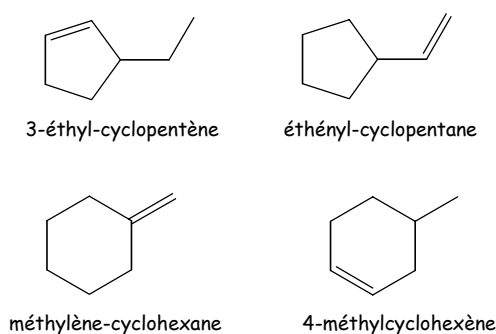


Figure 6-20 : Espèces propres à la décomposition thermique du norbornane.

Le benzène fait peut être parti des produits de la réaction. Cependant l'éventuelle quantité de benzène produite par la réaction est masquée par la quantité importante de benzène présent

dans le mélange réactionnel en entrée du réacteur en tant que solvant du norbornane. Le benzène va principalement conduire à la formation de radicaux phényles. Ces radicaux sont à l'origine de la formation du toluène, du styrène, de l'indène, du naphthalène et du biphenyle que nous avons pu observer expérimentalement. Par conséquent, nous n'avons pas tenu compte de ces espèces pour le calcul de la conversion du norbornane.

III.1.3. Produits de la réaction

✓ Distribution des produits de la réaction

Les produits dont les fractions molaires sont les plus importantes dans le domaine de l'étude sont l'hydrogène, l'éthylène et le 1,3-cyclopentadiène (Figure 6-21). Des quantités notables de méthane, de propène et de 1,3-butadiène ont également été détectées, mais dans des proportions moins importantes que pour les trois principaux produits de la réaction.

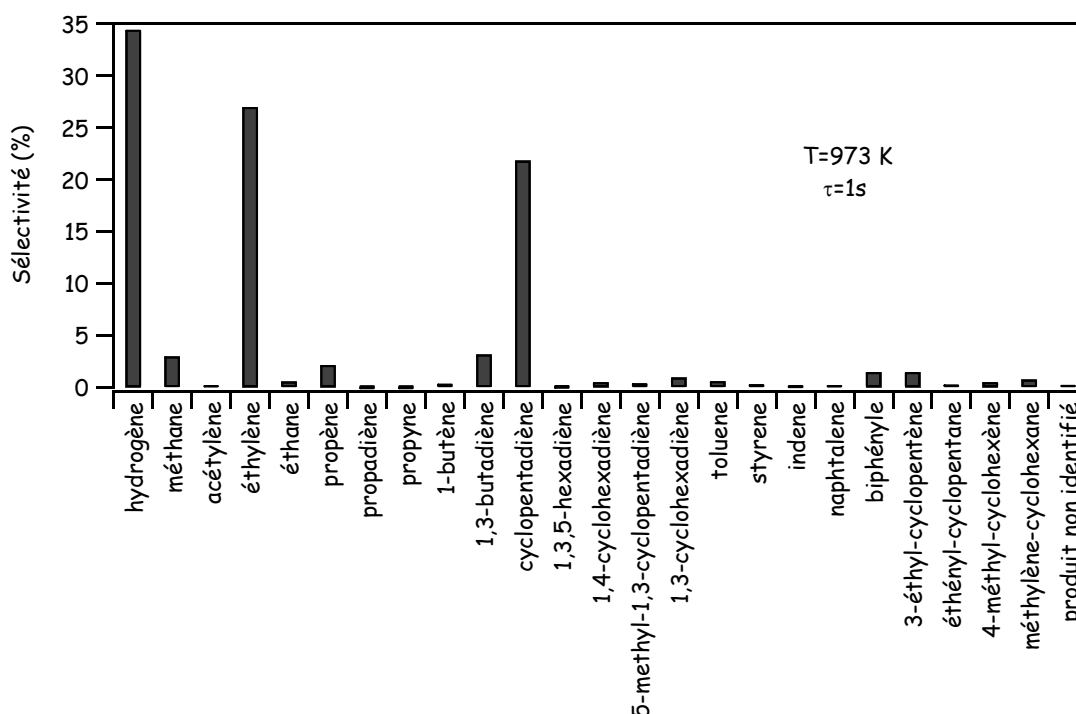


Figure 6-21 : Distribution des produits de la réaction (T=973 K - $\tau=1s$).

Dans le domaine de notre étude, la distribution des produits varie très peu avec la température et le temps de passage. Les trois produits principaux de la réaction de décomposition thermique

du norbornane sont formés en quantité quasi équimolaire et les courbes représentatives de l'évolution de leur fraction molaire en fonction du temps de passage et de la température ont des allures très similaires (Figure 6-22). L'ensemble des résultats expérimentaux (évolution des fractions molaires des produits de la réaction en fonction de la température et du temps de passage) se trouve en Annexe 6-3.

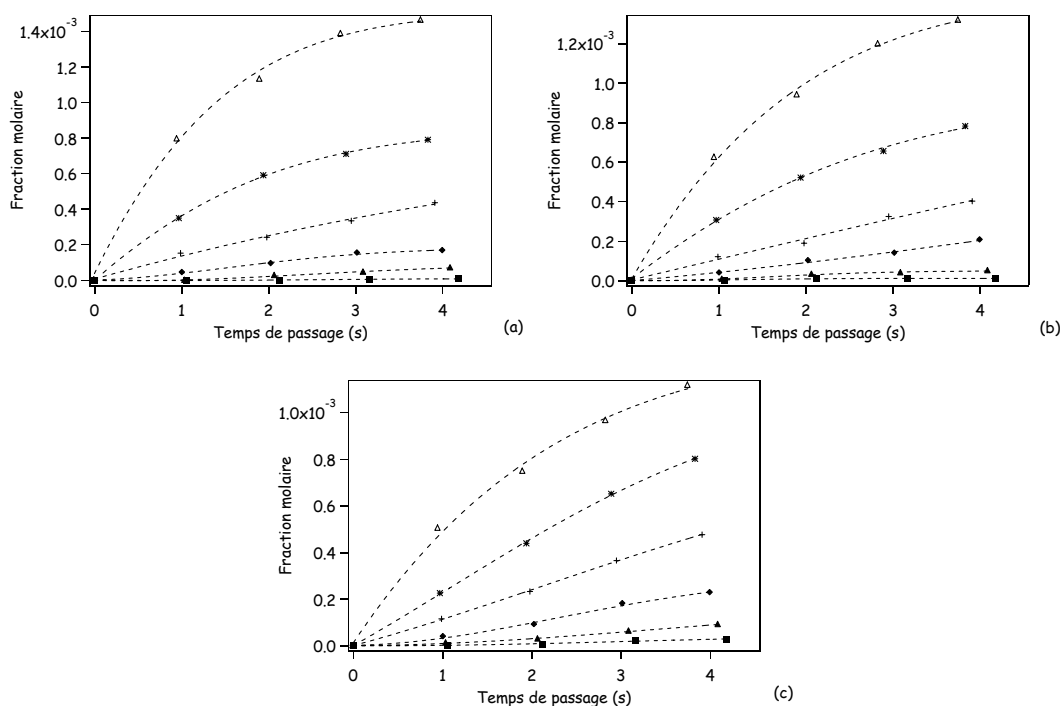


Figure 6-22 : Fractions molaires des principaux produits de la réaction ; (a) hydrogène, (b) éthylène et (c) cyclopentadiène (■ 873 K, ▲ 893 K, ◆ 913 K, + 933 K, * 953 K, △ 973 K).

✓ Détermination des produits primaires et secondaires

Une étude de la sélectivité des produits de la réaction a été réalisée pour une température de 953 K (conversion inférieure à 15%). Dans ces conditions 15 produits semblent être primaires (Tableau 6-7). Un doute subsiste cependant en ce qui concerne le méthane, l'éthane et le 1,5-hexadiène. Notons que le toluène et le biphenyle apparaissent comme des produits primaires (Figure 6-23), ce qui peut être expliqué par la présence de radicaux phényles provenant du benzène présent dans l'alimentation du réacteur. Le styrène, l'indène et le naphthalène apparaissent quant à eux comme des produits secondaires (Figure 6-24).

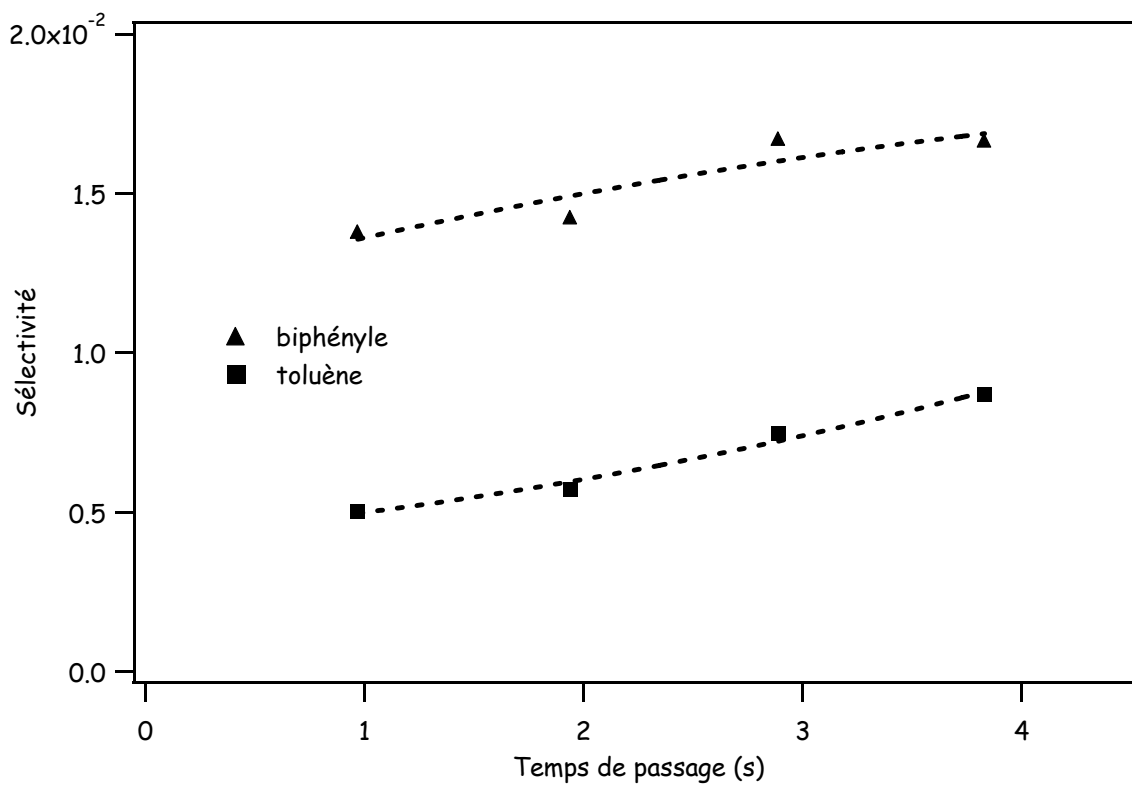


Figure 6-23 : Sélectivité du toluène et du biphényle (T=953K).

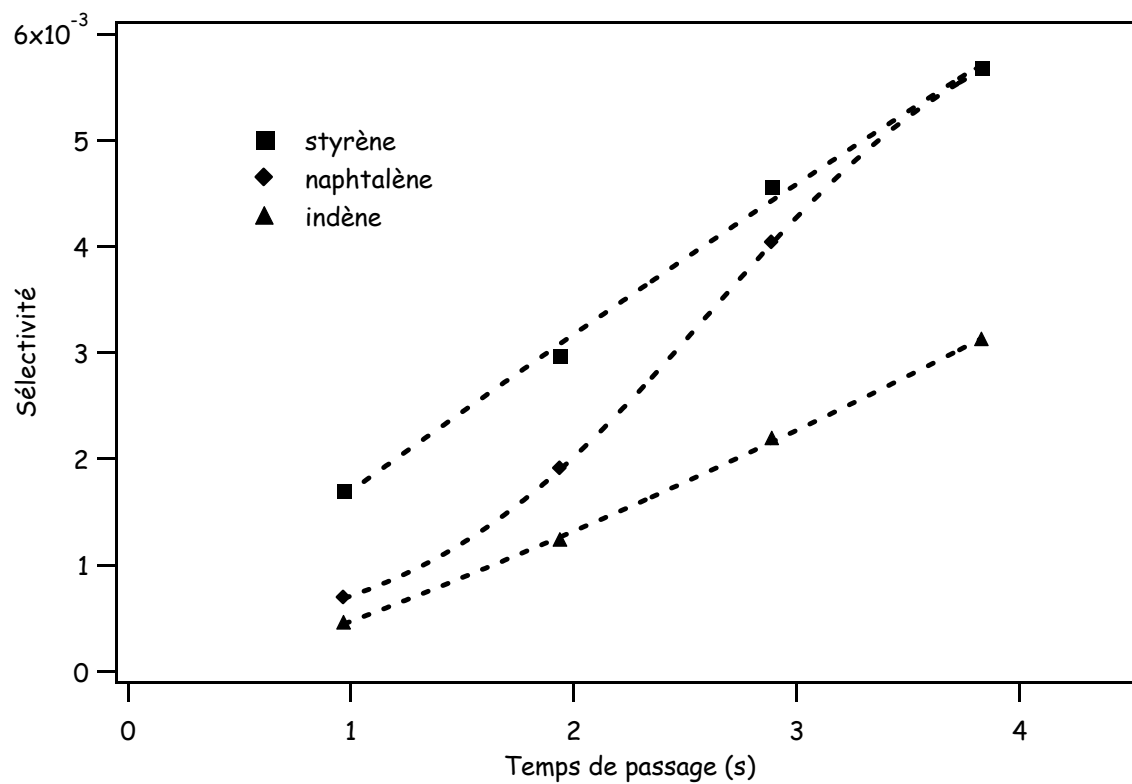


Figure 6-24 : Sélectivité du styrène, de l'indène et du naphtalène (T=953K).

Tableau 6-7 : Extrapolation des sélectivités à l'origine des produits primaires^a (T=953K).

| Produits | Sélectivité à l'origine extrapolée |
|-----------------------------------|-------------------------------------|
| hydrogène | 0,346 |
| méthane | 0,011 |
| éthylène | 0,314 |
| éthane | 0,004 |
| propène | 0,020 |
| 1-butène | 0,006 |
| 1,3-butadiène | 0,035 |
| 1,3-cyclopentadiène | 0,184 |
| 1,3-cyclohexadiène | 0,013 |
| toluène | 0,004 |
| 3-éthyl-cyclopentène | 0,028 |
| 4-méthyl-cyclohexène | 0,009 |
| méthylène-cyclohexane | 0,007 |
| 1-méthyl,3-méthylène-cyclopentane | 0,004 |
| biphényle | 0,012 |
| <i>Total</i> | <i>0,997 (valeur théorique : 1)</i> |

^a le 1,3,5-hexadiène présente une allure de sélectivité de produit primaire mais l'extrapolation de la sélectivité à l'origine est très faible (<0,001).

III.1.4. Contribution du benzène

Quelques expériences ont été réalisées pour déterminer si la présence de benzène au sein du mélange réactionnel exerçait une influence sur la décomposition thermique du norbornane. Une courte étude de la pyrolyse du benzène (seul) a donc été réalisée dans les conditions suivantes :

- fraction molaire de l'hydrocarbure : 0,036 (0,964 pour l'hélium).
- étude pour un temps de passage de 1s et pour 4 températures entre 913 et 973 K.
- étude pour une température de 933 K et 4 temps de passage entre 1 et 4s.

La fraction molaire de benzène en entrée du réacteur a été fixée à 0,036 comme c'était le cas lors de l'étude de la décomposition thermique du norbornane dissous dans le benzène.

Dans ces conditions, nous avons pu observer que le benzène était un hydrocarbure très stable et qu'un seul produit était formé : le biphényle (l'hydrogène est vraisemblablement un produit de la réaction mais non détecté en raison des très faibles quantités formées dans les conditions de l'étude). La conversion du benzène est très faible (Figure 6-25) ; par exemple, pour un temps de passage de 1s et une température de 973 K, la conversion du benzène est de $2,7 \times 10^{-3}\%$ alors que la conversion du norbornane (dissous dans le benzène) dans les mêmes conditions de température et de temps de passage est d'environ 10%.

Les fractions molaires de biphényle, obtenues dans les deux situations (benzène seul et benzène & norbornane), ont été comparées à la fois en fonction du temps de passage et de la température

(Figure 6-26). On observe que la fraction molaire de biphényle est légèrement plus importante dans le cas de l'étude benzène/norbornane que dans le cas de l'étude benzène seul. Il semble que l'écart observé augmente avec la conversion. La formation de toluène, de styrène, d'indène et de naphthalène n'a pas été observée au cours de l'étude de la pyrolyse du benzène. Ces produits, que nous avons observés en faible quantité lors de l'étude de la pyrolyse du binaire norbornane/benzène à faible avancement, sont vraisemblablement des produits de couplage.

Il y a donc des interactions entre les deux hydrocarbures, néanmoins, dans le domaine de notre étude (températures inférieures à 973 K), celles-ci sont très faibles et par conséquent on peut supposer que la présence de benzène dans le mélange réactionnel modifie peu la chimie de la décomposition thermique du norbornane. Au cours d'une étude de l'oxydation d'un mélange équimolaire de n-heptane et de benzène [El Bakali et al. (2006)], il a également été observé que le benzène modifiait très peu la réactivité à basse température.

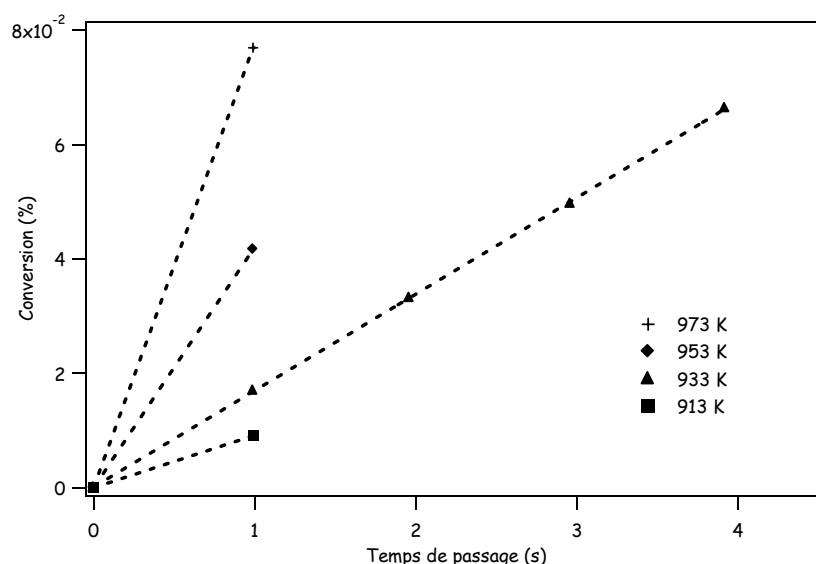


Figure 6-25 : Conversion du benzène.

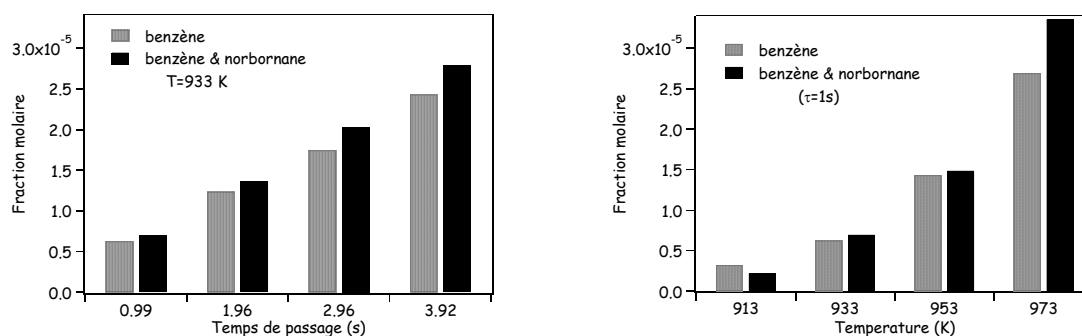


Figure 6-26 : Comparaison des fractions molaires de biphényle obtenues dans les deux situations.

III.2. Etude préliminaire de la modélisation cinétique de la décomposition thermique du norbornane

La construction d'un modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique du norbornane (dissous dans le benzène) est un travail conséquent qui n'a pas pu être réalisé dans le cadre de la thèse. Par conséquent, dans cette partie du chapitre, nous nous bornons à donner les bases qui permettront de poursuivre les travaux de modélisation. Le norbornane possède 7 atomes de carbones et deux axes de symétrie (le tricyclodécane possède 10 atomes de carbone et un axe de symétrie). Le modèle de la décomposition thermique du norbornane devrait être moins volumineux que celui du tricyclodécane.

III.2.1. Les réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane

L'étude expérimentale de la décomposition thermique du benzène a montré que cet hydrocarbure aromatique était très stable. Par conséquent pour modéliser la décomposition thermique du mélange norbornane - benzène il est nécessaire de détailler les réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane. Etant donné la structure de la molécule, ces réactions vont conduire à la formation de 3 biradicaux (Figure 6-27). Les énergies d'activation des trois réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane ont été estimées à partir de la relation {4-9} présentées dans le Chapitre 4.

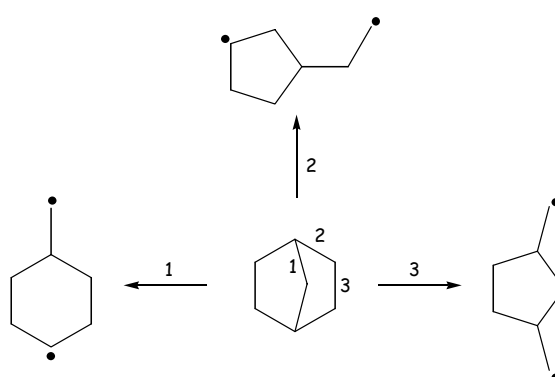


Figure 6-27 : Les réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane.

Tableau 6-8 : Energie d'activation des réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane (tension de cycle de 16 kcal.mol⁻¹).

| Voie d'amorçage unimoléculaire | Tension de cycle du biradical (kcal.mol ⁻¹) | Différence de tension de cycle entre le norbornane et le biradical (kcal.mol ⁻¹) | Energie d'activation (kcal.mol ⁻¹) |
|--------------------------------|---|--|--|
| 1 | 0 | 16 | 71 |
| 2 | 6 | 10 | 77 |
| 3 | 6 | 10 | 77 |

Les trois biradicaux obtenus par les réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane vont pouvoir réagir par réaction de dismutation interne et par réaction de β -scission. Par exemple, le biradical obtenu par la voie 2 peut réagir par 3 réactions de β -scission et par 3 réactions de dismutation interne (Figure 6-28). Les paramètres cinétiques de ces réactions ont été rassemblés dans le Tableau 6-9.

On peut remarquer que deux des produits moléculaires obtenus par réaction de dismutation interne du biradical sont observés expérimentalement. Il s'agit de l'éthényl-cyclopentane (obtenu par dismutation interne par transfert de l'atome noté z sur la Figure 6-28) et du 3-éthyl-cyclopentène (obtenu par dismutation interne par transfert de l'atome noté x sur la Figure 6-28). L'expérience montre que le 3-éthyl-cyclopentène est obtenu en concentration plus importante que l'éthényl-cyclopentane (Figure 6-21) ; cette observation est cohérente avec les constantes de vitesse présentées dans le Tableau 6-9.

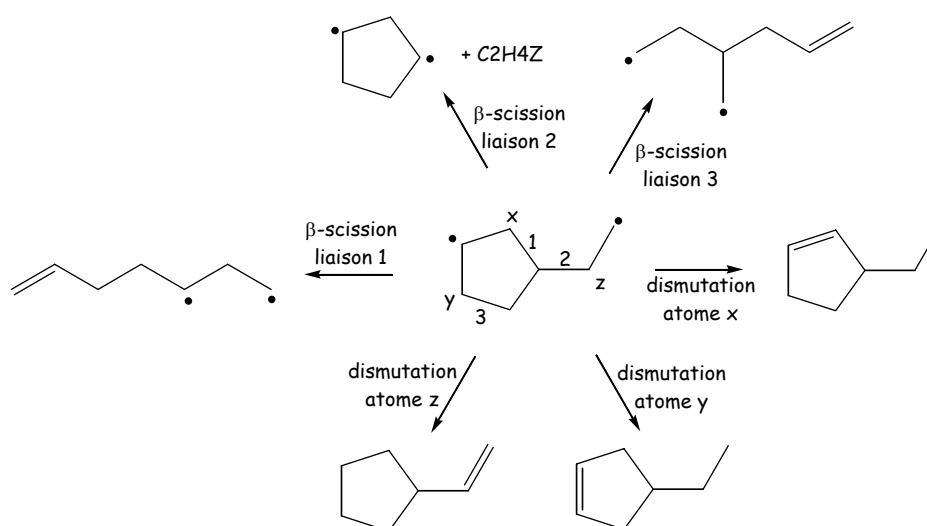
**Figure 6-28** : Les réactions de β -scission et de dismutation du biradical obtenue par amorçage unimoléculaire du norbornane (voie 2 de la Figure 6-27).

Tableau 6-9 : Paramètres cinétiques des réactions de β -scission et de dismutation du biradical obtenu par la voie d'amorçage unimoléculaire n° 2 de la (unités : mol, cm³, s, cal).

| Produit(s) | Voie | Structure de l'état de transition supposé (dismutation) | A | n | Ea |
|------------|---|---|----------------------|---|--------------------|
| | β -scission liaison 1 | | $2,0 \times 10^{13}$ | 0 | 34800 ^a |
| | β -scission liaison 2 | | $2,0 \times 10^{13}$ | 0 | 26300 ^b |
| | β -scission liaison 3 | | $2,0 \times 10^{13}$ | 0 | 37700 ^c |
| | dismutation par transfert de l'atome x par l'intermédiaire d'une structure à 5 atomes | | $3,3 \times 10^9$ | 1 | 7750 ^d |
| | dismutation par transfert de l'atome y par l'intermédiaire d'une structure à 5 atomes imbriquées dans une structure [3.2.1] | | $3,3 \times 10^9$ | 1 | 17750 ^e |
| | dismutation par transfert de l'atome z par l'intermédiaire d'une structure à 5 atomes imbriquées dans une structure [2.2.1] | | $1,9 \times 10^{10}$ | 1 | 17750 ^e |

^a énergie d'activation de la réaction modèle 9 du Tableau 4-10 (Chapitre 4).

^b énergie d'activation de la réaction modèle 12 du Tableau 4-10 (Chapitre 4).

^c énergie d'activation de la réaction modèle 10 du Tableau 4-10 (Chapitre 4).

^d énergie d'activation d'une dismutation interne à 5 centres (Tableau 4-15, Chapitre 4).

^e énergie d'activation d'une dismutation interne à 5 centres (Tableau 4-15, Chapitre 4), corrigée en fonction de la tension de cycle du bicycle dans l'état de transition.

III.2.2. Les réactions de propagation des radicaux norbornyles

Le norbornane va conduire à la formation de trois radicaux norbornyles par réaction de métathèse avec les radicaux du milieu (Figure 6-29).

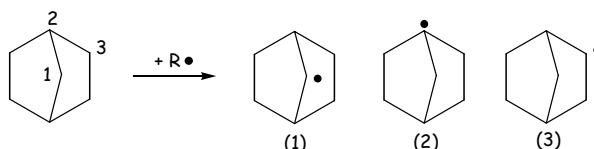


Figure 6-29 : Radicaux norbornyles obtenus par métathèse de radicaux sur le norbornane.

Les réactions de β -scission de ces radicaux vont conduire à la formation de nouveaux radicaux par rupture de liaison Csp^3-Csp^3 qui font partie de structures cycliques (Figure 6-30). Au Chapitre 4 il a été montré que les énergies d'activation des réactions de β -scission qui entraînent la rupture d'une liaison Csp^3-Csp^3 faisant partie d'un cycle varient d'un radical à l'autre et s'éloignent dans certains cas sensiblement de la valeur communément admise pour les espèces radicalaires linéaires et ramifiées. Dans l'état actuel de nos connaissances nous ne connaissons pas les énergies d'activation des réactions de β -scission des radicaux norbornyles.

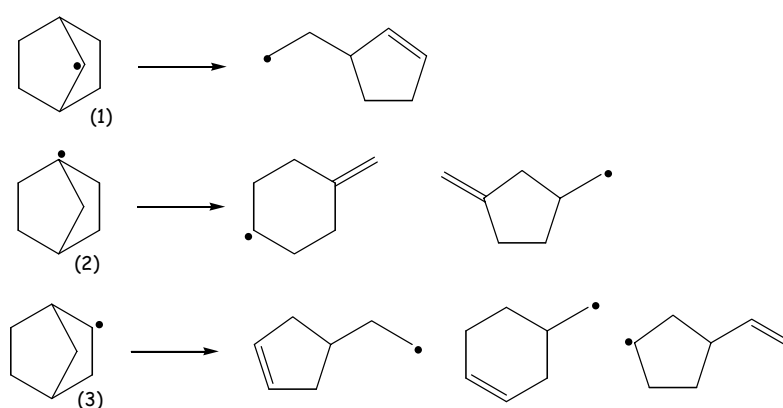


Figure 6-30 : Réactions de β -scission des radicaux norbornyles.

III.2.3. Réactions de couplage avec le benzène

Une quantité importante de benzène (utilisé pour dissoudre le norbornane) est présente dans l'alimentation du réacteur. Cet hydrocarbure est très stable. Cependant, s'il réagit peu par amorçage unimoléculaire dans les conditions de notre étude, il va pouvoir réagir par métathèse avec des radicaux provenant de la décomposition thermique du norbornane pour former des radicaux phényles (Figure 6-31). Ces radicaux phényles vont pouvoir réagir par terminaison avec eux-mêmes (formation du biphényle) et avec les autres radicaux du milieu et par addition avec des molécules insaturées du milieu.

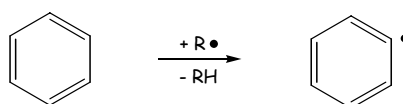


Figure 6-31 : Formation du radical phényle par réaction de métathèse sur le benzène.

III.2.4. Perspectives

Les paramètres cinétiques de certaines réactions importantes impliquées dans le modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique du norbornane ne sont actuellement pas connus. Il s'agit notamment des paramètres cinétiques des réactions de β -scission des radicaux norbornyles.

Des calculs reposant sur la mécanique quantique sont actuellement réalisés au DCPR [*Sirjean et al. (2006)*] pour déterminer les paramètres cinétiques de ces réactions (Figure 6-30) ainsi que les paramètres cinétiques des réactions d'amorçage unimoléculaire du norbornane (Figure 6-27).

IV. Comparaison de la décomposition thermique des quatre hydrocarbures (poly)cycliques étudiés au cours de la thèse

L'objectif de cette partie est de comparer les résultats expérimentaux obtenus pour les quatre hydrocarbures cycliques : norbornane, cyclopentane, cyclohexane et tricyclodécane. Lors de l'étude de la décomposition thermique du tricyclodécane, nous avons montré que la conversion dépendait de la fraction molaire de l'hydrocarbure en entrée du réacteur. Par conséquent, pour pouvoir comparer la stabilité des différents hydrocarbures, des études ont été réalisées avec des fractions molaires en entrée du réacteur identiques.

IV.1. Stabilité relative des quatre hydrocarbures

Les conversions du cyclopentane, du norbornane et du tricyclodécane, obtenues pour un temps de passage de 1s, pour des températures comprises entre 873 et 973 K et pour une fraction molaire de réactif en entrée du réacteur de 0,007, sont représentées sur un même graphe (Figure 6-32). Dans le domaine de notre étude, on constate que les conversions du norbornane et du tricyclodécane sont quasiment identiques aux erreurs expérimentales près. Par contre, le cyclopentane est beaucoup moins réactif que les deux hydrocarbures cités précédemment. En effet, à 973 K, la conversion du cyclopentane est environ 5 fois plus faible que celles du norbornane et du tricyclodécane.

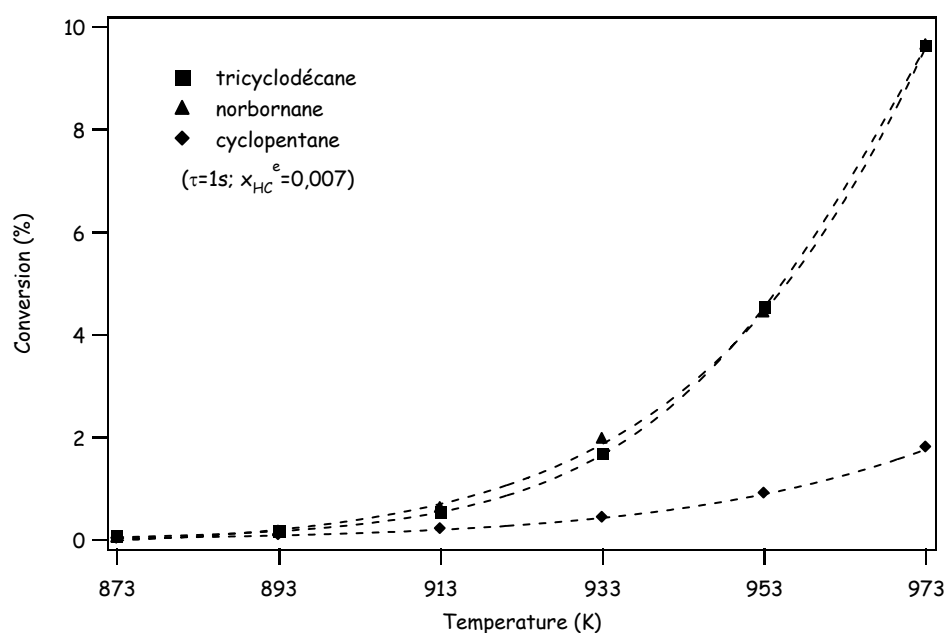


Figure 6-32 : Comparaison de la stabilité du tricyclodécane, du norbornane et du cyclopentane ($\tau=1s$; $x_{HC}^e=0,007$).

Les conversions du cyclopentane, du cyclohexane et du tricyclodécane, obtenues pour des expériences réalisées avec une fraction molaire de réactif en entrée du réacteur égale à 0,04, sont représentées sur la Figure 6-33. Dans ces conditions, on observe que le cyclopentane et le cyclohexane sont beaucoup moins réactifs que le tricyclodécane d'un facteur proche de 4 pour le cyclohexane et 8 pour le cyclopentane.

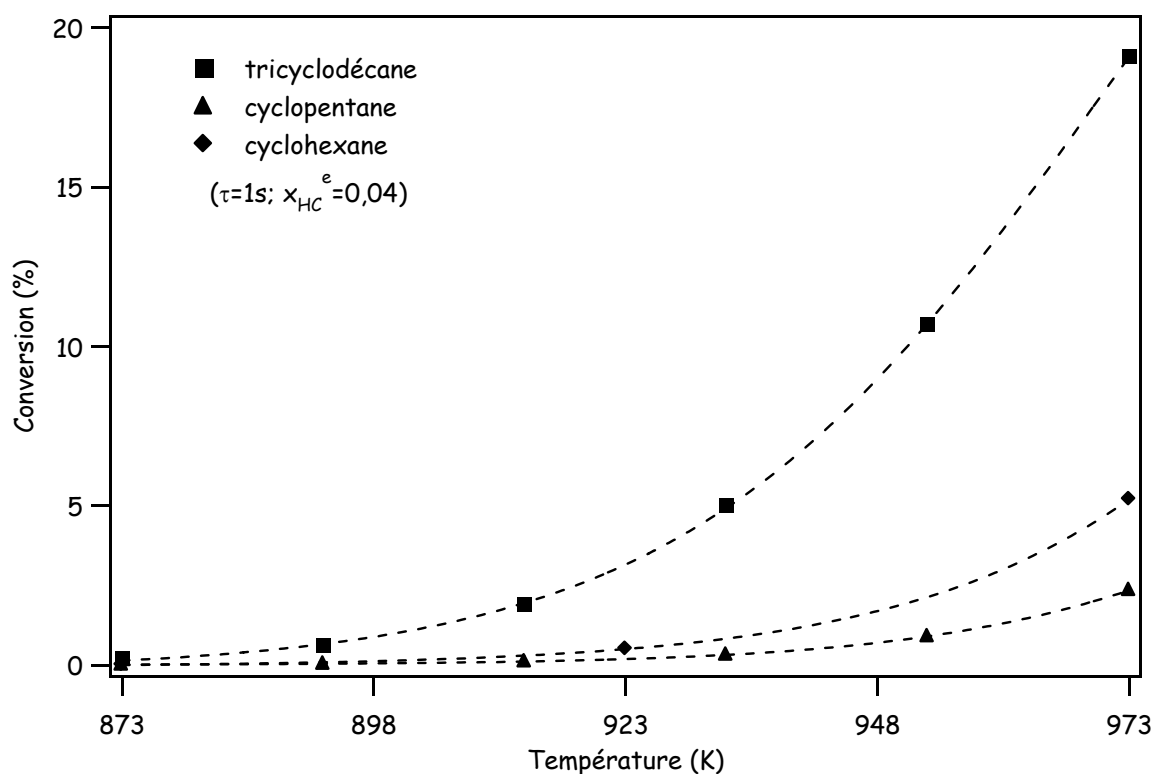


Figure 6-33 : Comparaison de la stabilité du tricyclodécane, du cyclohexane et du cyclopentane ($\tau=1s$; $x_{HC}^e=0,04$).

IV.2. Comparatif des produits de décomposition thermique du norbornane, du cyclopentane et du tricyclodécane

Les études expérimentales réalisées ont permis de détecter de nombreux produits dont certains sont communs aux trois hydrocarbures et d'autres pas. La comparaison des produits de la réaction est un indice permettant de comprendre de quelle partie de la molécule de tricyclodécane semble provenir tel ou tel produit.

Tableau 6-10 : Principaux produits détectés lors des trois études expérimentales.

| Espèces communes au cyclopentane et au THDCPD | Espèces communes aux trois hydrocarbures | Espèces communes au norbornane et au THDCPD |
|--|---|--|
| cyclopentène | hydrogène | 1-butène |
| | méthane | 1,3-butadiène |
| | éthylène | cyclopentadiène |
| | propène | toluène (benzène ?) |

D'après la comparaison des produits expérimentaux (Tableau 6-10), il semble que les C_4 , le cyclopentadiène et les aromatiques proviendraient plutôt du motif « norbornane » tandis que le cyclopentène proviendrait du motif « cyclopentane ». Rappelons que le benzène n'a pas pu être détecté lors de l'étude de la décomposition thermique du norbornane, mais qu'il fait certainement parti des produits de la réaction. Les petites espèces (hydrogène, méthane, éthylène et propène), que l'on observe généralement dans la plupart des études de pyrolyse et d'oxydation, sont communes aux trois hydrocarbures.

V. Décomposition thermique du n-dodécane

La pyrolyse du n-dodécane, une molécule que l'on rencontre dans de nombreux carburants utilisés en aéronautique (Norpar 12, JP7 et JP8), a été étudiée avec le pilote expérimental utilisé lors de l'étude de la décomposition thermique du tricyclodécane. Cette étude nous a permis de comparer la réactivité du tricyclodécane avec celle d'un alcane linéaire de masse molaire voisine et d'obtenir de nouveaux résultats dans des conditions différentes de ceux utilisés pour la validation d'un modèle cinétique détaillé de la pyrolyse du n-dodécane écrit lors de travaux qui ont précédé la thèse [Dahm *et al.* (2003)].

V.1. Etude expérimentale

L'étude de la pyrolyse du n-dodécane a été réalisée avec une fraction molaire de n-dodécane en entrée du réacteur égale à 0,02. Une série d'expériences a été effectuée pour un temps de passage de 1 s et pour différentes températures comprises entre 848 et 1073 K. Deux autres séries d'expériences ont été réalisées pour deux températures (873 et 973 K) en faisant varier le temps de passage entre 1 et 5 s.

V.1.1. Conversion du n-dodécane

✓ Evolution de la conversion avec la température et le temps de passage

L'évolution de la conversion avec le temps de passage dépend de la température. Elle semble plutôt linéaire pour les températures les plus faibles, puis lorsque la température augmente on observe l'apparition d'une courbure orientée vers le bas (Figure 6-34). La courbe représentative de l'évolution de la conversion avec la température présente une allure classique de courbe en « S » (Figure 6-35).

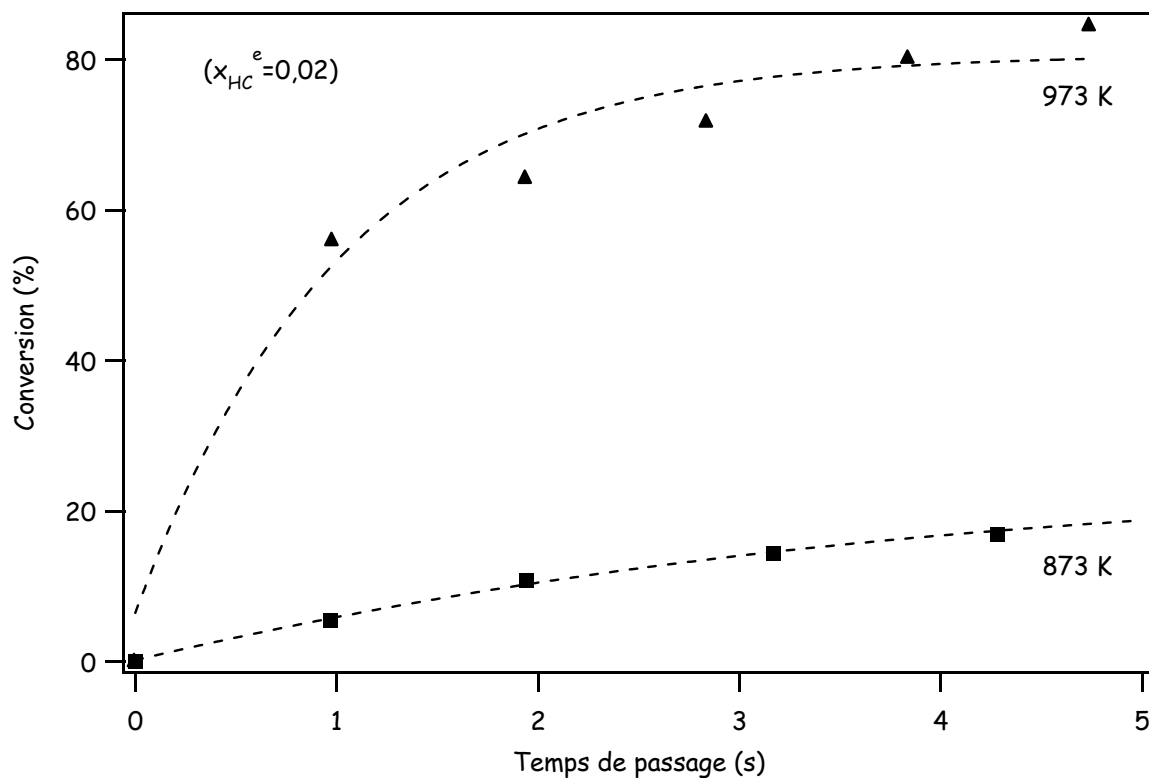


Figure 6-34 : Evolution de la conversion du n-dodécane en fonction du temps de passage et de la température.

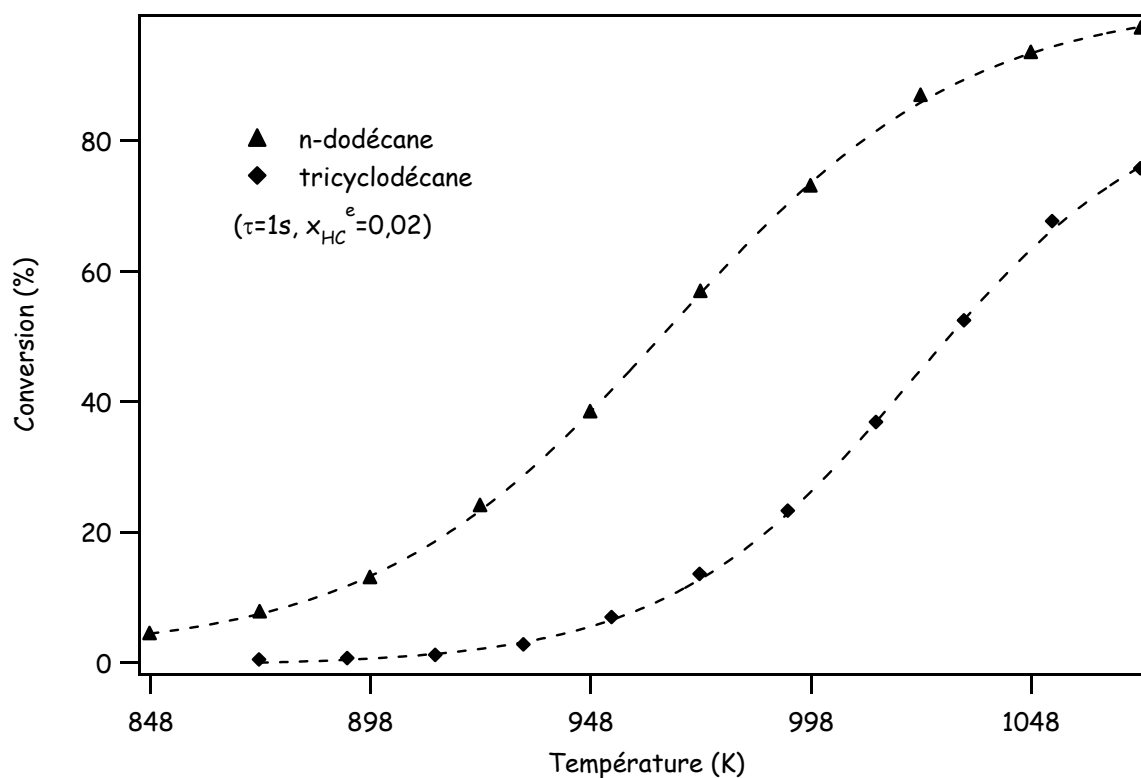


Figure 6-35 : Comparaison des réactivités du n-dodécane et du tricyclodécane.

✓ Comparaison de la réactivité du n-dodécane et du tricyclodécane

Les valeurs de conversion obtenues lors des études de la pyrolyse du tricyclodécane et du n-dodécane ont été confrontées. Nous avons vu que la concentration du réactif en entrée du réacteur exerçait une influence sur la cinétique de la réaction dans le cas du tricyclodécane (Chapitre 3). Pour que la comparaison ait un sens, les valeurs de conversion confrontées ont été obtenues au cours de campagnes réalisées avec des fractions molaires d'hydrocarbures en entrée du réacteur identiques (0,02).

On constate que dans les conditions de l'étude, le tricyclodécane est beaucoup plus stable que le n-dodécane (Figure 6-35). A la température de 973 K, la conversion du tricyclodécane est de 13,4% tandis que celle du n-dodécane est de 56,8%.

V.1.2. Produits de la réaction

Dans les conditions de l'étude, les principaux produits de la réaction observés sont l'éthylène, le propène et le méthane (Figure 6-36). On observe également la présence de 1-alcènes, du 1-butène jusqu'au 1-undécène, ainsi que celle d'hydrocarbures aromatiques cycliques et polycycliques (principalement représentés par le benzène) pour les conversions les plus importantes.

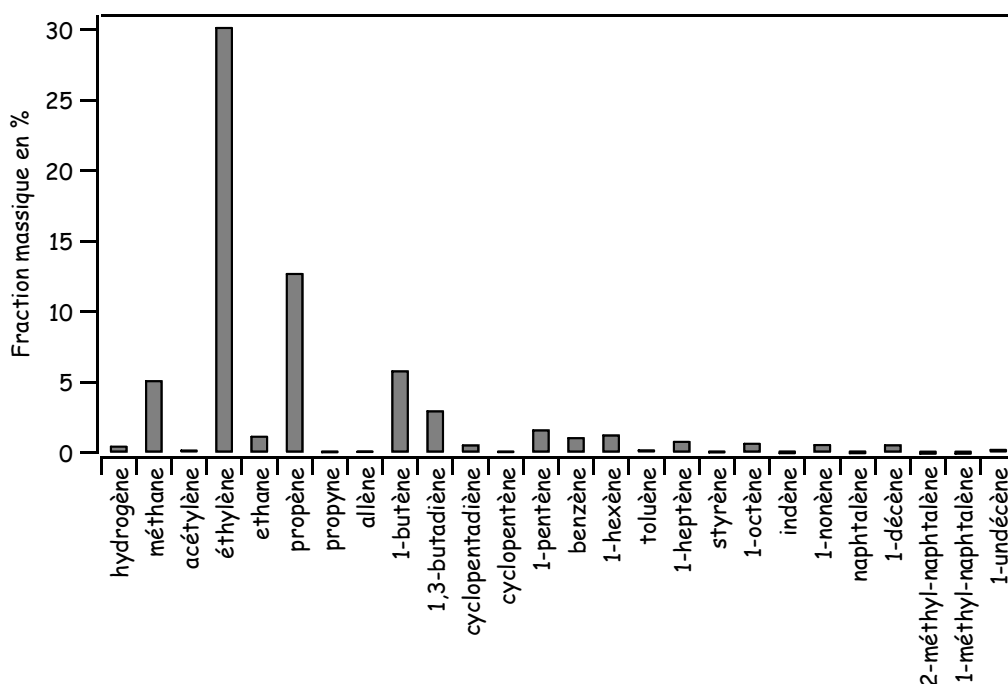


Figure 6-36 : Distribution des produits de la réaction (T=998K, $\tau=1s$, X=73%).

Les fractions massiques des espèces dosées en sortie du réacteur sont données dans l'Annexe 6-4.

✓ **Evolution des fractions molaires en fonction de la température et du temps de passage**

Certains produits, tels que l'éthylène et le benzène, voient leurs fractions molaires augmenter avec le temps de passage (Figure 6-37). Dans le cas de l'éthylène, on observe la présence d'une courbure orientée vers le bas, tandis que pour le benzène, la courbure est orientée vers le haut. Dans le cas des 1-alcènes, du 1-pentène au 1-undécène, la fraction molaire croît très rapidement pour les courts temps de passage, passe par un maximum, puis décroît beaucoup plus lentement lorsque le temps de passage augmente.

Pour un temps de passage donné de 1 s, les fractions molaires d'éthylène et de benzène croissent avec la température (Figure 6-38). Dans le cas de l'éthylène, on observe un changement de concavité pour les températures les plus élevées. Les courbes représentatives de l'évolution des fractions molaires des 1-alcènes (du 1-pentène au 1-undécène) présentent une allure de courbe en cloche avec un maximum vers 948 K.

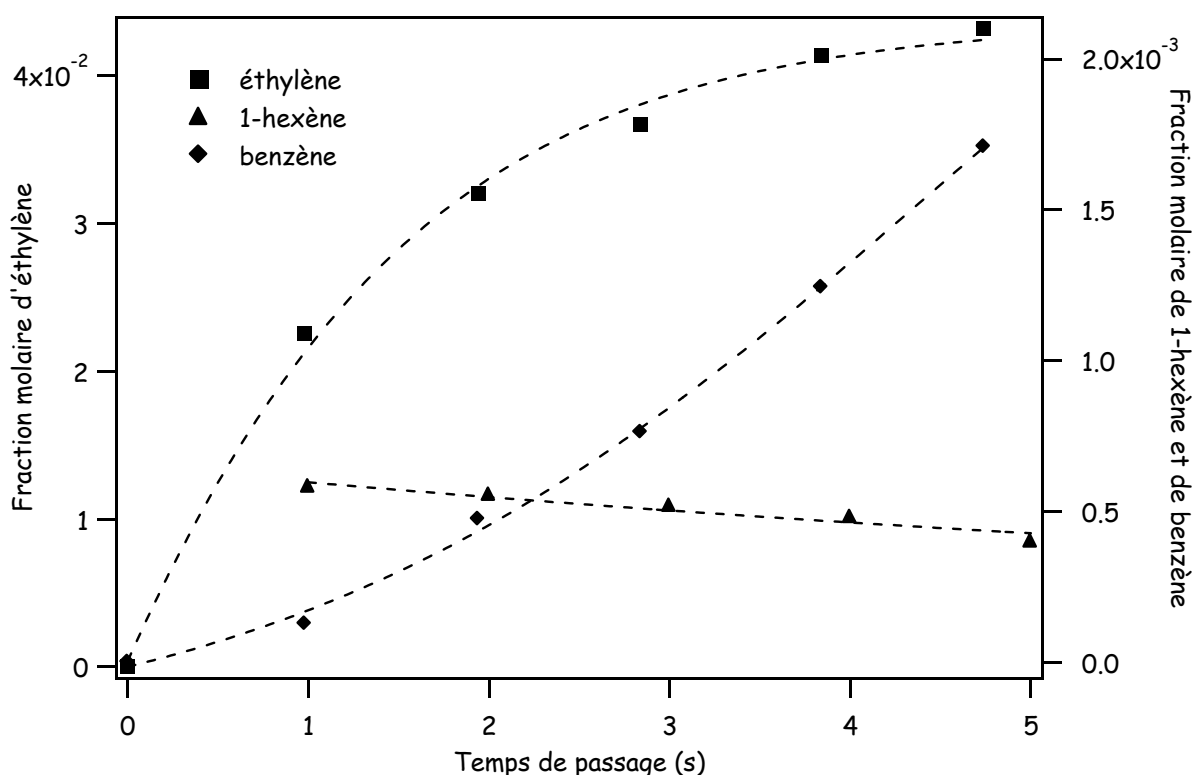


Figure 6-37 : Evolution des fractions molaires des trois produits avec le temps de passage (T=973K).

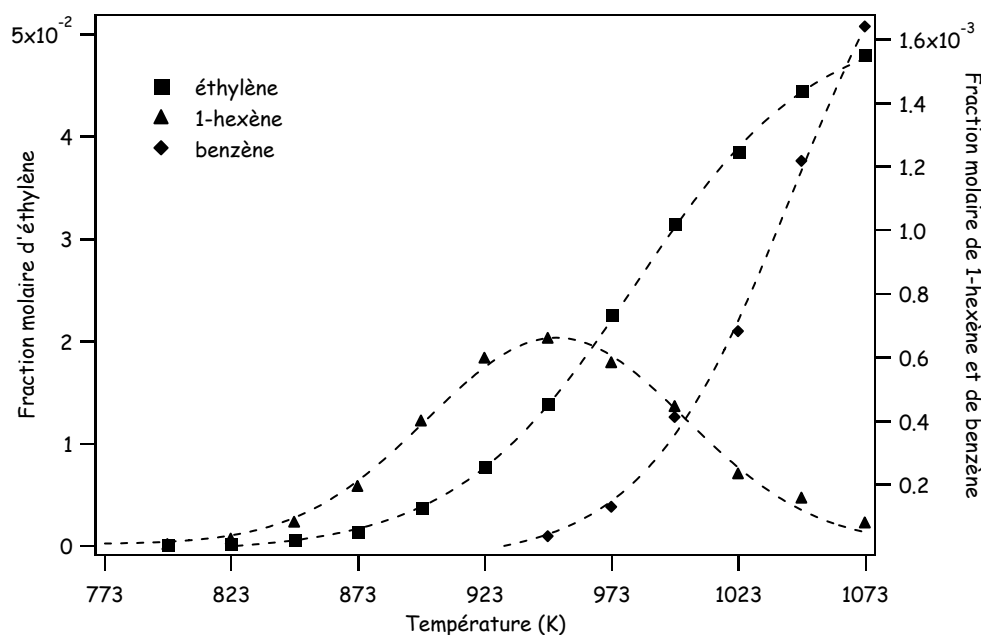


Figure 6-38 : Evolution des fractions molaires des trois produits avec la température.

✓ Détermination des produits primaires de la réaction

Une analyse de la sélectivité réalisée à 873 K (conversion inférieure à 20%) a permis d'identifier les produits de la réaction probablement primaires. D'après cette analyse, 13 produits de la réaction sont probablement primaires. Il s'agit de l'hydrogène, d'hydrocarbures légers comme le méthane, l'éthylène et le propène et de 1-alcènes (du 1-butène au 1-undécène). Les valeurs de sélectivités à l'origine obtenues par extrapolation sont rassemblées dans le Tableau 6-11. Sur la Figure 6-39 figurent la sélectivité de deux produits primaires (éthylène et 1-hexène) et d'un produit non primaire, le benzène, dont l'extrapolation de la sélectivité passe par l'origine.

Tableau 6-11 : Sélectivité à l'origine des produits obtenues par extrapolation.

| Produit | Sélectivité à l'origine |
|--------------|-------------------------|
| hydrogène | 0.101 |
| méthane | 0.135 |
| éthylène | 0.322 |
| éthane | 0.030 |
| propène | 0.124 |
| 1-butène | 0.065 |
| 1-pentène | 0.040 |
| 1-hexène | 0.050 |
| 1-heptène | 0.035 |
| 1-octène | 0.030 |
| 1-nonène | 0.026 |
| 1-decène | 0.024 |
| 1-undecène | 0.009 |
| <i>total</i> | <i>0.991</i> |

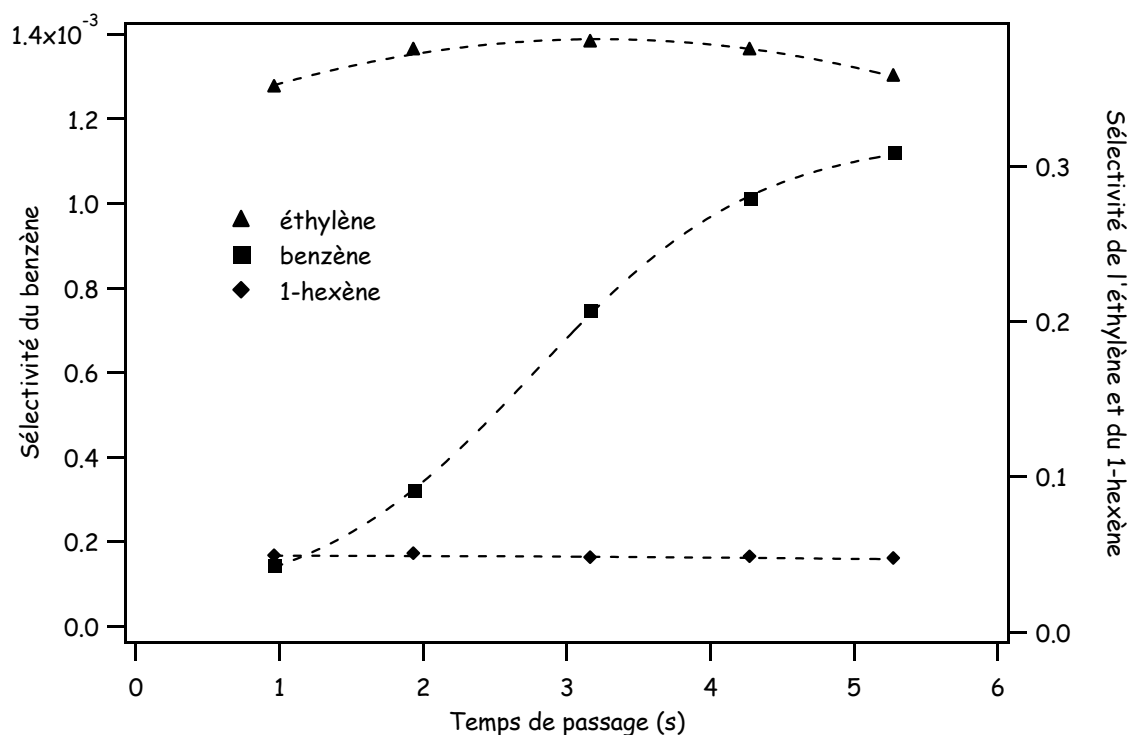


Figure 6-39 : Sélectivités de l'éthylène, du 1-hexène et du benzène en fonction de τ (T=873 K).

V.1.3. Caractère endothermique de la réaction

Le diagramme enthalpie-température de la réaction de pyrolyse du n-dodécane met en évidence l'effet endothermique de la réaction (Figure 6-40). Les enthalpies de formation données sur ce graphe ont été calculées par rapport à l'enthalpie de formation du n-dodécane à 300 K ($-409,3 \text{ kcal.kg}^{-1}$). Comme pour le tricyclodécane on observe deux zones : une première zone où il n'y a pas de réaction et où l'augmentation de l'enthalpie de formation en sortie du réacteur est uniquement due à l'élévation de température du n-dodécane par sa capacité calorifique (effet physique), et une deuxième zone où l'effet endothermique de la réaction se superpose à l'effet physique.

L'effet endothermique de la réaction apparaît pour une température plus basse que dans le cas du tricyclodécane (vers 823 K). Ce phénomène est lié à la stabilité plus importante du tricyclodécane (Figure 6-35).

Sur le graphe de la Figure 6-41 sont représentées les courbes représentatives des enthalpies de formation en sortie du réacteur obtenues pour le n-dodécane et le tricyclodécane en fonction de la conversion. A faible conversion (inférieure à 20%), les enthalpies de formation ont des valeurs très proches. Lorsque la conversion devient plus importante, on observe que le pompage de chaleur dû à la réaction est plus fort dans le cas du n-dodécane que dans celui du tricyclodécane.

Ces observations sont en accord avec celles réalisées par Huang et al. (2002) lors de l'étude de l'endothermicité des JP7 et JP8 (carburants essentiellement constitués d'alcane linéaires dont le n-dodécane) et du tricyclodécane.

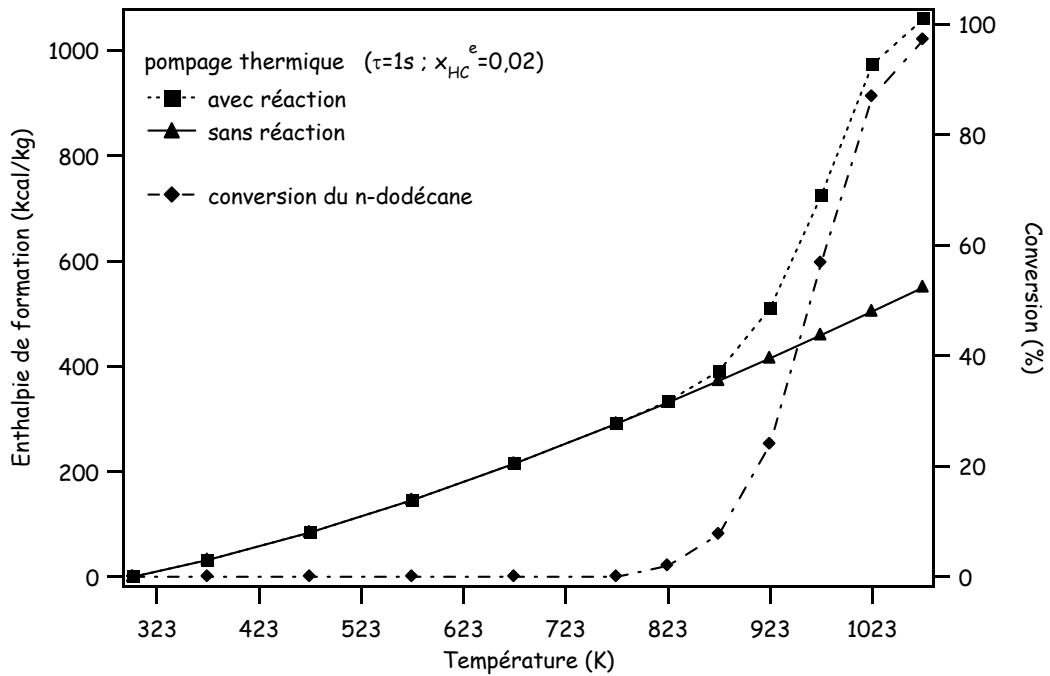


Figure 6-40 : Diagramme enthalpie-température pour le n-dodécane.

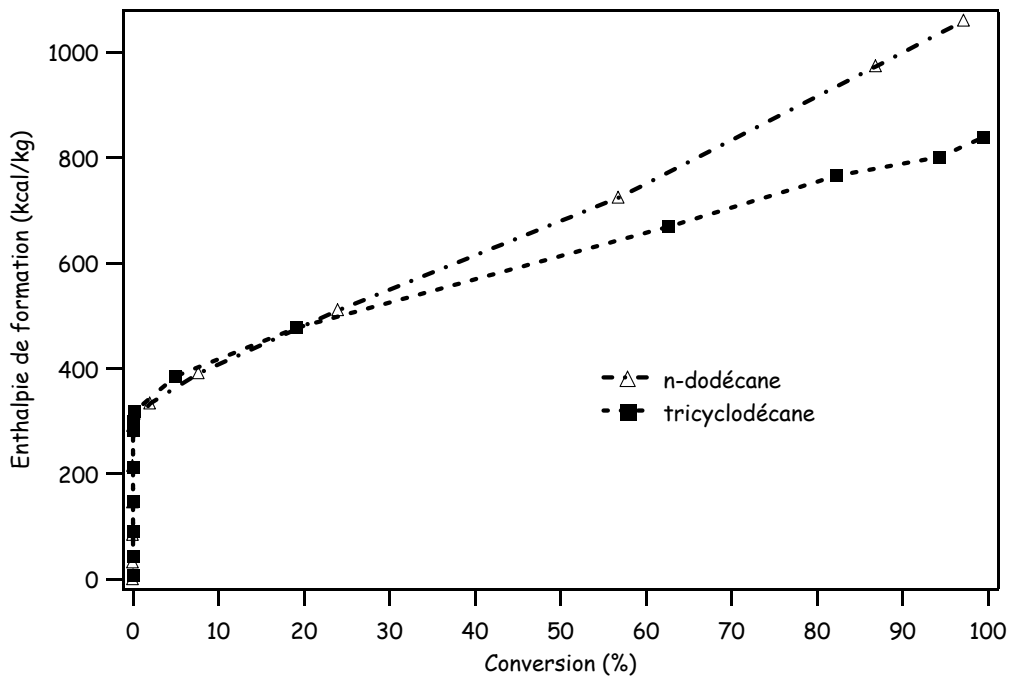


Figure 6-41 : Evolution des enthalpies de formation des mélanges en sortie de réacteur en fonction de la conversion ($\tau = 1 s$).

V.2. Modélisation cinétique de la pyrolyse du n-dodécane

Un premier modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique du n-dodécane a été réalisé au DCPR à l'occasion d'une étude préliminaire à la thèse. Ce modèle, qui est constitué de 1175 réactions impliquant 154 espèces radicalaires et moléculaires, a été construit avec le logiciel de génération automatique Exgas selon des règles qui ont été décrites dans un article [Dahm *et al.* (2004)]. Ce modèle a été principalement validé sur les résultats expérimentaux présentés dans cet article.

Quelques évolutions ont été apportées au modèle au cours de la thèse : les paramètres cinétiques de réactions très sensibles ont été modifiés d'après les valeurs tirées de la littérature et un sous mécanisme permettant d'expliquer la formation et la consommation des hydrocarbures aromatiques polycycliques a été ajouté au modèle.

V.2.1. Evolutions du modèle

✓ Réactions d'amorçage unimoléculaire.

Les valeurs disponibles dans la littérature montrent que dans le cas des réactions de terminaison de deux radicaux importants (possédant plus de deux atomes de carbone), les valeurs des facteurs pré-exponentiels estimés à partir de la théorie des collisions modifiées sont sous estimées. Les facteurs pré-exponentiels des réactions d'amorçage unimoléculaire, déduits des facteurs pré-exponentiels des réactions de terminaison (processus inverse) et de la thermodynamique sont donc également sous estimés. Ils ont été multipliés par un facteur 4 pour être en accord avec les valeurs de la littérature.

✓ Réactions de décomposition rétroène.

Le mécanisme mis en jeu au cours de ce type de réaction a déjà été expliqué au Chapitre 4. Le facteur pré-exponentiel utilisé dans le mécanisme précédent était celui de la réaction de décomposition du décyl-benzène soit $A = 8,0 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Burklé-Vitzthum *et al.* (2003)]. La comparaison avec les valeurs de la littérature montre que cette valeur est supérieure à celle proposée par Tsang [Tsang (1978a)] et King [King(1979)] pour les 1-alcènes, soit $A = 4,0 \times 10^{12} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. C'est cette dernière valeur qui a été utilisée dans le nouveau modèle.

✓ **Ajout de la base HAP.**

La base HAP, déjà décrite dans ce mémoire (Chapitre 4), a été ajoutée au mécanisme dans le but de rendre compte de la formation et de la consommation des hydrocarbures aromatiques cycliques et polycycliques observés lors de l'étude expérimentale.

V.2.2. Validation du modèle

Les simulations ont été réalisées avec le logiciel Chemkin II à partir du modèle dont les évolutions ont été décrites dans le paragraphe précédent. Les fractions molaires des produits de la réaction ont été simulées en fonction du temps de passage et de la température.

L'accord entre simulation et expérience en fonction du temps de passage est satisfaisant pour la conversion (Figure 6-42a) et pour les fractions molaires d'hydrogène, de méthane, d'éthylène, de 1,3-butadiène, d'indène, de naphthalène et des 1-alcènes (Figure 6-43). La fraction molaire de benzène est sous estimée pour les temps de passage les plus courts. Les fractions molaires de cyclopentène, toluène, styrène, propyne et allène sont légèrement sous estimées. Les fractions molaires de cyclopentadiène et d'acétylène sont légèrement sur estimées à faible temps de passage et légèrement sous estimées pour les temps de passage les plus grands.

Les valeurs de conversion obtenues par simulation en fonction de la température pour un temps de passage de 1 s sont en accord avec les valeurs expérimentales (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). L'accord entre fractions molaires simulées et expérimentales est satisfaisant sauf pour l'hydrogène, l'éthane, le benzène, le cyclopentadiène (dont les fractions molaires simulées sont légèrement sur estimées) et pour l'anthracène dont la fraction molaire est sous estimée d'un facteur 5 (Figure 6-44). Le modèle permet de rendre compte de l'évolution des fractions molaires des 1-alcènes (courbe en cloche) de manière tout à fait satisfaisante.

Le modèle permet de mieux rendre compte de l'évolution des fractions molaires des produits dosés lors de l'étude de la pyrolyse du n-dodécane en réacteur piston réalisée par Dahm et al. (2004) pour des températures entre 950 et 1050 K (Figure 6-45). Par contre il conduit à des conversions plus importantes que celles observées expérimentalement et que celles obtenues par simulation avec le modèle initial.

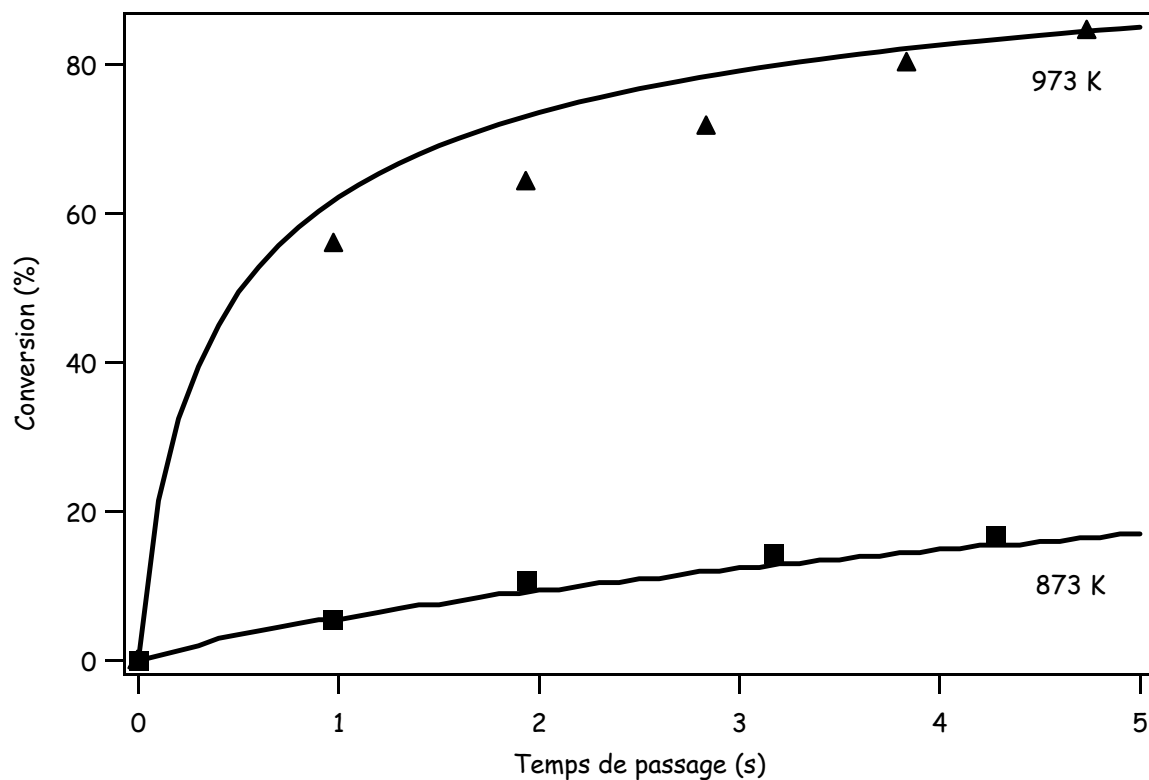


Figure 6-42a : Comparaison des valeurs de conversion expérimentales et simulées. Evolution en fonction du temps de passage.

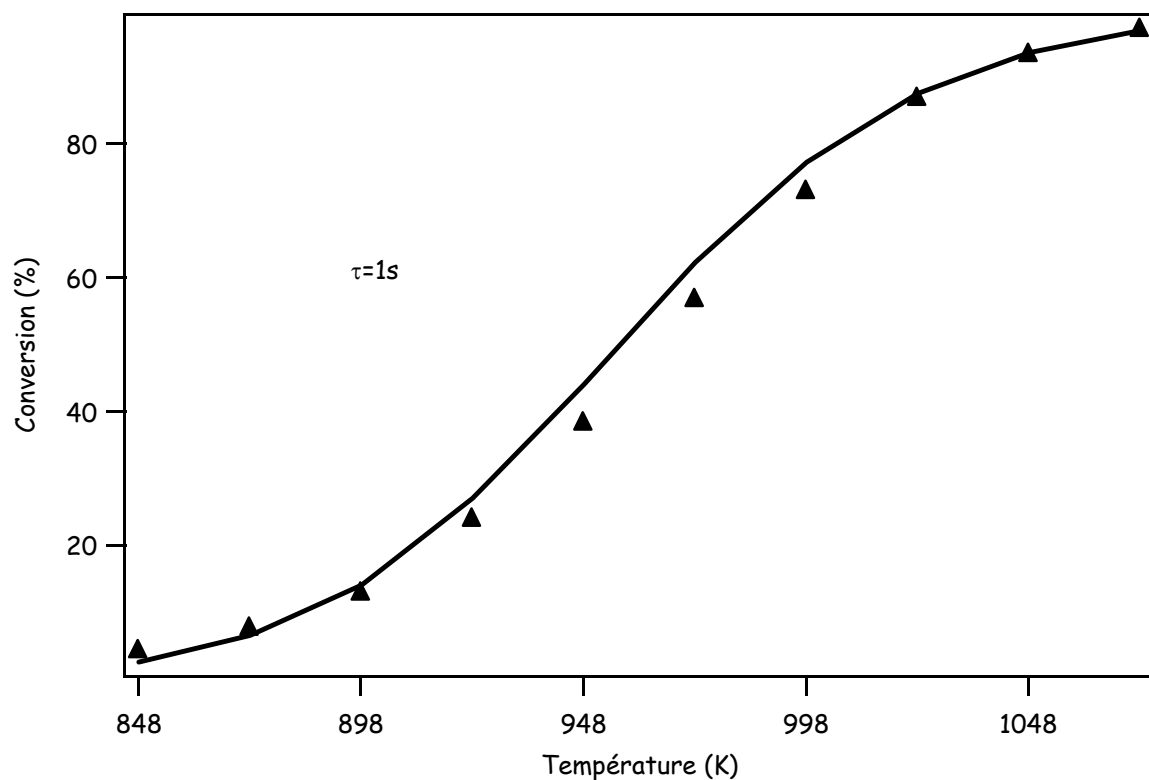


Figure 6-42b : Comparaison des valeurs de conversion expérimentales et simulées. Evolution en fonction de la température ($\tau=1s$).

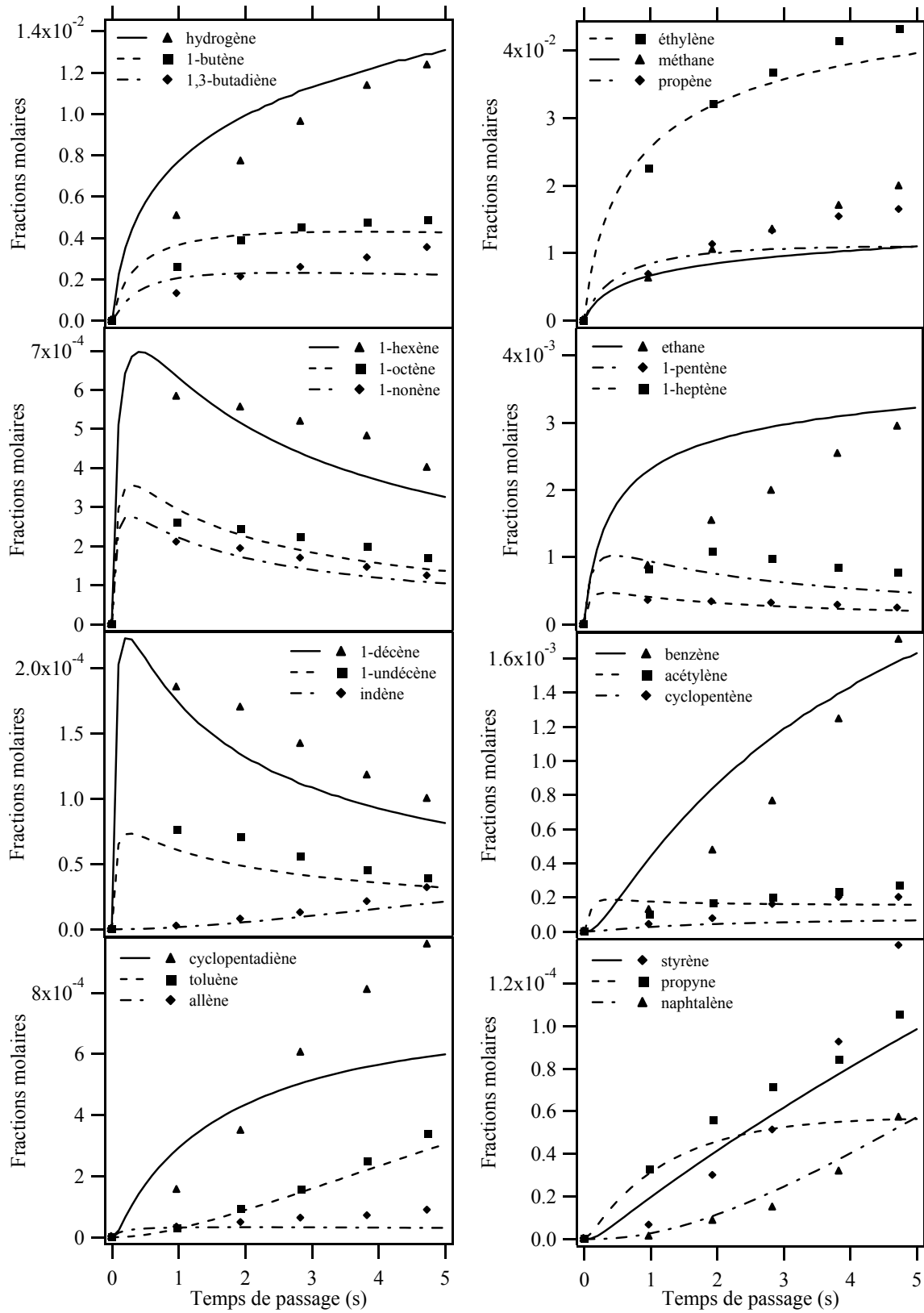


Figure 6-43 : Comparaison des fractions molaires expérimentales et simulées. Evolution en fonction du temps de passage (température de 973K).

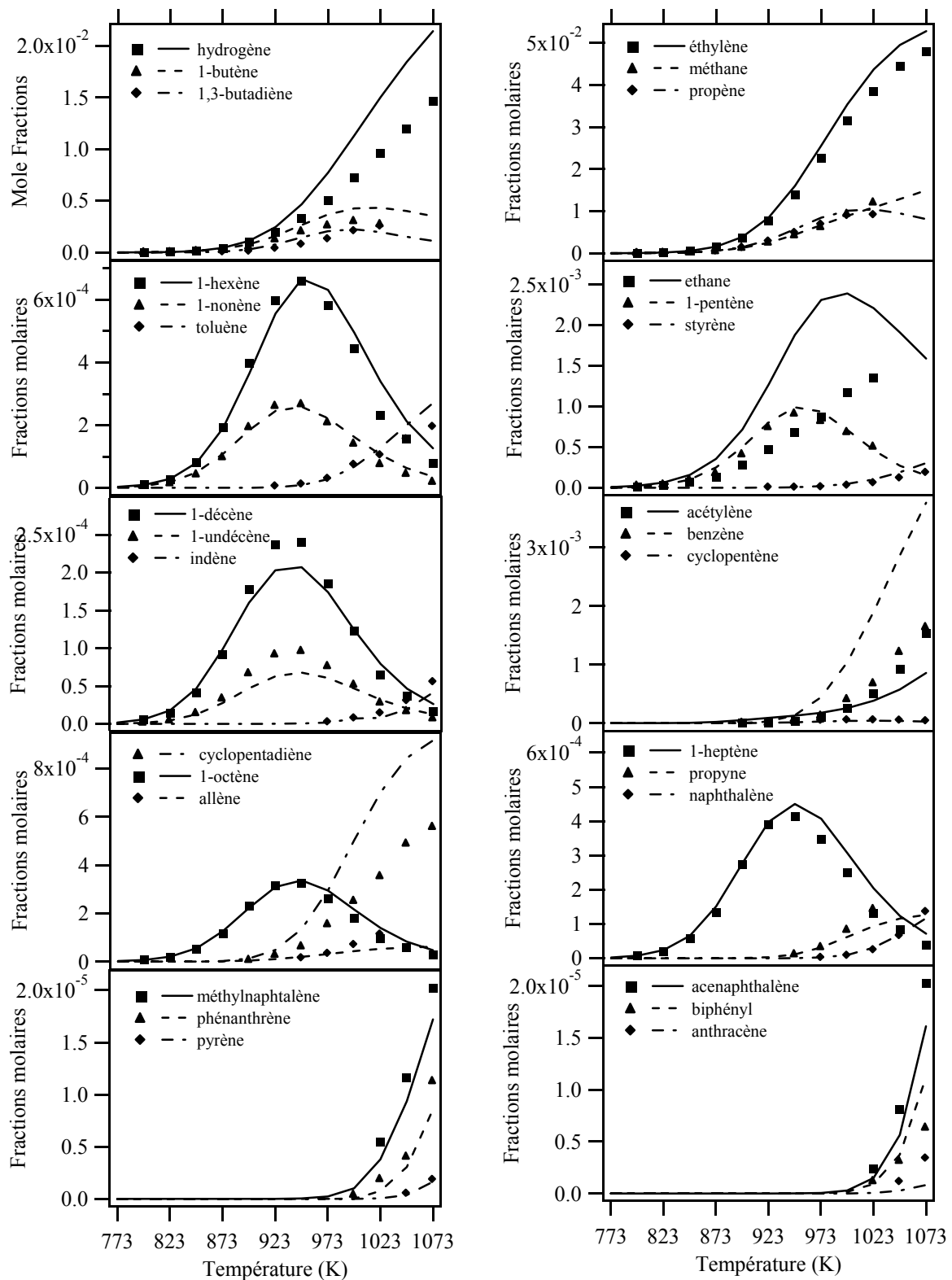


Figure 6-44 : Comparaison des fractions molaires expérimentales et simulées. Evolution en fonction de la température (temps de passage de 1s).

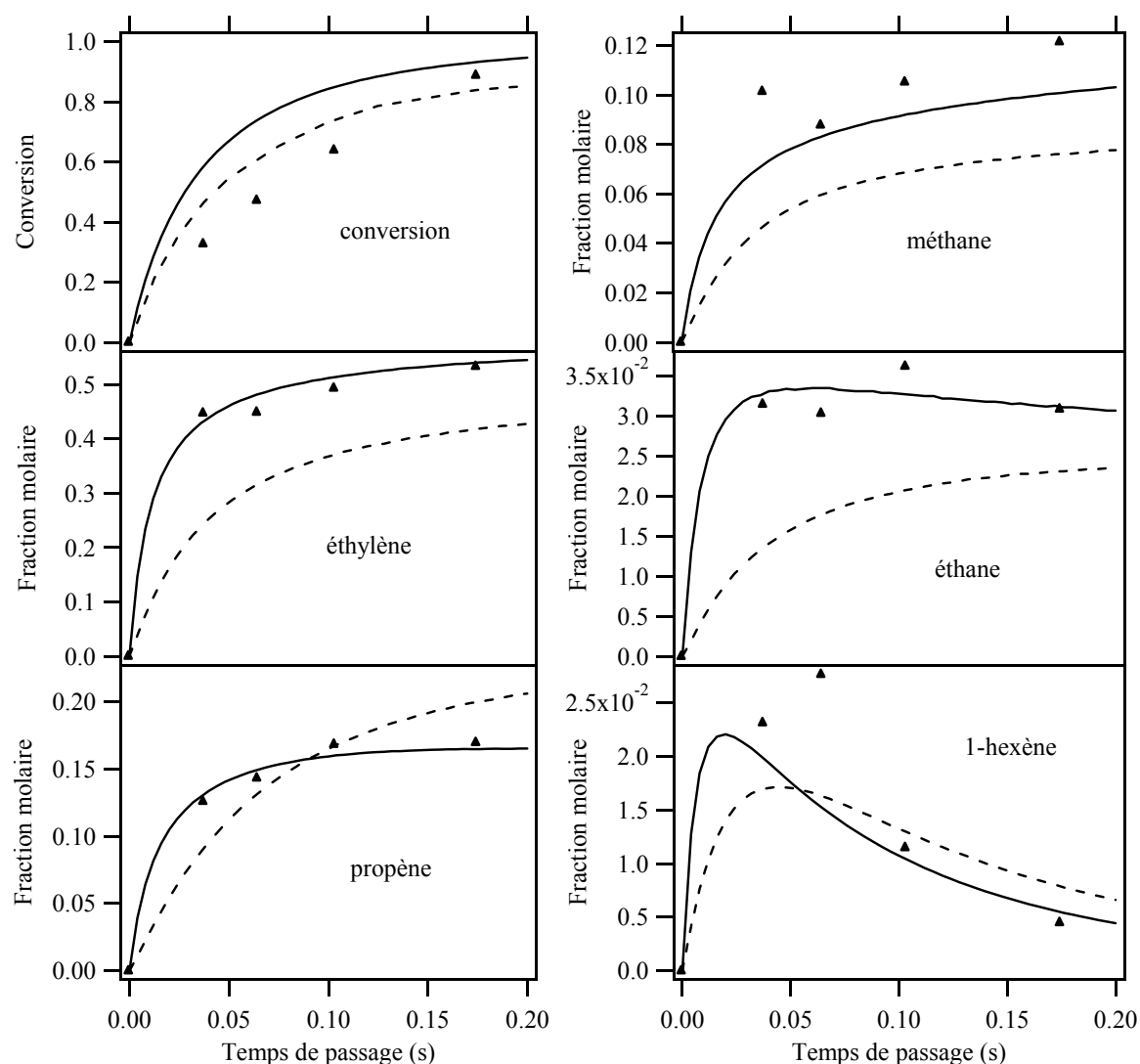


Figure 6-45 : Confrontation des résultats expérimentaux obtenus en réacteur piston à une température de 1050K [Dahm et al. (2004)] (représentés par des points) avec le modèle précédent (ligne pointillée) et le nouveau modèle (ligne continue).

V.2.3. Analyse cinétique du mécanisme.

L'analyse de flux concernant le n-dodécane et les produits principaux de la réaction a déjà été présentée à l'occasion de la publication d'un article [Dahm et al. (2004)]. Cette analyse, réalisée à 1050 K et pour un temps de passage de 0,04 s (conversion de 50%), montre que le n-dodécane est principalement consommé par les réactions d'amorçage unimoléculaire (10%) et par les réactions de métathèse avec les radicaux hydrogène et méthyle (90%). Les radicaux 1-alkyles réagissent principalement par isomérisation : leur décomposition en éthylène et en un radical 1-alkyle plus

Le radical cyclopentadiényle, qui est principalement obtenu par addition du radical propargyle sur l'acétylène, conduit essentiellement au benzène par la voie appelée voie C_5 . Ce radical conduit également à la formation du radical benzyle par addition sur l'acétylène et à la formation de naphthalène par réaction de terminaison avec lui-même suivie de plusieurs réarrangements. Le radical phényle réagit principalement par métathèse pour redonner le benzène. Il réagit également par addition avec l'éthylène et l'acétylène pour former le styrène et le phényl-acétylène. Le radical benzyle réagit par terminaison avec les radicaux hydrogène et méthyle pour donner le toluène et l'éthyl-benzène et par addition sur l'acétylène pour conduire à l'indène. Le radical indène mène au radical indényle par métathèse, puis le radical indényle réagit par terminaison avec les radicaux cyclopentadiényle et méthyle pour former le phénanthrène et le méthyl-indène qui conduit au naphthalène. Le naphthalène réagit par métathèse ; les radicaux obtenus mènent à l'acénaphtylène (par addition sur l'acétylène) et au méthyl-naphthalène (par terminaison avec CH_3). Le phénanthrène réagit pour donner de l'anthracène (isomérisation) et le pyrène (métathèse suivi d'une addition sur l'acétylène).

Des analyses de sensibilité (Figure 6-47) ont été réalisées pour le n-dodécane, le 1-hexène et le benzène pour un temps de passage de 1 s et trois températures (873, 973 et 1073 K). Ces analyses montrent que la conversion du n-dodécane est principalement contrôlée par les réactions de métathèse du n-dodécane avec les radicaux méthyles à basse température et avec les radicaux hydrogène à haute température. La réaction de terminaison de deux radicaux méthyles exerce une influence à basse température car cette réaction est compétitive avec les réactions de métathèse de radicaux méthyles sur le n-dodécane.

La formation des 1-alcènes, comme le 1-hexène, est principalement contrôlée par les réactions de décomposition par β -scission des radicaux alkyles obtenus par réactions de métathèse de radicaux sur le n-dodécane. Deux types de réaction exercent une influence sur la consommation de ces 1-alcènes : la réaction de décomposition unimoléculaire (qui conduit à la formation d'un radical allyle et d'un radical primaire) et la réaction de décomposition rétroène (qui conduit à la formation du propène et d'un alcène). L'importance relative des réactions d'amorçage unimoléculaire (énergie d'activation de 70,7 kcal.mol⁻¹) par rapport aux rétroènes (énergie d'activation de 57,5 kcal.mol⁻¹) augmente avec la température.

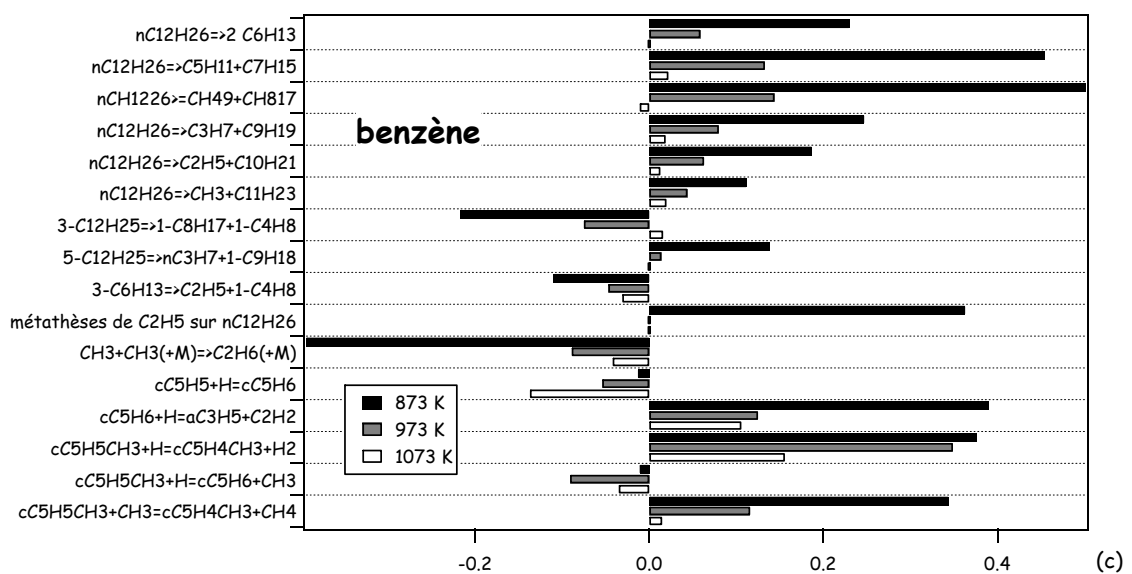
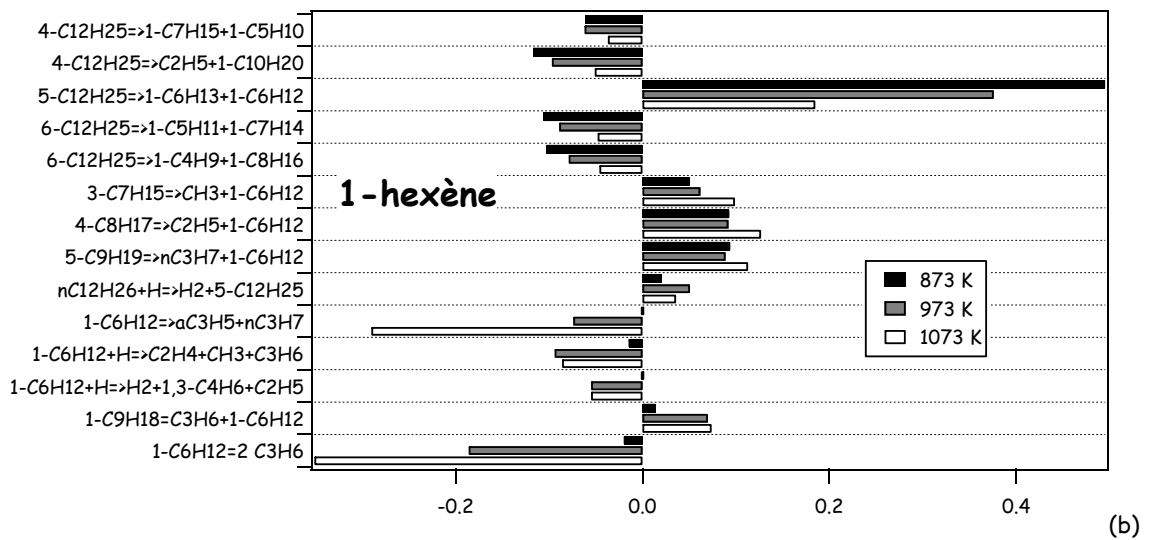
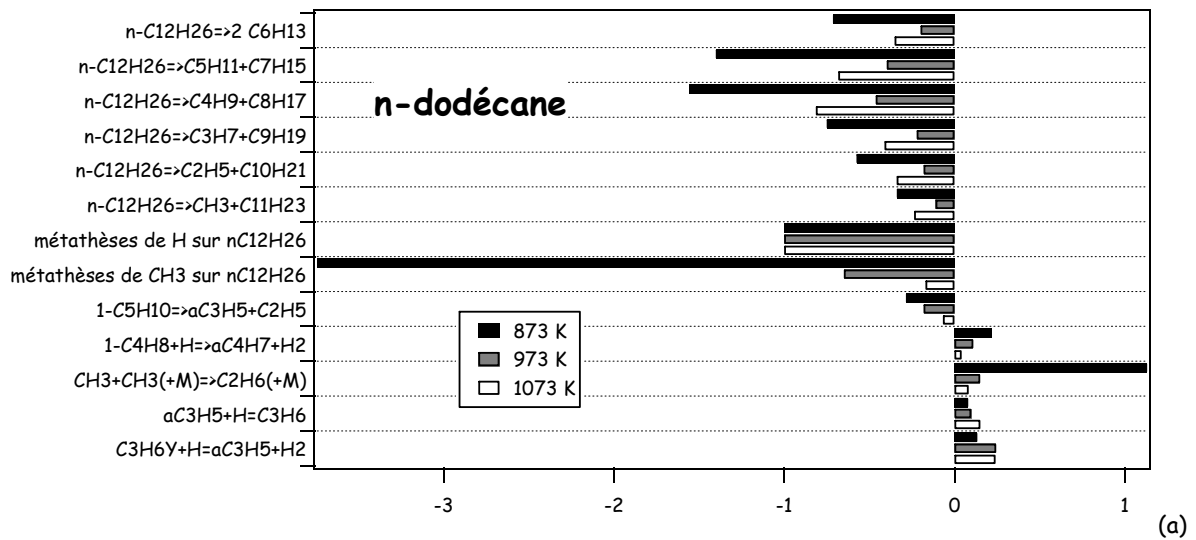


Figure 6-47 : Analyses de sensibilité pour le n-dodécane (a), le 1-hexène (b) et le benzène (c).

La formation de benzène est très influencée par les réactions de métathèse qui mènent du méthyl-cyclopentadiène au radical méthyl-cyclopentadiényle quel que soit le domaine de température. A basse température (873 K), les réactions d'amorçage unimoléculaire du n-dodécane, la réaction de terminaison de deux radicaux CH_3 (réaction compétitive avec la réaction de terminaison des radicaux méthyles et cyclopentadiényles) et les réactions de métathèse des radicaux C_2H_5 sur le n-dodécane (les espèces en C_2 sont précurseurs de la formation de benzène) ont une influence importante sur la formation de benzène.

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était de construire un mécanisme cinétique détaillé de la décomposition thermique du tricyclodécane et d'obtenir des résultats expérimentaux permettant de valider le modèle.



Un pilote a été conçu pour l'étude expérimentale de la pyrolyse du tricyclodécane. Le cœur de ce pilote est un réacteur auto-agité par jets gazeux qui est un réacteur bien adapté pour réaliser des études cinétiques. Une étude paramétrique de la décomposition thermique du tricyclodécane a été réalisée à pression atmosphérique et à haute dilution en faisant varier les paramètres suivants : la température de la réaction (673-1173 K), le temps de passage des gaz dans le réacteur (0,5-6 s) et la fraction molaire du réactif en entrée du réacteur (0,007-0,04).

Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de montrer que dans les conditions de l'étude le tricyclodécane commençait à se décomposer de manière sensible au-delà de 873 K et qu'à 1073 K la conversion totale était quasiment atteinte. Les expériences réalisées avec différentes fractions molaires de réactif en entrée du réacteur ont permis de mettre en évidence l'influence de la concentration du réactif sur la cinétique de la réaction. L'ordre global de la réaction est donc différent de 1.

Les analyses chromatographiques des produits de la réaction ont permis d'identifier et de doser jusqu'à 53 espèces dont beaucoup sont présentes sous forme de traces. Les produits de la réaction présents en concentration importante sont des espèces légères comme l'hydrogène, le méthane, l'éthylène et le propène, des espèces de masses molaires moyennes comme le cyclopentadiène et le benzène et des hydrocarbures aromatiques polycycliques comme le naphthalène. Nous avons pu constater que la formation des hydrocarbures aromatiques polycycliques augmentait sensiblement avec la conversion du réactif. Une étude de la sélectivité des produits de la réaction nous a permis de déterminer quels pouvaient être les éventuels produits primaires et non-primaires de la réaction. Ces nouvelles informations, à considérer avec prudence, nous ont permis de réfléchir aux voies de formation à prendre en compte dans le modèle.

Le diagramme enthalpie-température de la réaction de pyrolyse du tricyclodécane a été tracé et a permis de mettre en évidence le caractère endothermique de ce type de réaction. Les résultats obtenus sont en accord, d'un point de vue qualitatif, avec ceux de la littérature [*Huang et al. (2002)*].



Le mécanisme primaire réalisé lors de l'étude qui a précédé la thèse [*Bounaceur et al. (2004)*] a servi de base pour la poursuite des travaux de modélisation de la décomposition thermique du tricyclodécane. Le mécanisme initial, s'il permettait de reproduire l'évolution de la conversion du réactif avec un bon accord, ne permettait pas de reproduire la distribution des produits de la réaction. Les difficultés rencontrées à ce niveau nous ont amenés à apporter des modifications importantes à ce premier mécanisme.

Les réactions d'amorçage unimoléculaires, auparavant écrites de manière globales, ont été détaillées en suivant une approche biradicalaire, approche qui a été proposée par quelques auteurs et qui a été validée pour de petits alcanes cycliques et polycycliques. Les paramètres cinétiques des réactions d'amorçage unimoléculaire ont été déterminés grâce à des méthodes semi-empiriques proposés par O'Neal et Benson [*O'Neal et Benson (1968 & 1970)*]. Les paramètres cinétiques des réactions impliquant les biradicaux formés au cours des réactions d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane (dismutation interne et β -scission) proviennent de travaux d'une thèse en cours au DCPR concernant l'estimation de paramètres cinétiques par des calculs de mécanique quantique [*Sirjean et al. (2006)*].

Suite à des observations réalisées à partir de données disponibles dans la littérature, les paramètres cinétiques des réactions de décomposition par β -scission menant à l'ouverture de cycle (réactions impliquées dans les réactions de propagation des radicaux tricyclodécyles) ont été mis à jour. Les nouveaux paramètres cinétiques utilisés pour ce type de réactions proviennent de la littérature, mais aussi de calculs de mécanique quantique réalisés au DCPR [*Sirjean et al. (2006)*].

Les méthodes de calculs reposant sur la mécanique quantique ont été d'un grand secours pour la construction du modèle car les paramètres cinétiques de nombreuses réactions sont encore mal connus. Cependant, étant donné la taille de la molécule (10 atomes de carbone), le nombre de

réactions et la variété des espèces impliqués dans le mécanisme, il était impossible de déterminer l'ensemble des paramètres cinétiques méconnus avec ces méthodes car elles nécessitent des temps de calcul très importants. Par conséquent, les paramètres cinétiques obtenus par Sirjean et al., 2006 pour des réactions modèles ont été appliquées aux réactions du mécanisme en utilisant des corrélations structure-réactivité.

Un sous mécanisme qualifié de C_0-C_{16} , développée lors de l'étude de la pyrolyse du propane à haute température [Ziegler et al. (2005b & 2005c)] a été ajouté au mécanisme primaire. Cette base prend en compte les réactions des petites espèces entre elles, ainsi que les différentes voies de formation du benzène et les réactions impliquant les autres hydrocarbures aromatiques (poly)cycliques.

Un travail important a également été réalisé au niveau de l'estimation des propriétés thermodynamiques des espèces biradicalaires car le logiciel Thergas ne permet pas de les traiter directement.

Au final, le mécanisme de la pyrolyse du tricyclodécane qui a été construit au cours de la thèse est constitué d'un peu plus de 2600 réactions impliquant environ 900 espèces (moléculaires, radicalaires et biradicalaires).



Le mécanisme ainsi constitué a été testé et confronté aux résultats obtenus lors de l'étude expérimentale. En ce qui concerne l'étude systématique réalisée avec une fraction molaire de réactif en entrée du réacteur égale à 0,04, le mécanisme permet de reproduire avec un bon accord la conversion du réactif quelle que soit l'avancement de la réaction. Le modèle permet de reproduire l'évolution des fractions molaires des principaux produits de la réaction avec un accord satisfaisant en particulier à faible conversion. Lorsque la conversion devient importante (>25%), des écarts entre expérience et simulation sont observés pour certains produits. Par contre, pour les expériences réalisées avec une fraction molaire de tricyclodécane en entrée du réacteur plus faible, si le modèle rend compte d'une certaine variation de la conversion avec la concentration du réactif, un écart subsiste entre les valeurs expérimentales et les valeurs fournies par le modèle.

L'analyse cinétique du mécanisme permet de souligner l'importance des réactions d'amorçage unimoléculaire du tricyclodécane. Ces réactions d'amorçage, avec les réactions de métathèse sur le tricyclodécane, sont les principales voies de consommation du réactif. D'après l'analyse cinétique du mécanisme, l'étape d'amorçage du tricyclodécane (réaction d'ouverture de cycle suivi d'une dismutation interne) conduit quasi exclusivement à la formation d'une seule molécule, le 3-cyclopentyl-cyclopentène (détecté lors de l'étude expérimentale). Ceci rejoint ce qui a été observé expérimentalement pour de nombreux petits alcanes cycliques et polycycliques.



Le modèle cinétique détaillé de la pyrolyse du tricyclodécane doit être encore amélioré. Les paramètres cinétiques de certains types de réactions sont encore mal connus. C'est le cas des paramètres cinétiques des réactions de β -scission menant à l'ouverture de la structure « norbornane » que l'on rencontre en particulier dans les radicaux tricyclodécyles. Les paramètres cinétiques actuellement utilisés pour ces réactions sont ceux des réactions de β -scission des espèces radicalaires cycliques à 5 atomes de carbone, mais il est fort probable qu'en réalité ces paramètres cinétiques soient différents.

Les réactions (et les paramètres cinétiques) impliquées dans la voie de formation du benzène à partir des hydrocarbures à 5 atomes de carbones (comme le cyclopentadiène) sont encore mal connues. Cette partie du mécanisme devra être mise à jour et complétée en fonction des nouvelles données qui seront publiées dans la littérature.

Le mécanisme proposé (2600 réactions/900 espèces) est conséquent. Ceci posera certainement des difficultés pour son utilisation ultérieure. La simplification du mécanisme, ou tout du moins de certaines parties du mécanisme, ne paraît pas être évidente au premier abord. En effet, certaines réactions, pas ou très peu importantes à faible conversion, peuvent devenir sensibles lorsque la conversion augmente et réciproquement.



Les résultats expérimentaux obtenus à faible conversion et la description de la construction du mécanisme primaire ont fait l'objet d'une **publication** intitulé « Primary mechanism of the thermal

decomposition of tricyclodecane ». Cet article a été accepté et sera publié dans le « Journal of Physical Chemistry A (ACS) » en Septembre 2006.



De courtes études expérimentales portant sur la pyrolyse du cyclopentane, du cyclohexane, du norbornane et du n-dodécane ont été réalisées au cours de la thèse. Les résultats expérimentaux obtenus ont permis de comparer la stabilité relative des hydrocarbures. De plus ces résultats sont cohérents avec l'approche biradicalaire car pour chacune des molécules étudiées il a été possible de détecter la formation de molécules isomères de l'alcane de départ (par exemple le 1-pentène dans le cas du cyclopentane).

Un modèle cinétique de la pyrolyse du cyclopentane a été développé et la réaction d'amorçage unimoléculaire du cyclopentane a été écrite de manière détaillée en suivant une approche biradicalaire. Les paramètres cinétiques des réactions impliquant le biradical n-pentyle et les réactions de β -scission du radical cyclopentyle sont issus de travaux reposant sur la mécanique quantique [Sirjean et al. (2006)]. Le modèle obtenu (570 réactions/170 espèces) a été confronté aux résultats expérimentaux obtenus au cours de la thèse. Globalement l'accord entre modélisation et expérience est satisfaisant.

Un modèle cinétique détaillé de la décomposition thermique du n-dodécane avait déjà été écrit lors d'une étude qui avait précédé la thèse [Dahm et al. (2003)]. Ce modèle a été complété par l'ajout des réactions de formation et de consommation des hydrocarbures aromatiques polycycliques et les paramètres cinétiques de certains types de réaction ont été mis à jour suite à des observations réalisés à partir de données trouvées dans la littérature. Le nouveau modèle a été confronté aux nouveaux résultats expérimentaux obtenus en réacteur auto-agité par jets gazeux ainsi qu'aux résultats expérimentaux de Dahm et al. (2003) qui avaient été obtenus dans des conditions différentes de celles de notre étude. L'accord entre le modèle et les différents résultats expérimentaux est satisfaisant. Ce travail a fait l'objet de l'écriture d'un article qui a été soumis au Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (JAAP) au mois de février 2006.

La modélisation de la pyrolyse du cyclohexane et de celle du norbornane n'a pas pu être réalisée au cours de la thèse. Toutefois, dans le cas du norbornane, des pistes pour la modélisation sont

données et les réactions dont les paramètres cinétiques ne sont pas connus ont été identifiées. Des travaux sont actuellement en cours au DCPR pour déterminer les paramètres cinétiques de ces réactions [*Sirjean et al. (2006)*].

Références bibliographiques

Allara et Shaw (1980)

D. L. Allara, R. Shaw, **A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules.** Journal of Physical Chemistry Reference Data (1980), 9(3), 523-559.

Barbé et al. (1995)

P. Barbé, F. Battin-Leclerc, G. M. Come, **Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K.** Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique (1995), 92(9), 1666-92

Baulch et al. (1992)

D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, C. Esser, P. Frank, T. Just, J. A. Kerr, M. J. Pilling, J. Troe et al., **Evaluated kinetic data for combustion modeling.** Journal of Physical and Chemical Reference Data (1992), 21(3), 411-734.

Baulch et al. (1994)

D. L. Baulch, C. J. Cobos, R. A. Cox, P. Frank, G. Hayman, Th. Just, J. A. Kerr, T. Murrells, M. J. Pilling, J. Troe, R. W. Walker, J. Warnatz **Evaluated kinetic data for combustion modeling. Supplement I.** Journal of Physical and Chemical Reference Data (1994), 23(6), 847-1033.

Belmekki et al. (2002)

N. Belmekki, P. A. Glaude, I. Da Costa, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, **Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne and 2-butyne.** International Journal of Chemical Kinetics (2002), 34(3), 172-183.

Benson (1961)

S. W. Benson, **Reaction of cyclopropane with iodine and some observations on the isomerization of cyclopropane.** Journal of Chemical Physics (1961), 34, 521-6.

Benson et Shaw (1967)

S. W. Benson, R. Shaw, **Kinetics and mechanism of the pyrolysis of 1,4-cyclohexadiene.** Transactions of the Faraday Society (1967), 63, 985-992.

Benson (1976)

S. W. Benson, **Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters.** 2nd Ed., John Willey & sons (1976), New York.

Billaud et al. (1986)

F. Billaud, P. Chaverot, E. Freund, **Cracking of decalin and tetralin in the presence of mixtures of n-decane and steam at about 810 degree C.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (1986), 11, 39-53.

Bounaceur et al. (2004)

R. Bounaceur, F. Battin-Leclerc, R. Fournet, O. Herbinet, G. Scacchi, P. M. Marquaire, **Etude théorique de la décomposition thermique du tétrahydrodicyclopentadiène.** rapport interne DCPR-MBDA, novembre 2004.

Boyd et al. (1970)

R. H. Boyd, S. N. Sanwal, S. Shary-Tehrany, D. McNally, **Thermochemistry, thermodynamic functions, and molecular structures of some cyclic hydrocarbons.** Journal of Physical Chemistry (1971), 75(9), 1264-71.

Boyd et al. (1995)

A. A. Boyd, B. Noziere, R. Lesclaux, **Kinetics and Thermochemistry of the Reversible Combination Reactions of the Allyl and Benzyl Radicals with NO**. *Journal of Physical Chemistry* (1995), 99(27), 10815-10823.

Brocard et al. (1983)

J. C. Brocard, F. Baronnet, H. E. O'Neal, **Chemical kinetics of the oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE)**. *Combustion and Flame* (1983), 52(1), 25-35.

Brown et al. (1986)

T. C. Brown, K. D. King, T. T. Nguyen, **Kinetics of Primary Processes in the Pyrolysis of Cyclopentanes and Cyclohexanes**. *Journal of Physical Chemistry* (1986), 90, 419-424.

Brown et al. (1989)

T. C. Brown, K. D. King, T. T. Nguyen, **Kinetics of Primary Processes in the Pyrolysis of Cyclopentanes and Cyclohexanes**. *Journal of Physical Chemistry* (1986), 90, 419-424.

Browne et Rossini (1960)

C. C. Browne, F. D. Rossini, **Heats of combustion, formation, and isomerization of the cis and trans isomers of hexahydroindan**. *Journal of Physical Chemistry* (1960), 64, 927-931.

Burkhardt et Swinehardt (1962)

P. J. Burkhardt, D. F. Swinehardt, Ph.D. Dissertation, University of Oregon, 1962.

Burklé-Vitzthum et al. (2003)

V. Burklé-Vitzthum, R. Michels, G. Scacchi, P. M. Marquaire, **Mechanistic Modeling of the Thermal Cracking of Decylbenzene. Application to the Prediction of Its Thermal Stability at Geological Temperatures**. *Industrial and Engineering Chemistry Research* (2003), 42 (23), 5791-5808.

Burwell et al. (1957)

R. L., Burwell, B. K. C. Shim, H. C. Rowlinson, **The Exchange between Hydrocarbons and Deuterium on Palladium Catalysts**. *Journal of the American Chemical Society* (1957), 79, 5142-5148.

Carr et Walters (1963)

R. W. Carr, W. D. Walters, **The Thermal Decomposition of Cyclobutane**. *Journal of Physical Chemistry* (1963), 67(6), 1370-1372.

Chambers et Kistiakowsky (1964)

T. S. Chambers, G. B. Kistiakowsky, **Kinetics of the Thermal Isomerization of Cyclopropane**. *Journal of the American Chemical Society* (1934), 56(2), 399-405.

Chambon et al. (1987)

M. Chambon, P. M. Marquaire, G. M. Come, **The formation of hydrocarbons in the high temperature reaction of chlorine-methane mixtures**. *C1 Molecule Chemistry* (1987), 2(1), 47-59.

Chesick (1960)

J. P. Chesick, **Kinetics of thermal isomerization of methylcyclopropane**. *Journal of the American Chemical Society* (1960), 82, 3277-3285.

Chickos et al. (2002)

J. S. Chickos, D. Hillesheim, G. Nichols, M. J. Zehe, **The enthalpies of vaporization and sublimation of exo- and endo-tetrahydrodicyclopentadiènes at T = 298.15 K.** Journal of Chemical Thermodynamics (2002), 34, 1647-1658.

Chung et al. (1999)

H. S. Chung, C. S. H. Chen, R. A. Kremer, J. R. Boulton, G. W. Burdette, **Recent Developments in High-Energy Density Liquid Hydrocarbon Fuels.** Energy & Fuels (1999), 13, 641-649.

Clark et Price (1970)

W. D. Clark, S. J. W. Price, **Free-radical and molecular processes in the pyrolysis of ethylbenzene.** Canadian Journal of Chemistry (1970), 48(7), 1059-64.

Cohen (1996)

Cohen, N., **Revised group additivity values for enthalpies of formation (at 298 K) of carbon-hydrogen and carbon-hydrogen-oxygen compounds.** Journal of Physical and Chemical Reference Data (1996), 25(6), 1411-1481.

Colket et Spadaccini (2001)

M. B. Colket, L. J. Spadaccini, **Scramjet Fuels Autoignition Study.** Journal of Propulsion and Power (2001), 17(2), 315-323.

Cooper et Shepherd (2002)

M. Cooper, J. E. Shepherd, **Thermal and catalytic cracking of JP-10 for pulse detonation engine applications.** GALCIT Report FM 2002.002, 2002.

Cooper et Shepherd (2003)

Cooper, M.; Shepherd, J.E., **Thermal and catalytic cracking of JP-10 for pulse detonation engine applications.** GALCIT Report FM 2002.002, 2002.

Corner et Pease (1945)

E. S. Corner, R. N. Pease, **Kinetics and mechanism of the isomerization of cyclopropane.** Journal of the American Chemical Society (1945), 67, 2067-71.

Da Costa (2003)

I. Da Costa, R. Fournet, F. Billaud, F. Battin-Leclerc, **Experimental and modeling study of the oxidation of benzene.** International Journal of Chemical Kinetics (2003), 35 (10), 503-524

Dahm et al. (2004)

K. D. Dahm, P.S. Virk, R. Bounaceur, F. Battin-Leclerc, P. M. Marquaire, R. Fournet, E. Daniau, M. Bouchez, **Experimental and Modelling investigation of the thermal decomposition of n-dodecane.** Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2004), 71(2), 865-881.

Daniau et al. (2005)

E. Daniau, M. Bouchez, O. Herbinet, P. M. Marquaire, N. Gascoin, P. Gillard, **Fuel reforming for scramjet thermal management and combustion optimization.** AIAA 2005-3403.

Das et Walters (1958)

M. N. Das, W. D. Walters, **Thermal decomposition of methylcyclobutane.** Zeitschrift für Physikalische Chemie (München, Germany) (1958), 15, 22-33.

David et Matras (1975)

R. David, D. Matras, **Rules for construction and extrapolation of reactors self-stirred by gas jets**. Canadian Journal of Chemical Engineering (1975), 53(3), 297-300.

Davidson et al. (2000)

D. F. Davidson, D. C. Horning, J. T. Herbon, R. K. Hanson, **Shock tube measurements of JP-10 ignition**. Proceedings of the Combustion Institute (2000), 28, 1687-1692.

Davidson et al. (2001)

D. F. Davidson, D. C. Horning, M. A. Oehlsclaeger, R. K. Hanson, **The Decomposition Products of JP-10**. AIAA-01-3887.

Dean (1985)

A. M. Dean, **Predictions of pressure and temperature effects upon radical addition and recombination reactions**. Journal of Physical Chemistry (1985), 89(21), 4600-4608.

Desty et Whyman (1957)

D. H. Desty, B. H. F. Whyman, **Application of gas-liquid chromatography to analysis of liquid petroleum fractions**. Analytical Chemistry (1957), 29, 320-329.

Domalski et Hearing (1993)

E. S. Domalski, E. D. Hearing, **Estimation of the thermodynamic properties of carbon-hydrogen-nitrogen-oxygen-sulfur-halogen compounds at 298.15 K**. Journal of Physical and Chemical Reference Data (1993), 22(4), 805-1159.

Doubleday (1993)

C. Doubleday, **Tetramethylene**. Journal of the American Chemical Society (1993), 115, 11968-11983.

El Bakali et al. (2006)

A. El Bakali, M. Ribaucour, A. Saylam, G. Vanhove, E. Therssen, J. F. Pauwels, **Benzene addition to a fuel-stoichiometric methane/O₂/N₂ flat flame and to n-heptane/air mixtures under rapid compression machine**. Fuel (2006), 85, 881-895.

Ellis et Frey (1963)

R. J. Ellis and H. M. Frey, **Thermal unimolecular decomposition of isopropenylcyclobutane**. Transactions of the Faraday Society (1963), 59, 2076-2079.

Ellis et Frey (1964)

R. J. Ellis, H. M. Frey, **Thermal unimolecular isomerization of 1-methyl-1-vinylcyclopropane**. Journal of the Chemical Society (1964), 959-960.

Falconer et al. (1961)

W. E. Falconer, T. F. Hunter, A. F. Trotman-Dickenson, **Thermal isomerization of cyclopropane**. Journal of the Chemical Society (1961), 609-611.

Flowers et Frey (1961a)

M. C. Flowers, H. M. Frey, **The thermal unimolecular isomerization of vinylcyclopropane to cyclopentene**. Journal of the Chemical Society (1961), 3547-3548.

Flowers et Frey (1961b)

M. C. Flowers, H. M. Frey, **Thermal isomerization of spirobicyclopropane**. Journal of the Chemical Society (1961), 5550-5551.

Flowers et Penny (1973)

M. C. Flowers, D. E. Penny, **Kinetics of the Thermal Gas Phase Isomerization of Bicyclo[4.1.0]heptane**. International Journal of Chemical Kinetics (1973), 5, 469-475.

Fournet et al. (1999)

R. Fournet, J. C. Bauge, F. Battin-Leclerc, **Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene**. International Journal of Chemical Kinetics (1999), 31 (5), 361-379.

Frey et Smith (1961)

H. M. Frey, R. C. Smith, **The Thermal Unimolecular Isomerization of Bicyclo[3.1.0]hexane**. Transactions of the Faraday Society (1962), 58, 697-701.

Genaux et al. (1953)

C. T. Genaux, F. Kern, W. D. Walters, **The thermal decomposition of cyclobutane**. Journal of the American Chemical Society (1953), 75, 6196-9.

Gierczak et al. (1986)

T. Gierczak, J. Gawlowski, J. Niedzielski, **Mutual isomerization of cyclopentyl and 1-penten-5-yl radicals**. International Journal of Chemical Kinetics (1986), 18, 623-637.

Gierczak et al. (1988)

T. Gierczak, J. Gawlowski, J. Niedzielski, **Isomerization of chemically activated secondary butyl radical**. Reaction Kinetics and Catalysis Letters (1988), 36(2), 435-440.

Glaude (1999)

P. A. Glaude, **Construction automatique et validation de modèles cinétiques de combustion d'alcane et d'éthers**, Thèse de l'INPL, Nancy.

Handford-Styring et Walker (1995)

S. M. Handford-Styring, R. W. Walker, **Addition of cyclopentane to slowly reacting mixtures of H₂ + O₂ between 673 and 783 K: reactions of H and OH with cyclopentane and of cyclopentyl radicals**. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions (1995), 91(10), 1431-1438.

Heyberger (2002)

B. Heyberger, **Mécanisme de combustion d'alcane, d'alcène et de cyclane : contribution au développement du système Exgas**, Thèse de l'INPL, Nancy.

Hoffmann et al. (1970)

R. Hoffmann, S. Swaminathan, B. G. Odell, R. Gleiter, **A Potential Surface for a Nonconcerted Reaction. Tetramethylene**. Journal of the American Chemical Society (1970), 92, 7091-7097.

Horn et al. (1996)

B. A. Horn, J. L. Herek, A. H. Zewail, **Retro-Diels-Alder femtosecond reaction dynamics**. Journal of the American Chemical Society (1996), 118, 8755-8756.

Houzelot et Villermaux (1977)

J. L. Houzelot, J. Villermaux, **Mass Transfer in Annular Cylindrical Reactors in Laminar Flow**. *Chemical Engineering Science* (1977), 32(12), 1465-1470.

Houzelot et Villermaux (1984)

J. L. Houzelot, J. Villermaux, **A Novel Device for Quenching: the Cylindrical Annular Exchanger in Laminar Flow**. *Chemical Engineering Science* (1984), 39(9), 1409-1413.

Huang et al (2002)

H. Huang, D. R. Sobel, L. J. Spadaccini, **Endothermic heat-sink of hydrocarbon fuels for scramjet cooling**. AIAA-2002-3871.

JANAF Thermodynamical Tables (1971)

JANAF Thermodynamical Tables. *US National Bureau of Standards Publications NBS-NBS, 37 and supplements*, D. R. Stull and H. Prophet (Eds). 1971.

Kee et al. (1993)

R. J. Kee, F. M. Rupley, J. A. Miller, **CHEMKIN II. A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics**. Sandia Laboratories Report, SAND 89-8009B (1993).

Kellner et Walters (1961)

S. M. E. Kellner, W. D. Walters, **Thermal decomposition of n-propylcyclobutane**. *Journal of Physical Chemistry* (1961), 65, 466-469.

Kerr et Parsonage (1972)

J. A. Kerr, M. J. Parsonage, **Evaluated Kinetic Data on Gas Phase Addition Reactions. Reactions of Atoms and Radicals with Alkenes, Alkynes and Aromatic Compounds**. Butterworths (1972), London.

Kiefer et Shah (1987)

J. H. Kiefer, J. N. Shah, **Unimolecular dissociation of cyclohexene at extremely high temperatures: behavior of the energy-transfer collision efficiency**. *Journal of Physical Chemistry* (1987), 91(11), 3024-30.

Kiefer et al. (1993)

J. H. Kiefer, S. S. Kumaran, S. Sundaram, **Vibrational relaxation, dissociation, and dissociation incubation times in norbornene**. *Journal of Chemical Physics* (1993), 99, 3531-3541.

King (1979)

K. D. King, **Very Low-Pressure Pyrolysis (VLPP) of Hex-1-ene. Kinetics of the Retro-ene Decomposition of a Mono-Olefin**. *International Journal of Chemical Kinetics* (1979), 11, 1071-1080.

Kong et al. (2003)

L. G. Kong, Z. C. Tan, J. Xu, S. H. Meng, X. H. Bao, **Low-temperature heat capacity and thermodynamic properties of endo-Tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane**. *Journal of Chemical Thermodynamics* (2003), 35, 1897-1904.

Lewis et al. (1984)

D. K. Lewis, J. Bergmann, R. Manjoney, R. Paddock, B. L. Kalra, **Rates of reactions of cyclopropane, cyclobutane, cyclopentene, and cyclohexene in the presence of boron trichloride**. *Journal of Physical Chemistry* (1984), 88(18), 4112-16.

Li et al. (2001)

S. C. Li, B. Varatharajan, F. A. Willimams, **Chemistry of JP-10 Ignition**. AIAA Journal (2001), 39, 2351-2356.

Marinov et al. (1996)

N. M. Marinov, W. J. Pitz, C. K. Westbrook, M. J. Castaldi, S. M. Senkan, **Modeling of aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in premixed methane and ethane flames**. Combustion Science and technology (1996), 116-117, 211-287.

Marquaire et al. (1999)

P. M. Marquaire, R. Worner, P. Rambaud, F. Baronnet, **High temperature oxidation of dioxins**. Organohalogen Compounds (1999), 40, 519-522.

Matras et Villermaux (1973)

D. Matras, J. Villermaux, **Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides**. Chemical Engineering Science (1973), 28, 129-137.

Mayer et Von Rague Schleyer (1981)

W. F. Maier, P. Von Rague Schleyer, **Evaluation and prediction of the stability of bridgehead olefins**. Journal of the American Chemical Society (1981), 103(8), 1891-900.

Mc Clinton (2006)

C. McClinton, **X-43 - Scramjet Power Breaks the Hypersonic Barrier: Dryden Lectureship in Research for 2006**. 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, Jan. 9-12, 2006, AIAA-2006-1.

Muller et al. (1995)

C. Muller, V. Michel, G. Scacchi, G. M. Come, **THERGAS : a computer program for the evaluation of thermodynamical data of molecules and free radicals in the gas phase**. Journal de Chimie Physique (1995), 92, 1154-1178.

Nageswara Rao et Kunzru (2005)

P. Nageswara Rao, D. Kunzru, **Thermal cracking of JP-10: Kinetics and products distribution**. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis (2006), 76, 154-160.

Nakra et al. (2006)

S. Nakra, R. J. Green, S. C. Anderson, **Thermal decomposition of JP-10 studied by micro-flowtube pyrolysis-mass spectrometry**. Combustion and Flame (2006), 144(4), 662-674.

Ondruchka et al. (1990a)

B. Ondruschka, G. Zimmermann, M. Remmler, **Thermal reactions of decalin. I. A comparative study of conventional and laser-driven pyrolysis**. Journal of Applied and Analytical Pyrolysis (1990), 18, 19-32.

Ondruchka et al. (1990b)

B. Ondruschka, G. Zimmermann, U. Ziegler, **Thermal reactions of decalin. II. A mass spectrometric study**. Journal of Applied and Analytical Pyrolysis (1990), 18, 33-39.

O'Neal et Benson (1968)

H. E. O'Neal, S. W. Benson, **The biradical mechanism in small ring compound reactions**. Journal of Physical Chemistry (1968), 72(6), 1866-1887.

O'Neal et Benson (1970)

H. E. O'Neal, S. W. Benson, **A thermochemical and kinetic analysis of the mechanisms of pyrolysis of polycyclic molecules.** *International Journal of Chemical Kinetics* (1970), 2, 423-456.

Orchard et Trush (1974)

S. W. Orchard, B. A. Thrush, **Photochemical studies of unimolecular processes. VI. Unimolecular reactions of C₆H₈ isomers and the interpretation of their photolyses.** *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* (1974), 337(1609), 257-74.

Park et Lin (1997)

J. Park, M. C. Lin, **Laser-Initiated NO Reduction by NH₃: Total Rate Constant and Product Branching Ratio Measurements for the NH₂ + NO Reaction.** *Journal of Physical Chemistry A* (1997), 101(1), 5-13.

Pedersen et al. (1994)

Pedersen, S.; Herek, J. L.; Zewail, A. H., **The validity of the diradical hypothesis: direct femtosecond studies of the transition-state structures.** *Science (Washington, D. C.)* (1994), 266(5189), 1359-1364.

Perrin et al. (1988)

D. Perrin, C. Richard, R. Martin, **H₂S-promoted thermal isomerization of cis-2-pentene to 1-pentene and trans-2-pentene around 800 K.** *International Journal of Chemical Kinetics* (1988), 20, 621-632.

Placzek et Rabinovitch (1965)

D. W. Placzek, B. S. Rabinovitch, **Thermal isomerization of trifluoromethyl- and trifluoroethyl-cyclopropane.** *Journal of Physical Chemistry* (1965), 69(7), 2141-2145.

Richard et al. (1978)

C. Richard, G. Scacchi, M. H. Back, **Ene reactions of olefins. I. The addition of ethylene to 2-butene and the decomposition of 3-methylpentene-1.** *International Journal of Chemical Kinetics* (1978), 10, 307-324.

Rickborn et al. (1986)

S. F. Rickborn, D. S. Rogers, M. A. Ring, H. E. O'Neal, **Kinetic and product studies of the thermal decomposition of dimethylsilane in a single-pulse shock tube and in a stirred flow reactor.** *Journal of Physical Chemistry* (1986), 90(3), 408-414.

Scacchi et al. (1996)

G. Scacchi, M. Bouchy, J. F. Foucault, O. Zahraa, **Cinétique et catalyse, Génie des Procédés de l'Ecole de Nancy, Technique et Documentation, Lavoisier.**

Segal (1974)

G. A. Segal, **Organic transition state. III. An ab initio study of the pyrolysis of cyclobutane via the tetramethylene diradical.** *Journal of the American Chemical Society* (1974), 96, 7892.

Setser et Rabinovitch (1964)

D. W. Setser, B. S. Rabinovitch, **Thermal unimolecular geometric and structural isomerization of 1,2-dideuterio-3-methylcyclopropane.** *Journal of the American Chemical Society* (1964), 86(4), 564-569.

Sirjean et al. (2006)

B. Sirjean, R. Fournet, P. A. Glaude, M. Ruiz-Lopez, **Approche ab initio de la modélisation de la combustion de composés cycliques**, Thèse INPL en cours, Nancy, France.

Smith et Gordon (1961)

S. R. Smith, A. S. Gordon, **A study of the pyrolysis of cyclohexane**. *Journal of Physical Chemistry* (1961), 65, 1124-1128.

Speros et Rossini (1960)

D. M. Speros, F. D. Rossini, **Heats of combustion and formation of naphthalene, the two methylnaphthalenes, cis and trans decahydronaphthalene and related compounds**. *Journal of Physical Chemistry* (1960), 64, 1723-1727.

Steel et al. (1964)

C. Steel, R. Zand, P. Hurwitz, S. G. Cohen, **Small Ring Bicyclic Azo Compounds and Bicyclic Hydrocarbons. Isomerization of Bicyclo [2.1.0.] pentane and Bicyclo [2.2.0] hexane**. *Journal of the American Chemical Society* (1964), 86(4), 679-684.

Striebich et Lawrence (2003)

R. C. Striebich, J. Lawrence, **Thermal decomposition of high-energy density materials at high pressure and temperature**. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2003), 70, 339-352.

Tsang (1973)

W. Tsang, **Pyrolysis of 2,4-dimethylhexene-1 and the stability of isobutenyl radicals**. *International Journal of Chemical Kinetics* (1973), 5(6), 929-946.

Tsang (1978a)

W. Tsang, **Thermal decomposition of cyclopentane and related compounds**. *International Journal of Chemical Kinetics* (1978), 10, 599-617.

Tsang (1978b)

W. Tsang, **Thermal stability of cyclohexane and 1-hexene**. *International Journal of Chemical Kinetics* (1978), 10(11), 1119-38.

Tsang et Hampson (1986)

W. Tsang, R. F. Hampson, **Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part I. Methane and related compounds**. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1986), 15(3), 1087-279.

Tsang (1991)

W. Tsang, **Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part V. Propene**. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* (1991), 20(2), 221-273.

Tsang et Walker (1992)

W. Tsang, J. A. Walker, **Pyrolysis of 1,7-octadiene and the kinetic and thermodynamic stability of allyl and 4-pentenyl radicals**. *Journal of Physical Chemistry* (1992), 96(21), 8378-8384.

Walsh et Wells (1975)

R. Walsh, J. M. Wells, **The kinetics of the Diels-Alder addition of cyclopentadiene to acetylene and the decomposition of norbornadiene**. *International Journal of Chemical Kinetics* (1975), 7(3), 319-329.

Warth et al. (1998)

V. Warth, N. Stef, P. A. Glaude, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, G. M. Come, **Computer-aided derivation of gas-phase oxidation mechanisms: application to the modeling of the oxidation of n-butane.** *Combustion and Flame* (1998), 114(1/2), 81-102.

Weissman et Benson (1984)

M. Weissman, S. W. Benson, **Pyrolysis of methyl chloride, a pathway in the chlorine-catalyzed polymerization of methane.** *International Journal of Chemical Kinetics* (1984), 16(4), 307-33.

Wellington (1962)

C. A. Wellington, **The thermal isomerization of vinylcyclopropane.** *Journal of Physical Chemistry* (1962), 66, 1671-1674.

Wellmann et Walters (1957)

R. E. Wellman, W. D. Walters, **The Thermal Decomposition of Ethylcyclobutane.** *Journal of the American Chemical Society* (1957), 79(7), 1542-1546.

Westmoreland et al. (1989)

P. R. Westmoreland, A. M. Dean, J. B. Howard, J. P. Longwell, **Forming benzene in flames by chemically activated isomerization.** *Journal of Physical Chemistry* (1989), 93(25), 8171-8180.

Yoneda (1979)

Y. Yoneda, **An estimation of the thermodynamic properties of organic compounds in the ideal gas state. I. Acyclic compounds and cyclic compounds with a ring of cyclopentane, benzene, or naphthalene.** *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (1979), 52, 1297-1314.

Zhang et al (1989)

H. X. Zhang, S. I. Ahonkhai, M. H. Back, **Rate constants for abstraction of hydrogen from benzene, toluene, and cyclopentane by methyl and ethyl radicals over the temperature range 650-770 K.** *Canadian Journal of Chemistry* (1989), 67, 1541-1549.

Ziegler et al. (2005a)

I. Ziegler, R. Fournet, P. M. Marquaire, **Influence of surface on chemical kinetic of pyrocarbon deposition obtained by propane pyrolysis.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2005), 73(1), 107-115.

Ziegler et al. (2005b)

I. Ziegler, R. Fournet, P. M. Marquaire, **Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. Part I. Experimental and modelling study of the formation of toluene and aliphatic species.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2005), 73(2), 212-230.

Ziegler et al. (2005c)

I. Ziegler, R. Fournet, P. M. Marquaire, **Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon. Part II. Experimental and modelling study of polyaromatic species.** *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2005), 73(2), 231-247.

Zupan et Walters (1963)

M. Zupan, W. D. Walters, **The Kinetics of the Thermal Decomposition of Isopropylcyclobutane.** *Journal of Physical Chemistry* (1963), 67(9); 1845-1848.

Annexes

Liste des annexes

- Annexe 1-1 Nomenclature des hydrocarbures cycliques et polycycliques
- Annexe 2-1 Principe de l'étalonnage interne
- Annexe 2-2 Précision et reproductibilité des expériences
- Annexe 3-1 Valeurs expérimentales de la conversion du tricyclodécane
- Annexe 3-2 Liste des espèces détectées au cours de l'étude expérimentale du tricyclodécane
- Annexe 3-3 Fractions molaires des espèces en sortie du réacteur
- Annexe 4-1 Relation entre grandeurs cinétiques et thermodynamiques
- Annexe 5-1 Fonctionnement du logiciel Chemkin II
- Annexe 6-1 Pourcentages molaires des espèces dosées en sortie du réacteur lors de la pyrolyse du cyclopentane
- Annexe 6-2 Pourcentages molaires des espèces dosées en sortie du réacteur lors de la pyrolyse du cyclohexane
- Annexe 6-3 Pourcentages molaires des espèces dosées en sortie du réacteur lors de la pyrolyse du norbornane dissous dans le benzène
- Annexe 6-4 Pourcentages massiques des espèces dosées en sortie du réacteur lors de la pyrolyse du n-dodécane

Annexe 1-1

**Nomenclature des hydrocarbures cycliques et
polycycliques**

Deux cas sont à distinguer pour les cyclanes. Si la chaîne carbonée du cycle est la principale, alors le nom de la molécule est formé du préfixe « cyclo » et du nom de l'alcane linéaire correspondant. Par contre si la chaîne carbonée du cycle n'est pas la principale chaîne de la molécule, alors le cycle est considéré comme une ramification et le nom de la molécule est formé comme suit : (position du groupe)-cyclo(racine alcane même nombre carbone)yl(nom chaîne principale). Cette nomenclature est également valable pour les composés cycliques insaturés.

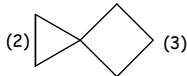
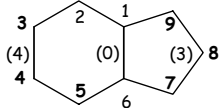
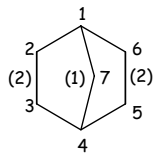
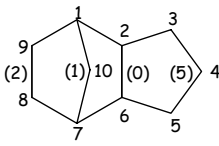
Il existe deux catégories de bicycles selon que les deux cycles partagent un ou plusieurs atomes de carbone (Tableau 1-1). Les hydrocarbures saturés comportant seulement deux cycles ayant en commun un seul atome de carbone sont appelés hydrocarbures monospiranniques. L'atome de carbone commun est appelé carbone spirannique. Les hydrocarbures saturés monospiranniques portent le nom de l'hydrocarbure saturé linéaire ayant le même nombre d'atomes de carbone (nombre total d'atomes de carbone des deux cycles) précédé du préfixe spiro. Pour compléter la nomenclature de ces composés, la taille des deux cycles est utilisée pour les différencier. Les nombres d'atomes de carbone de chacun des deux ponts reliant l'atome de carbone spirannique sont indiqués dans l'ordre croissant, séparés par des points, l'ensemble étant mis entre crochets [...]. Les atomes d'un hydrocarbure saturé monospirannique sont numérotés consécutivement à partir d'un atome cyclique immédiatement voisin de l'atome de carbone spirannique, en numérotant d'abord le plus petit cycle (si cette distinction est possible), puis l'atome spirannique, et enfin le second cycle.

Quand les deux cycles d'un composé bicyclique ont deux atomes de carbone en commun, il y a trois chemins différents entre ces deux atomes communs appelés têtes de pont. Le nom générique pour de tels composés est : bicyclo[x.y.z]alcane, où x, y, et z sont les nombres d'atomes de carbone intervenant sur les trois chemins entre les deux têtes de pont cités dans l'ordre décroissant, le nom de l'alcane est celui de l'alcane linéaire ayant le même nombre d'atomes de carbone. Les règles pour numéroté les cycles sont différentes de celle des composés spiranniques :

- la numérotation des atomes de carbone se fait en commençant par une tête de pont, numérotée 1.
- on continue ensuite le long de la plus longue chaîne jusqu'à l'autre tête de pont.
- puis on continue sur la plus longue branche restante vers l'atome de départ.

- enfin, en repartant de la première tête de pont (le numéro 1) et le long de la chaîne la plus petite jusqu'à la seconde tête de pont.

Tableau 1-1 : Nomenclature des alcanes polycycliques. Les chiffres entre parenthèses indiquent le nombre d'atomes de carbone sur la chaîne. Les autres chiffres correspondent à la numérotation des atomes de carbone.

| Formule développée de l'espèce | Non de l'espèce |
|--|--|
|  | spiro[2.3]hexane |
|  | bicyclo[4.3.0]nonane |
|  | bicyclo[2.2.1]heptane (ou norbornane) |
|  | tricyclo[5.2.1.0 ^{2,6}]décane |

Cette nomenclature est également valable pour les hydrocarbures bicycliques insaturés. Le nom du bicycloalcène est celui de l'alcène linéaire correspondant. La position des doubles liaisons est indiquée au niveau de l'alcène en indiquant si besoin le numéro du deuxième atome de carbone de l'insaturation entre parenthèse.

La nomenclature peut être étendue aux hydrocarbures possédant plus de deux cycles. Dans le cas des hydrocarbures tricycliques, un quatrième chiffre est nécessaire pour caractériser le quatrième chemin qui ne partage pas forcément les deux têtes de pont communes aux trois autres chemins. Ce quatrième chiffre est suivi de deux autres chiffres placés en exposant et séparés par une virgule pour indiquer entre quels atomes de carbone se trouve ce quatrième chemin.

Annexe 2-1

Principe de l'étalonnage interne

Les analyses des produits lourds avec le chromatographe 6850 d'Agilent ont été réalisées grâce à la méthode de l'**étalonnage interne**. Cette méthode consiste à rapporter chacune des aires des pics du mélange à analyser à l'aire du pic obtenu par l'introduction d'une **quantité connue** dans le mélange d'une **substance de référence**. Cette méthode est particulièrement bien adaptée à l'analyse des mélanges liquides, dont le volume n'est a priori pas connu.

Dans un mélange de constituants à analyser, on introduit une masse connue m_e d'une substance étalon. De manière générale, la masse d'un constituant i dans le mélange, notée m_i , est proportionnelle à l'aire du pic A_i sur le chromatogramme. On note k_i le coefficient de proportionnalité entre la masse et l'aire du pic du constituant i {2-1}.

$$m_i = k_i A_i \quad \{2-1\}$$

La relation {2-1} est également valable pour la substance étalon {2-2}.

$$m_e = k_e A_e \quad \{2-2\}$$

En combinant les deux relations précédentes {2-1} et {2-2}, on peut obtenir directement la masse du constituant i à partir de la masse d'étalon ajoutée et du rapport des aires des pics du constituant i et de l'étalon {2-3}.

$$m_i = m_e \frac{k_i A_i}{k_e A_e} \quad \{2-3\}$$

Les coefficients de proportionnalité k_i et k_e sont déterminés grâce à un étalonnage préalable du chromatographe avec des substances étalons.

Remarque : Cette méthode procure l'avantage de s'affranchir de la connaissance du volume du mélange à analyser.

Précautions à prendre :

- Le pic correspondant à la substance étalon introduite dans le mélange ne doit pas interférer avec les pics des autres constituants du mélange à analyser.
- Il est recommandé de choisir un étalon dont le pic n'est pas trop éloigné des pics que l'on souhaite lui rapporter. Si les pics sont étalés, il est possible d'introduire une deuxième substance étalon.
- La quantité d'étalon ajoutée doit être dans une gamme proche de celles des produits à analyser.

Annexe 2-2

Précision et reproductibilité des expériences

Une étude a été réalisée pour estimer la précision de nos résultats expérimentaux. La précision dépend de plusieurs facteurs comme les moyens mis en œuvre pour l'analyse des produits (type de chromatographe utilisé) par exemple.

I. Analyse des produits lourds :

Dans le cas de l'analyse chromatographique des produits lourds, la méthode de l'étalonnage interne donne directement la masse des constituants du mélange à partir de la relation {2-3} de l'Annexe 2-1. Une majoration de l'erreur relative de la masse d'un constituant i est donnée par la relation {2-4} qui est déduite de la relation {2-3} de l'Annexe 2-1 :

$$\frac{\Delta m_i}{m_i} = \frac{\Delta m_e}{m_e} + \frac{\Delta k_e}{k_e} + \frac{\Delta k_i}{k_i} + \frac{\Delta A_i}{A_i} + \frac{\Delta A_e}{A_e} \quad \{2-4\}$$

Nous présentons dans les paragraphes suivant une évaluation de chaque source d'erreur.

I.1. Précision de la masse d'étalon interne introduite ($\Delta m_e/m_e$) :

Après chaque expérience, un volume de 200 μL d'étalon interne est introduit dans le piège à l'aide d'une micro-pipette Nichiryo (gamme : 0-200 μL). Une analyse de la reproductibilité du volume d'étalon interne a été réalisée par pesée. L'erreur relative obtenue est $\pm 0,14\%$. Par conséquent, l'erreur relative commise sur la masse d'étalon interne, $\frac{\Delta m_e}{m_e}$, est également $\pm 0,14\%$.

I.2. Précision des analyses chromatographiques ($\Delta A_e/A_e$) :

La précision des analyses chromatographiques (GC 6850 d'Agilent) a été calculée en effectuant plusieurs injections successives de la même solution. L'erreur relative des aires obtenues avec le GC 6850 est $\pm 1,1\%$.

I.3. Précision du coefficient de proportionnalité ($\Delta k_i/k_i$ et $\Delta k_e/k_e$) :

Le coefficient de proportionnalité entre la masse d'un constituant i et l'aire du pic correspondant est déterminé au préalable par un étalonnage du chromatographe. Dans le cas général, la concentration d'un constituant i dans le mélange est reliée à l'aire du pic obtenue par analyse chromatographique par l'expression {2-5} :

$$C_i = k_i A_i \quad \{2-5\}$$

Par conséquent, une majoration de l'erreur relative commise sur le coefficient de proportionnalité k_i est donnée par l'expression {2-6} :

$$\frac{\Delta k_i}{k_i} = \frac{\Delta C_i}{C_i} + \frac{\Delta A_i}{A_i} \quad \{2-6\}$$

La concentration C_i d'un constituant i est donnée par l'expression {2-7} :

$$C_i = \frac{m_i}{V_T} \quad \{2-7\}$$

où m_i est la masse du constituant i .

et V_T est le volume total (solvant et constituant i).

L'erreur relative commise sur la concentration du constituant i lors de l'étalonnage est donnée par {2-8} :

$$\frac{\Delta C_i}{C_i} = \frac{\Delta m_i}{m_i} + \frac{\Delta V_T}{V_T} \quad \{2-8\}$$

Le volume de constituant i est prélevé avec la micro-pipette Nichiryo de 200 μL dont l'erreur relative est $\pm 0,14\%$. Le volume de solvant est prélevé avec une micro-pipette Nichiryo de 5 mL dont l'erreur relative est de $\pm 0,15\%$. L'erreur relative commise sur la concentration est $\pm 0,29\%$. Ainsi l'erreur relative commise sur le coefficient de proportionnalité k_i est $\pm 1,39\%$.

I.4. Reproductibilité des expériences ($\Delta A_i/A_i$):

La reproductibilité des expériences a été vérifiée en réalisant plusieurs fois (10 fois) la même expérience dans les mêmes conditions. Les conditions des expériences sont les suivantes :

- temps de passage : 2s.
- dilution : 4% d'hydrocarbure ; 96% d'hélium.
- température : 750°C.

La reproductibilité des expériences montre que l'aire du pic d'un constituant i (A_i) est connue à ± 4 %. Cette erreur relative prend en compte les erreurs dues à l'analyse chromatographique, au piégeage des produits de la réaction, à la réaction (température, agitation, effets de paroi...), au RDM liquide et au RDM gaz.

La reproductibilité des expériences a également été vérifiée lorsqu'aucune réaction n'a lieu (préchauffage annulaire et réacteur maintenu à la température de 300°C). Dans ce cas, la précision des aires des pics obtenus par chromatographie est $\pm 3,4$ %. Ceci montre que l'alimentation du réacteur, le prélèvement et l'analyse ont une légère influence sur la précision des résultats obtenus.

I.5. Bilan de l'étude pour les produits lourds :

Compte tenu de ce qui précède, dans le cadre de l'analyse des produits lourds, la masse d'un constituant i est déterminée avec une erreur qui devrait être inférieure à ± 8 %.

II. Analyse des produits légers :

Dans le cas de l'analyse des produits légers, la fraction molaire d'un constituant i est directement obtenue lors de l'analyse chromatographique à l'aide de l'expression {2-9}.

$$x_i = x_e \frac{A_i}{A_e}$$

{2-9}

où x_e est la fraction molaire du constituant i dans la bouteille étalon et où A_i et A_e sont les aires respectives du constituant i dans le mélange à analyser et dans la bouteille étalon.

La fraction molaire x_e étant donnée par le fabricant du mélange étalon, une majoration de l'écart relatif de la fraction molaire d'un constituant i est donnée par {2-10} :

$$\frac{\Delta x_i}{x_i} = \frac{\Delta A_i}{A_i} + \frac{\Delta A_e}{A_e} \quad \{2-10\}$$

II.1. GC HP5890 :

✓ Analyse des hydrocarbures (FID) :

L'écart relatif des aires des pics obtenus par analyse chromatographique est de 0,9%. L'étude de la reproductibilité des expériences montre que l'écart relatif des aires est de 4%. Par conséquent, l'erreur relative ($\Delta x_i/x_i$) commise sur la fraction molaire d'un constituant i est $\pm 4,9$ %.

✓ Analyse de l'hydrogène (TCD) :

Dans le cas de l'analyse de l'hydrogène avec le TCD, l'écart relatif des aires des pics est de 0,41%. L'erreur relative de la fraction molaire d'hydrogène est de 4,4%.

II.2. GC Shimadzu 14A (hydrocarbures uniquement):

La précision des aires des pics obtenus avec le Shimadzu 14A est de 1%. La précision de la fraction molaire d'un constituant analysé par le Shimadzu 14A est connue à ± 5 %.

III. Récapitulatif :

Les résultats de l'étude de la précision et de la reproductibilité des expériences ont été rassemblés ci-après (Tableau 2-1). Dans tous les cas, l'incertitude **maximum** sur nos résultats expérimentaux est inférieure à 8%.

| Chromatographes | Détecteur | Espèces détectées | Incertitude maximum sur la fraction molaire |
|-----------------|-----------|--|---|
| Agilent 6850 | FID | Hydrocarbures possédant au moins 5 atomes de carbone | ±8 % |
| HP 5890 | FID | Hydrocarbures possédant au plus 4 atomes de carbones | ±4,9 % |
| | TCD | Hydrogène | ±4,4 % |
| Shimadzu 14A | FID | Hydrocarbures possédant au plus 4 atomes de carbones | ±5 % |

Tableau 2-1 : Précision des résultats expérimentaux.

Annexe 3-1

Valeurs expérimentales de la conversion du tricyclodécane

✓ Expériences réalisées avec une fraction molaire de réactif égale à 4%.

| Température en °C | | Temps de passage et conversion | | | | | |
|-------------------|---|--------------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 400 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | | | | | | 6.42 7.60E-04 |
| 425 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | | | | | | 6.19 3.20E-03 |
| 450 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | | | | | | 5.98 3.40E-03 |
| 475 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | | | | | | 5.78 4.90E-03 |
| 500 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | | | | | | 5.59 8.40E-03 |
| 525 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | | | 2.32 5.50E-03 | 3.25 1.80E-02 | 4.64 1.80E-02 | 5.41 2.70E-02 |
| 550 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | | 1.12 1.20E-02 | 2.25 4.20E-02 | 3.15 4.00E-02 | 4.5 6.40E-02 | 5.25 8.00E-02 |
| 575 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.52 1.90E-02 | 1.09 3.70E-02 | 2.18 1.10E-01 | 3.06 1.60E-01 | 4.37 3.30E-01 | 5.1 3.80E-01 |
| 600 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.53 0.09 | 1.06 0.2 | 2.12 0.6 | 3.16 1.2 | 4.24 1.7 | 5.3 2.1 |
| 620 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.52 0.2 | 1.04 0.6 | 2.07 1.8 | 3.09 3.3 | 4.15 5 | 5.18 5.1 |
| 640 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.51 0.7 | 1.01 1.9 | 2.03 5.2 | 3.02 8.3 | 4.05 11.6 | 5.07 13 |
| 660 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.49 2.1 | 0.99 5.0 | 1.98 10.9 | 2.96 16.2 | 3.97 21.4 | 4.96 24.6 |
| 680 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.48 5.3 | 0.97 10.7 | 1.94 19.9 | 2.89 28.3 | 3.88 35.1 | 4.86 37.5 |
| 700 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.47 10.6 | 0.95 19.1 | 1.9 31.4 | 2.83 40.8 | 3.8 47.4 | 4.76 50.9 |
| 720 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.52 18.5 | 1.03 32.5 | 2.07 50.2 | 3.11 58.3 | 4.08 60.4 | |
| 740 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.51 28.2 | 1.01 47.8 | 2.03 65.3 | 3.05 69.4 | 4 72.4 | |
| 760 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.5 39.2 | 0.99 62.6 | 1.99 76.8 | 2.99 80.9 | 3.92 82.1 | |
| 780 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.49 52.5 | 0.97 75 | 1.95 83.9 | 2.93 88.2 | 3.85 89.2 | |
| 800 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.48 64.4 | 0.95 82.3 | 1.92 90.1 | 2.88 91.0 | 3.78 92.4 | |
| 825 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.51 78.6 | 1.03 89.2 | | | | |
| 850 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.5 88.6 | 1 94.3 | | | | |
| 875 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.49 94 | 0.98 97.8 | | | | |
| 900 | <i>temps de passage en s</i> conversion en % | 0.48 97.5 | 0.96 99.5 | | | | |

- ✓ Expériences réalisées avec une fraction molaire de réactif égale à 2%.







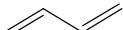
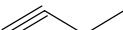
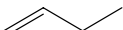






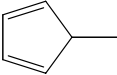
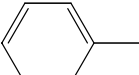
| | | | | | | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Température en °C | 600 | 620 | 640 | 660 | 680 | 700 | 720 | 740 | 760 | 780 | 800 |
| Temps de passage en s | 1.06 | 1.03 | 1.01 | 0.99 | 0.97 | 0.95 | 1.03 | 1.01 | 0.99 | 0.97 | 0.95 |
| Conversion en % | 0.3 | 0.5 | 1.0 | 2.6 | 6.8 | 13.4 | 23.1 | 36.7 | 52.3 | 67.5 | 75.6 |

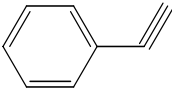
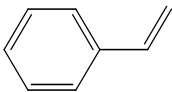
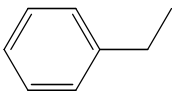
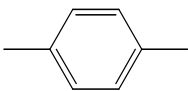
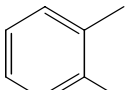
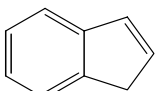
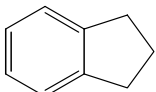
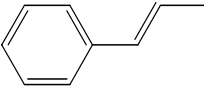
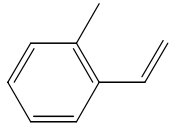
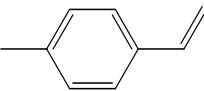
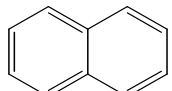
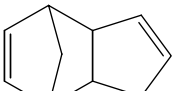
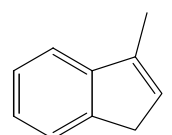
- ✓ Expériences réalisées avec une fraction molaire de réactif égale à 0,7%.

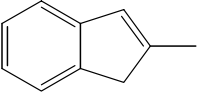
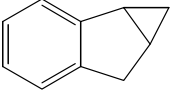
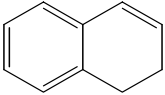
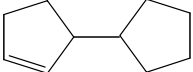
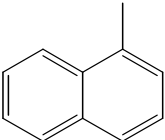
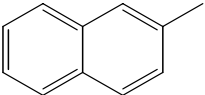
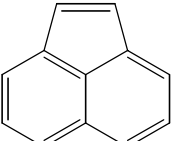
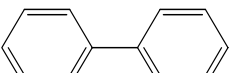
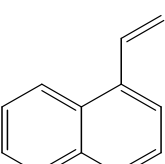
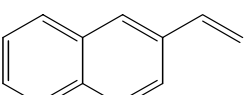
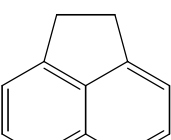
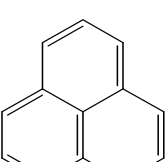
| | | | | | | |
|-----------------------|------|------|------|------|------|------|
| Température en °C | 600 | 620 | 640 | 660 | 680 | 700 |
| Temps de passage en s | 1.06 | 1.03 | 1.01 | 0.99 | 0.97 | 0.95 |
| Conversion en % | 0.09 | 0.2 | 0.6 | 1.76 | 4.66 | 9.64 |

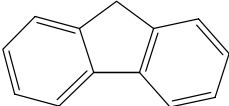
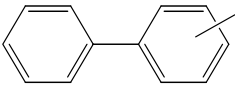
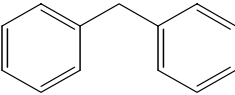
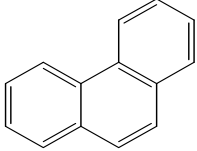
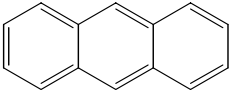
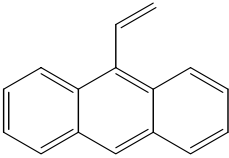
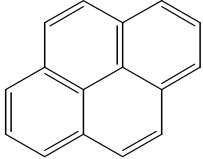
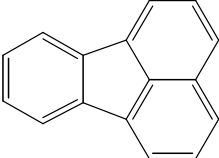
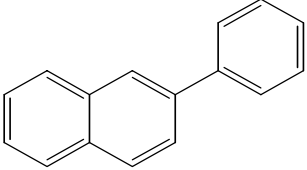
Annexe 3-2

**Liste des espèces détectées au cours de l'étude
expérimentale du tricyclodécane**

| Nom de la molécule | Formule développée | Formule brute | Masse molaire (g.mol ⁻¹) |
|------------------------------|---|-------------------------------|--------------------------------------|
| hydrogène | | H ₂ | 2 |
| méthane | | CH ₄ | 16 |
| acétylène |  | C ₂ H ₂ | 26 |
| éthylène |  | C ₂ H ₄ | 28 |
| éthane |  | C ₂ H ₆ | 30 |
| propadiène |  | C ₃ H ₄ | 40 |
| propyne |  | C ₃ H ₄ | 40 |
| propène |  | C ₃ H ₆ | 42 |
| 1,3-butadiène |  | C ₄ H ₆ | 54 |
| 1-butyne |  | C ₄ H ₆ | 54 |
| 1-butène |  | C ₄ H ₈ | 56 |
| 1,3-cyclopentadiène |  | C ₅ H ₆ | 66 |
| cyclopentène |  | C ₅ H ₈ | 68 |
| benzène |  | C ₆ H ₆ | 78 |
| 1,3-cyclohexadiène |  | C ₆ H ₈ | 80 |
| 1,4-cyclohexadiène |  | C ₆ H ₈ | 80 |
| 1,5-hexatriène |  | C ₆ H ₈ | 80 |
| 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène |  | C ₆ H ₈ | 80 |
| toluène |  | C ₇ H ₈ | 92 |

| | | | |
|----------------------------|---|----------------|-----|
| phényl-acétylène |  | C_8H_6 | 102 |
| styrène |  | C_8H_8 | 104 |
| éthyl-benzène |  | C_8H_{10} | 106 |
| para-xylène |  | C_8H_{10} | 106 |
| ortho-xylène |  | C_8H_{10} | 106 |
| indène |  | C_9H_8 | 116 |
| indane |  | C_9H_{10} | 118 |
| 2-propényl-benzène |  | C_9H_{10} | 118 |
| 1-éthényl,2-méthyl-benzène |  | C_9H_{10} | 130 |
| 1-éthényl,3-méthyl-benzène |  | C_9H_{10} | 130 |
| naphtalène |  | $C_{10}H_8$ | 128 |
| dicyclopentadiène |  | $C_{10}H_{12}$ | 132 |
| 1-méthyl-indène |  | $C_{10}H_{12}$ | 132 |

| | | | |
|---|---|----------------|-----|
| 2-méthyl-indène |  | $C_{10}H_{12}$ | 132 |
| cycloprop[a]indène,1,1a,6,6a,tétrahydro |  | $C_{10}H_{12}$ | 132 |
| 1,2-dihydro-naphtalène |  | $C_{10}H_{12}$ | 132 |
| 3-cyclopentyl-cyclopentane |  | $C_{10}H_{16}$ | 136 |
| 1-méthyl-naphtalène |  | $C_{11}H_{10}$ | 142 |
| 2-méthyl-naphtalène |  | $C_{11}H_{10}$ | 142 |
| acénaphtylène |  | $C_{12}H_8$ | 152 |
| biphényle |  | $C_{12}H_{10}$ | 154 |
| 1-éthényl-naphtalène |  | $C_{12}H_{10}$ | 154 |
| 2-éthényl-naphtalène |  | $C_{12}H_{10}$ | 154 |
| acénaphtène |  | $C_{12}H_{10}$ | 154 |
| 1H-phénalène |  | $C_{13}H_{10}$ | 166 |

| | | | |
|----------------------|--|----------------|-----|
| fluorène |  | $C_{13}H_{10}$ | 166 |
| méthyl-biphényle |  | $C_{13}H_{12}$ | 168 |
| diphényl-méthane |  | $C_{13}H_{12}$ | 168 |
| phénanthrène |  | $C_{14}H_{10}$ | 178 |
| anthracène |  | $C_{14}H_{10}$ | 178 |
| 9-éthényl-anthracène |  | $C_{14}H_{12}$ | 180 |
| pyrène |  | $C_{16}H_{10}$ | 202 |
| fluoranthène |  | $C_{16}H_{10}$ | 202 |
| 2-phénylnaphtalène |  | $C_{16}H_{12}$ | 204 |

Annexe 3-3

Pourcentages molaires des espèces en sortie du réacteur

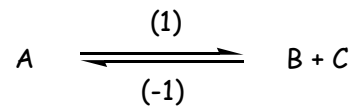
Pourcentages molaires des espèces en sortie du réacteur pour un temps de passage de 1s environ et une fraction molaire en entrée du réacteur : 4%.

| Température (K) | 873 | 973 | 1073 | 1173 |
|---|----------|----------|----------|----------|
| Temps de passage (s) | 1.06 | 0.95 | 0.95 | 0.96 |
| Hydrogène | 2.59E-03 | 5.30E-01 | 3.11E+00 | 4.37E+00 |
| Méthane | 1.31E-03 | 1.84E-01 | 1.28E+00 | 2.17E+00 |
| Acétylène | 0.00E+00 | 3.81E-03 | 6.36E-02 | 4.09E-01 |
| Ethylène | 4.26E-03 | 6.28E-01 | 2.49E+00 | 2.89E+00 |
| Ethane | 3.33E-04 | 3.01E-02 | 1.10E-01 | 4.76E-02 |
| Propyne | 0.00E+00 | 3.49E-03 | 3.26E-02 | 2.35E-02 |
| Propadiène | 0.00E+00 | 1.27E-03 | 3.59E-02 | 4.49E-02 |
| Propène | 3.66E-03 | 3.19E-01 | 7.68E-01 | 2.17E-01 |
| Butène-1 | 0.00E+00 | 2.36E-02 | 7.30E-02 | 3.14E-03 |
| Butadiène-1,3 | 0.00E+00 | 3.18E-02 | 2.45E-01 | 7.96E-02 |
| Butyne-1 | 0.00E+00 | 1.17E-03 | 5.19E-03 | 1.36E-02 |
| Cyclopentadiène | 4.80E-03 | 4.14E-01 | 8.14E-01 | 3.25E-01 |
| Cyclopentène | 1.94E-03 | 7.38E-02 | 3.04E-02 | 1.36E-03 |
| Benzène | 6.37E-04 | 1.46E-01 | 1.10E+00 | 1.44E+00 |
| Toluène | 3.31E-04 | 5.93E-02 | 2.46E-01 | 1.95E-01 |
| Styrène | 0.00E+00 | 1.34E-02 | 7.50E-02 | 1.08E-01 |
| Indène | 0.00E+00 | 1.21E-02 | 7.62E-02 | 1.02E-01 |
| Naphtalène | 0.00E+00 | 6.58E-03 | 1.82E-01 | 3.23E-01 |
| 3-cyclopentyl-cyclopentane | 1.12E-03 | 4.54E-03 | 1.48E-03 | 4.14E-05 |
| 2-méthylnaphtalène | 0.00E+00 | 5.69E-04 | 8.70E-03 | 1.23E-02 |
| 1-méthylnaphtalène | 0.00E+00 | 6.43E-04 | 1.03E-02 | 1.08E-02 |
| Biphényle | 0.00E+00 | 2.46E-04 | 8.60E-03 | 2.19E-02 |
| Acénaphthylène | 0.00E+00 | 1.12E-03 | 2.16E-02 | 4.62E-02 |
| Fluorène | 0.00E+00 | 3.13E-04 | 6.78E-03 | 1.92E-02 |
| Phénanthrène | 0.00E+00 | 1.67E-04 | 1.50E-02 | 4.35E-02 |
| Anthracène | 0.00E+00 | 7.43E-05 | 7.97E-03 | 1.94E-02 |
| 2-phénylnaphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 2.46E-03 | 6.14E-03 |
| Pyrène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 2.12E-03 | 1.06E-02 |
| Fluoranthène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.47E-03 | 5.14E-03 |
| 1,5-hexadiène | 4.66E-04 | 1.37E-02 | 1.18E-02 | 2.98E-03 |
| 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène | 0.00E+00 | 8.82E-03 | 2.37E-02 | 5.09E-03 |
| 1,4-cyclohexadiène | 0.00E+00 | 6.80E-03 | 1.81E-02 | 4.35E-03 |
| 1,3-cyclohexadiène | 1.33E-04 | 9.19E-03 | 9.44E-03 | 2.07E-03 |
| éthylbenzène | 0.00E+00 | 6.08E-03 | 1.02E-02 | 2.43E-03 |
| para-xylène | 0.00E+00 | 2.67E-03 | 1.04E-02 | 5.67E-03 |
| phénylacétylène | 0.00E+00 | 1.16E-03 | 5.47E-03 | 1.84E-02 |
| ortho-xylène | 0.00E+00 | 1.57E-03 | 5.49E-03 | 3.47E-03 |
| prop-2-énylbenzène | 0.00E+00 | 2.11E-03 | 2.18E-03 | 9.33E-04 |
| 1-éthényl,3-méthylbenzène | 0.00E+00 | 7.33E-04 | 5.10E-03 | 5.49E-03 |
| dicyclopentadiène | 0.00E+00 | 7.53E-04 | 2.64E-03 | 0.00E+00 |
| 1-éthényl,2-méthylbenzène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.67E-03 | 1.73E-03 |
| indane | 1.40E-04 | 6.58E-03 | 6.22E-03 | 1.91E-03 |
| 1-méthylindène | 0.00E+00 | 2.69E-03 | 8.21E-03 | 3.48E-03 |
| 2-méthylindène | 0.00E+00 | 2.08E-03 | 9.71E-03 | 5.34E-03 |
| cycloprop[a]indène,1,1a,6,6a,tétrahydro | 0.00E+00 | 1.75E-03 | 6.21E-03 | 2.59E-03 |
| 1,2-dihydronaphtalène | 0.00E+00 | 3.31E-03 | 9.90E-03 | 3.58E-03 |
| 2-éthénylnaphtalène | 0.00E+00 | 3.75E-04 | 5.75E-03 | 1.14E-02 |
| acénaphène | 0.00E+00 | 1.95E-04 | 1.76E-03 | 2.09E-03 |
| méthylbiphényl | 0.00E+00 | 1.03E-04 | 1.17E-03 | 1.71E-03 |
| diphénylméthane | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 5.34E-04 | 8.67E-04 |
| 9-éthénylanthracène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.14E-03 | 3.18E-03 |
| 1-éthénylnaphtalène | 0.00E+00 | 2.57E-04 | 1.96E-03 | 3.11E-03 |
| 1H-phénalène | 0.00E+00 | 2.23E-04 | 1.19E-03 | 1.31E-03 |
| exo-THDCPD | 3.95E+00 | 2.90E+00 | 5.16E-01 | 1.59E-02 |
| Adamantane | 1.57E-02 | 1.13E-02 | 2.32E-03 | 1.59E-04 |
| endo-THDCPD | 1.16E-01 | 6.91E-02 | 7.18E-03 | 2.53E-04 |

Annexe 4-1

Relation entre grandeurs cinétiques et thermodynamiques

Les paramètres cinétiques de deux processus élémentaires inverses (1) et (-1) et les grandeurs thermodynamiques de la réaction directe (1) sont reliés. Ainsi il existe des relations qui permettent de déduire les paramètres cinétiques de la réaction indirecte à partir des paramètres cinétiques et des grandeurs thermodynamiques de la réaction directe.



Soit $K_{1,C}$ la constante d'équilibre thermodynamique du processus directe (1). $K_{1,C}$ s'écrit sous la forme suivante {0-1} :

$$K_{1,C} = \frac{[B]_{\text{éq}} \times [C]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}} \times C_0} \quad \text{\{0-1\}}$$

avec $[A]_{\text{éq}}$, $[B]_{\text{éq}}$ et $[C]_{\text{éq}}$ les concentrations des espèces A, B et C à l'équilibre.

Soit r_1 et r_{-1} les vitesses respectives des processus directs et indirects. Dans le cas des processus élémentaires, les ordres par rapport aux composés A, B et C sont égaux aux coefficients stoechiométriques et on peut écrire $r_1 = k_1 \times [A]$ et $r_{-1} = k_{-1} \times [B] \times [C]$. A l'équilibre, il y a égalité entre les vitesses des deux réactions, ce qui se traduit par $k_1 \times [A]_{\text{éq}} = k_{-1} \times [B]_{\text{éq}} \times [C]_{\text{éq}}$, d'où l'équation {0-2} :

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[B]_{\text{éq}} \times [C]_{\text{éq}}}{[A]_{\text{éq}}} \quad \text{\{0-2\}}$$

avec k_1 et k_{-1} les constantes de vitesse des réactions directe et indirecte.

En rapprochant les équations {0-1} et {0-2} on peut écrire {0-3} :

$$K_{1,C} = \frac{k_1}{k_{-1} \times C_0} \quad \text{\{0-3\}}$$

L'équation {0-3} permet de relier les paramètres cinétiques des réactions directe et indirecte aux grandeurs thermodynamiques de la réaction directe {0-4} et {0-5} [Scacchi (1996)] :

$$E_1 - E_{-1} = \Delta_r H_1^\circ - \Delta n \times RT \quad \text{\{0-4\}}$$

$$\ln\left(\frac{A_1}{A_{-1}}\right) = \frac{\Delta_r S_1^\circ}{R} - \Delta n \times \left[1 + \ln\left(\frac{R_1 T C^\circ}{P^\circ}\right) \right] \quad \{0-5\}$$

avec E_1 et E_{-1} les énergies d'activation des réactions directe et indirecte, A_1 et A_{-1} les facteurs pré-exponentiels des réactions directe et indirecte, $\Delta_r H_1^\circ$ l'enthalpie de formation de la réaction directe, $\Delta_r S_1^\circ$ l'entropie de la réaction directe, Δn la variation du nombre de moles au cours de la réaction, R la constante des gaz parfait, $R_1=0,082 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, $C^\circ=1 \text{ mol.L}^{-1}$, $P^\circ=1 \text{ atm}$ et T la température en K.

Annexe 5-1

Fonctionnement du logiciel Chemkin II

Les simulations ont été réalisées avec le programme PSR (perfect stirred reactor) de Chemkin II [Kee et al. (1993)] qui permet de résoudre numériquement le système d'équation constitué des bilans de matière et d'énergie en réacteur parfaitement agité.

Le bilan de matière pour une espèce j {5-1} et le bilan énergétique global {5-2} sont donnés par :

$$\dot{m}(x_j^s - x_j^e) - r_j M_j V = 0 \quad \{5-1\}$$

$$\dot{m} \sum_j (x_j^s h_j^s - x_j^e h_j^e) + Q = 0 \quad \{5-2\}$$

où x_j , h_j , r_j et M_j correspondent respectivement à la fraction massique, l'enthalpie massique de formation, la vitesse nette de production par unité de volume et la masse molaire de l'espèce j . Les exposants « e » et « s » désignent l'entrée et la sortie du réacteur. V est le volume du réacteur, \dot{m} est le débit massique total dans le réacteur et Q est la chaleur échangée entre le réacteur et l'extérieur.

Le système obtenu est constitué de $n+1$ équations (n équations de bilan de matière et une équation de bilan énergétique) et de $n+1$ inconnues (n fractions massiques en sortie du réacteur et température de la réaction).

En réacteur isotherme (température constante, $Q=0$), le système se ramène à un système à n équations (bilans de matière) n inconnues (les fractions massiques des espèces en sortie du réacteur).

Pour fonctionner, le programme PSR nécessite deux fichiers : un premier fichier binaire correspondant au mécanisme cinétique détaillé et un fichier dans lequel sont spécifiées les conditions de fonctionnement du réacteur (fraction molaire en entrée du réacteur, température de la réaction, temps de passage des gaz dans le réacteur, pression au sein du réacteur). Le schéma de la Figure 5-1 illustre la manière dont fonctionne le logiciel Chemkin II.

Le logiciel propose deux outils complémentaires permettant de réaliser une analyse cinétique du mécanisme : l'analyse de vitesse et l'analyse de sensibilité.

L'**analyse de vitesse** permet d'extraire du mécanisme les réactions conduisant aux flux de production et de consommation les plus importants pour une espèce donnée. Le logiciel indique la vitesse nette de chaque processus ainsi que sa part relative dans la production ou la consommation de l'espèce considérée. C'est à partir de ces données que sont construits les diagrammes de flux.

L'analyse de sensibilité permet de mettre en évidence les réactions qui exercent une influence importante sur la fraction molaire d'une espèce donnée, quelle que soit l'importance de ces réactions en termes de flux de production et de consommation.

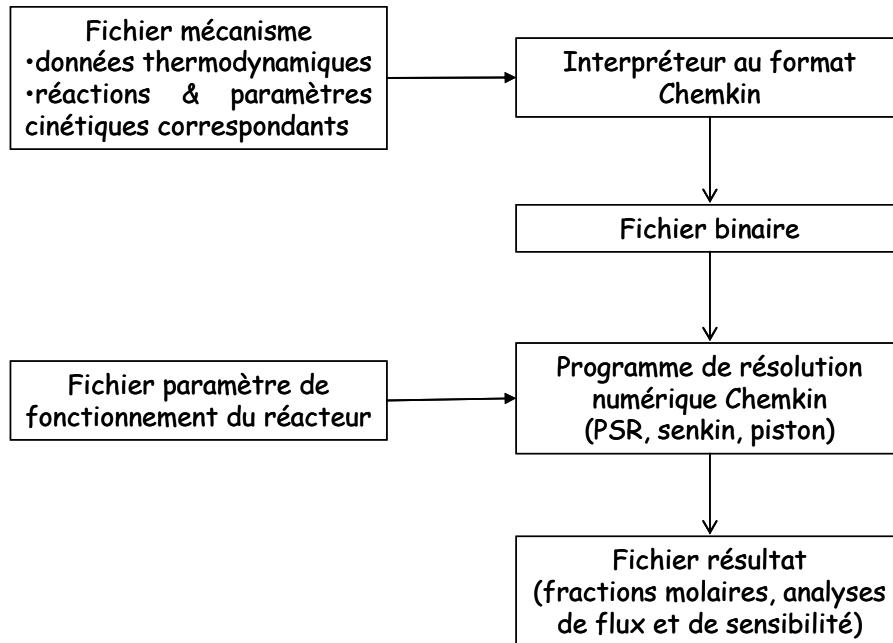


Figure 5-1 : Schéma de fonctionnement du logiciel Chemkin II.

Les simulations correspondant aux résultats obtenus en réacteur piston ou avec des réacteurs s'approchant du réacteur piston (réacteur tubulaire, réacteur annulaire) ont été réalisées à l'aide du logiciel « piston ». Ce logiciel, basé sur le programme PSR, consiste en une cascade de réacteurs parfaitement agités de même volume et dont le temps de passage global est identique à celui du réacteur piston correspondant. Pour chaque réacteur de la cascade le logiciel calcule les fractions molaires des produits de la réaction en sortie du réacteur. La composition du mélange gazeux sortant du réacteur précédent est réutilisée comme valeur initiale pour le calcul de la composition du mélange en sortie du réacteur suivant. Le nombre de réacteurs est considéré comme suffisant lorsque son augmentation n'entraîne plus de changement significatif de la composition du mélange gazeux en sortie de la cascade.

Annexe 6-1

Pourcentages molaires des espèces dosées en sortie du réacteur lors de la pyrolyse du cyclopentane

Résultats obtenus pour une fraction molaire de réactif en entrée du réacteur égale à 0,04 et une température de 873 K.

| Temps de passage (s) | 1.06 | 2.13 | 3.17 | 4.2 | 5.35 |
|----------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
| conversion (%) | 0.01 | 0.03 | 0.05 | 0.09 | 0.11 |
| cyclo-pentane | 4.10E+00 | 4.06E+00 | 4.55E+00 | | 3.92E+00 |
| hydrogène | | | | | |
| méthane | | | | | |
| acétylène | | | | | |
| éthylène | 5.24E-04 | 9.59E-04 | 1.46E-03 | 2.41E-03 | 3.55E-03 |
| éthane | | | | | |
| propène | 3.09E-04 | 6.04E-04 | 9.48E-04 | 1.72E-03 | 2.86E-03 |
| 1-butène | | | | | |
| 1,3-butadiène | | | | | |
| 1-pentène | | 8.32E-05 | | | 1.16E-04 |
| cyclo-pentène | 1.28E-04 | 4.78E-04 | 8.38E-04 | 1.39E-03 | 9.88E-04 |
| methyl-cyclobutane | | | | 3.38E-04 | 2.33E-04 |
| cyclopentadiène | | | | | |
| benzène | | | | | |

Annexe 6-2

Pourcentages molaires des espèces dosées en sortie du réacteur lors de la pyrolyse du cyclohexane

Résultats de la pyrolyse du cyclohexane obtenue pour une fraction molaire de réactif en entrée du réacteur égale à 0,04 et une température de 973 K.

| temps de passage (s) | 1.00 | 1.99 | 3.98 |
|----------------------|----------|----------|----------|
| conversion (%) | 5.2 | 13.6 | 22.4 |
| cyclohexane | 3.81E+00 | 3.94E+00 | 3.00E+00 |
| hydrogène | 1.83E-01 | 4.52E-01 | 8.05E-01 |
| méthane | 2.04E-02 | 1.01E-01 | 2.53E-01 |
| acétylène | 1.66E-03 | 5.11E-03 | 9.37E-03 |
| éthylène | 1.56E-01 | 3.77E-01 | 5.87E-01 |
| éthane | 1.27E-02 | 4.91E-02 | 9.34E-02 |
| propène | 5.57E-02 | 1.62E-01 | 2.42E-01 |
| propadiène | 8.04E-04 | 1.64E-03 | 2.39E-03 |
| propyne | 1.99E-04 | 1.25E-03 | 2.83E-03 |
| 1,3-butadiène | 1.58E-01 | 4.50E-01 | 5.59E-01 |
| 1-butyne | | 5.85E-03 | 1.22E-02 |
| 1,2-butadiène | | 4.24E-03 | 8.54E-03 |
| vinylacétylène | | 6.95E-04 | 7.06E-04 |
| 1,3-cyclopentadiène | 6.28E-03 | 1.90E-02 | 6.03E-02 |
| benzène | 5.53E-03 | 1.70E-02 | 7.60E-02 |
| cyclohexène | 1.51E-02 | 2.49E-02 | 3.08E-02 |
| 1-hexène | 1.39E-03 | 1.62E-03 | 1.41E-03 |
| toluène | 2.75E-04 | 1.28E-03 | 1.03E-02 |
| styrène | | 2.39E-04 | 2.38E-03 |
| naphthalène | | | 6.68E-04 |
| indène | | | 2.77E-03 |

Annexe 6-3

Pourcentages molaires des espèces dosées en sortie du réacteur lors de la pyrolyse du norbornane dissous dans le benzène

Résultats de la pyrolyse du norbornane (dissous dans le benzène) obtenus pour une température de 973 K.

Composition molaire en entrée du réacteur :

(a) norbornane : 0,007

(b) benzène : 0,035

(c) hélium : 0,958

| temps de passage (s) | 0.95 | 1.90 | 2.83 | 3.75 |
|-----------------------------------|----------|----------|----------|----------|
| conversion (%) | 9.65 | 14.62 | 19.97 | 22.63 |
| norbornane | 6.53E-01 | 5.28E-01 | 4.83E-01 | 4.64E-01 |
| benzène | 3.73E+00 | 3.30E+00 | 3.71E+00 | 3.42E+00 |
| hydrogène | 7.96E-02 | 1.13E-01 | 1.39E-01 | 1.46E-01 |
| méthane | 6.81E-03 | 1.47E-02 | 2.13E-02 | 2.65E-02 |
| acétylène | 4.56E-04 | 6.52E-04 | 1.31E-03 | 1.02E-03 |
| éthylène | 6.24E-02 | 9.41E-02 | 1.20E-01 | 1.32E-01 |
| éthane | 1.25E-03 | 2.86E-03 | 4.15E-03 | 5.82E-03 |
| propène | 4.92E-03 | 9.07E-03 | 1.25E-02 | 1.40E-02 |
| propadiène | | 4.89E-04 | 7.72E-04 | 6.03E-04 |
| propyne | | 4.85E-04 | 7.66E-04 | 7.24E-04 |
| 1-butène | 7.93E-04 | 1.02E-03 | 1.37E-03 | 1.50E-03 |
| 1,3-butadiène | 7.25E-03 | 1.25E-02 | 1.58E-02 | 1.62E-02 |
| 1,3-cyclopentadiène | 5.04E-02 | 7.49E-02 | 9.66E-02 | 1.12E-01 |
| 1,3,5-hexadiène | 1.34E-04 | 1.93E-04 | 2.30E-04 | 2.96E-04 |
| 1,4-cyclohexène | 1.15E-03 | 1.93E-03 | 2.58E-03 | 3.54E-03 |
| 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène | 9.27E-04 | 1.67E-03 | 2.14E-03 | 2.54E-03 |
| 1,3-cyclohexène | 2.12E-03 | 2.34E-03 | 2.50E-03 | 1.96E-03 |
| toluène | 1.33E-03 | 2.41E-03 | 3.67E-03 | 5.10E-03 |
| 3-éthyl-cyclopentène | 3.36E-03 | 3.98E-03 | 5.15E-03 | 5.21E-03 |
| éthényl-cyclopentane | 6.15E-04 | 1.23E-03 | 1.19E-03 | 2.15E-03 |
| 4-méthyl-cyclohexène | 1.13E-03 | 1.37E-03 | 1.96E-03 | 2.21E-03 |
| méthylène-cyclohexane | 1.67E-03 | 2.74E-03 | 3.43E-03 | 4.32E-03 |
| 1-méthyl,3-méthylène-cyclopentane | 5.20E-04 | 7.80E-04 | 9.34E-04 | 1.15E-03 |
| styrène | 6.85E-04 | 1.70E-03 | 2.91E-03 | 4.15E-03 |
| indène | 2.69E-04 | 7.28E-04 | 1.53E-03 | 2.44E-03 |
| naphtalène | 4.35E-04 | 1.54E-03 | 3.25E-03 | 5.17E-03 |
| biphényle | 3.35E-03 | 5.26E-03 | 7.42E-03 | 8.87E-03 |

Expériences complémentaires avec le benzène :

Composition molaire en entrée du réacteur :

(a) benzène : 0,035

(b) hélium : 0,965

○ **Température de 933 K :**

| temps de passage (s) | 0.99 | 1.96 | 2.96 | 3.92 |
|-----------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| conversion (%) | 0.02 | 0.03 | 0.05 | 0.07 |
| benzène | 3.68E+00 | 3.72E+00 | 3.51E+00 | 3.66E+00 |
| biphényle | 6.26E-04 | 1.23E-03 | 1.75E-03 | 2.43E-03 |

○ **Temps de passage de 1 s :**

| temperature | 640 | 660 | 680 | 700 |
|---------------------------|------------|------------|------------|------------|
| temps de passage réel (s) | 1.01 | 0.99 | 0.97 | 0.95 |
| conversion (%) | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.08 |
| benzène | 3.56E+00 | 3.68E+00 | 3.44E+00 | 3.50E+00 |
| biphényle | 3.22E-04 | 6.26E-04 | 1.43E-03 | 2.69E-03 |

Annexe 6-4

Pourcentages massiques des espèces dosées en sortie du réacteur lors de la pyrolyse du n-dodécane

Pyrolyse du n-dodécane (fraction molaire de réactif en entrée du réacteur égale à 0,02)

✓ Fractions massiques des espèces en sortie du réacteur (T=873 K) :

| temps de passage (s) | 0.97 | 1.94 | 3.17 | 4.28 | 5.28 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| conversion (%) | 5.5 | 10.7 | 14.3 | 16.8 | 19.6 |
| hydrogène | 2.37E-02 | 3.20E-02 | 5.18E-02 | 5.49E-02 | 6.11E-02 |
| méthane | 2.46E-01 | 3.72E-01 | 6.23E-01 | 7.58E-01 | 9.08E-01 |
| acétylène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| éthylène | 1.17E+00 | 2.03E+00 | 3.40E+00 | 3.99E+00 | 4.46E+00 |
| éthane | 1.16E-01 | 2.00E-01 | 3.66E-01 | 4.53E-01 | 5.63E-01 |
| propène | 5.73E-01 | 8.69E-01 | 1.47E+00 | 1.85E+00 | 2.38E+00 |
| propadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| propyne | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-butène | 3.90E-01 | 5.80E-01 | 9.33E-01 | 1.12E+00 | 1.42E+00 |
| 1,3-butadiène | 3.09E-02 | 5.92E-02 | 1.40E-01 | 2.59E-01 | 4.66E-01 |
| cyclopentadiène | 0.00E+00 | 6.36E-03 | 8.69E-03 | 1.27E-02 | 2.52E-02 |
| cyclopentène | 0.00E+00 | 4.40E-03 | 8.69E-03 | 1.27E-02 | 1.94E-02 |
| 1-pentène | 3.82E-01 | 6.63E-01 | 1.09E+00 | 1.23E+00 | 1.24E+00 |
| benzène | 0.00E+00 | 4.83E-03 | 1.86E-02 | 2.99E-02 | 3.89E-02 |
| 1-hexène | 4.88E-01 | 8.14E-01 | 1.28E+00 | 1.53E+00 | 1.75E+00 |
| toluène | 0.00E+00 | 1.16E-03 | 2.75E-03 | 5.87E-03 | 1.10E-02 |
| 1-heptène | 3.95E-01 | 6.62E-01 | 1.04E+00 | 1.24E+00 | 1.42E+00 |
| styrène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-octène | 3.88E-01 | 6.43E-01 | 1.00E+00 | 1.16E+00 | 1.34E+00 |
| indène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-nonène | 3.72E-01 | 6.09E-01 | 9.27E-01 | 1.06E+00 | 1.23E+00 |
| naphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-décène | 3.85E-01 | 6.22E-01 | 9.35E-01 | 1.07E+00 | 1.24E+00 |
| 2-méthylnaphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-méthylnaphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-undécène | 1.56E-01 | 2.47E-01 | 3.63E-01 | 4.24E-01 | 5.02E-01 |
| biphényle | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| acénaphylène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| fluorène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| phénanthrène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| anthracène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 2-phénylnaphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| pyrène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| fluoranthène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| éthylbenzène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| para-xylène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| phénylacétylène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| ortho-xylène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1,4-cyclohexadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| hexatriène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1,3-cyclohexadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-méthylindène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 2-méthylindène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| cycloprop[a]indène,1,1a,6,6a,tétrahydro | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1,2-dihydronaphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| n-dodécane | 9.49E+01 | 9.16E+01 | 8.63E+01 | 8.37E+01 | 8.09E+01 |

✓ Fractions massiques des espèces en sortie du réacteur (T=973 K) :

| temps de passage (s) | 0.98 | 1.94 | 2.84 | 3.84 | 4.74 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| conversion (%) | 56 | 64.3 | 71.8 | 80.3 | 84.6 |
| hydrogène | 3.36E-01 | 4.52E-01 | 5.51E-01 | 6.12E-01 | 6.42E-01 |
| méthane | 3.30E+00 | 4.91E+00 | 6.17E+00 | 7.32E+00 | 8.26E+00 |
| acétylène | 8.51E-02 | 1.28E-01 | 1.49E-01 | 1.63E-01 | 1.82E-01 |
| éthylène | 2.10E+01 | 2.63E+01 | 2.95E+01 | 3.12E+01 | 3.14E+01 |
| éthane | 8.67E-01 | 1.35E+00 | 1.71E+00 | 2.05E+00 | 2.29E+00 |
| propène | 9.45E+00 | 1.38E+01 | 1.59E+01 | 1.73E+01 | 1.79E+01 |
| propadiène | 4.21E-02 | 5.42E-02 | 6.94E-02 | 7.42E-02 | 9.00E-02 |
| propyne | 4.35E-02 | 6.56E-02 | 8.18E-02 | 9.07E-02 | 1.10E-01 |
| 1-butène | 4.86E+00 | 6.36E+00 | 7.25E+00 | 7.16E+00 | 7.06E+00 |
| 1,3-butadiène | 2.30E+00 | 3.31E+00 | 3.95E+00 | 4.39E+00 | 4.93E+00 |
| cyclopentadiène | 3.39E-01 | 6.74E-01 | 1.14E+00 | 1.44E+00 | 1.64E+00 |
| cyclopentène | 8.87E-02 | 1.46E-01 | 3.04E-01 | 3.62E-01 | 3.49E-01 |
| 1-pentène | 1.91E+00 | 2.22E+00 | 1.95E+00 | 1.58E+00 | 1.41E+00 |
| benzène | 3.30E-01 | 1.08E+00 | 1.70E+00 | 2.61E+00 | 3.46E+00 |
| 1-hexène | 1.63E+00 | 1.37E+00 | 1.25E+00 | 1.09E+00 | 8.74E-01 |
| toluène | 8.63E-02 | 2.51E-01 | 4.12E-01 | 6.16E-01 | 8.11E-01 |
| 1-heptène | 1.13E+00 | 9.45E-01 | 8.66E-01 | 7.40E-01 | 6.02E-01 |
| styrène | 2.19E-02 | 9.04E-02 | 1.52E-01 | 2.59E-01 | 3.72E-01 |
| 1-octène | 9.70E-01 | 8.02E-01 | 7.18E-01 | 6.02E-01 | 4.93E-01 |
| indène | 8.08E-03 | 2.55E-02 | 4.10E-02 | 6.51E-02 | 9.48E-02 |
| 1-nonène | 8.76E-01 | 7.12E-01 | 6.08E-01 | 4.92E-01 | 4.03E-01 |
| naphthalène | 4.71E-03 | 3.20E-02 | 6.52E-02 | 1.09E-01 | 1.89E-01 |
| 1-décène | 8.63E-01 | 6.98E-01 | 5.70E-01 | 4.45E-01 | 3.63E-01 |
| 2-méthyl-naphthalène | 0.00E+00 | 5.97E-03 | 8.21E-03 | 1.38E-02 | 2.19E-02 |
| 1-méthyl-naphthalène | 0.00E+00 | 4.53E-03 | 7.04E-03 | 9.79E-03 | 1.65E-02 |
| 1-undécène | 3.91E-01 | 3.18E-01 | 2.45E-01 | 1.87E-01 | 1.55E-01 |
| biphényl | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 3.35E-03 | 5.98E-03 |
| acénaphylène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 3.46E-03 | 8.15E-03 | 1.39E-02 |
| fluorène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| phénanthrène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| anthracène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 2-phénylnaphthalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| pyrène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| fluoranthène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| éthylbenzène | 1.47E-02 | 4.24E-02 | 6.87E-02 | 1.01E-01 | 1.32E-01 |
| para-xylène | 4.07E-03 | 1.08E-02 | 1.96E-02 | 3.18E-02 | 3.53E-02 |
| phénylacétylène | 2.66E-03 | 6.49E-03 | 1.10E-02 | 1.45E-02 | 2.33E-02 |
| ortho-xylène | 3.45E-03 | 9.19E-03 | 1.47E-02 | 2.10E-02 | 2.84E-02 |
| 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1,4-cyclohexadiène | 7.23E-02 | 1.61E-01 | 2.15E-01 | 2.67E-01 | 3.13E-01 |
| hexatriène | 5.36E-02 | 1.27E-01 | 1.68E-01 | 2.21E-01 | 2.43E-01 |
| 1,3-cyclohexadiène | 8.07E-02 | 1.46E-01 | 2.09E-01 | 2.52E-01 | 2.76E-01 |
| 1-méthylindène | 3.45E-03 | 1.27E-02 | 2.03E-02 | 3.11E-02 | 4.46E-02 |
| 2-méthylindène | 1.88E-03 | 5.69E-03 | 1.02E-02 | 1.83E-02 | 2.47E-02 |
| cycloprop[a]indène,1,1a,6,6a,tétrahydro | 2.51E-03 | 8.94E-03 | 1.35E-02 | 2.07E-02 | 3.04E-02 |
| 1,2-dihydronaphthalène | 2.83E-03 | 5.42E-03 | 9.48E-03 | 1.59E-02 | 2.18E-02 |
| n-dodécane | 4.88E+01 | 3.34E+01 | 2.39E+01 | 1.80E+01 | 1.47E+01 |

✓ Fractions massiques des espèces en sortie du réacteur ($\tau=1s$, $T=823-948 K$) :

| Température en °C | 823 | 848 | 873 | 898 | 923 | 948 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Conversion en % | 2,0 | 4,3 | 7,7 | 12,9 | 24,0 | 38,4 |
| hydrogène | 2.65E-03 | 7.68E-03 | 2.37E-02 | 5.86E-02 | 1.17E-01 | 2.03E-01 |
| méthane | 3.70E-02 | 1.07E-01 | 2.46E-01 | 6.24E-01 | 1.23E+00 | 2.13E+00 |
| acétylène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.82E-03 | 6.09E-03 | 2.17E-02 |
| éthylène | 1.49E-01 | 4.56E-01 | 1.17E+00 | 3.06E+00 | 6.51E+00 | 1.20E+01 |
| ethane | 2.70E-02 | 6.12E-02 | 1.16E-01 | 2.48E-01 | 4.25E-01 | 6.33E-01 |
| propène | 7.58E-02 | 2.64E-01 | 5.73E-01 | 1.55E+00 | 3.51E+00 | 6.23E+00 |
| propyne | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.66E-02 |
| allène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.47E-02 |
| 1-butène | 5.47E-02 | 2.26E-01 | 3.89E-01 | 9.48E-01 | 2.15E+00 | 3.54E+00 |
| 1,3-butadiène | 1.86E-03 | 4.00E-02 | 3.09E-02 | 1.24E-01 | 5.74E-01 | 1.26E+00 |
| cyclopentadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.33E-02 | 5.61E-02 | 1.29E-01 |
| cyclopentène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 7.51E-03 | 2.37E-02 | 4.58E-02 |
| 1-pentène | 8.97E-02 | 2.13E-01 | 3.82E-01 | 8.58E-01 | 1.57E+00 | 1.98E+00 |
| benzène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.73E-02 | 8.35E-02 |
| 1-hexène | 7.21E-02 | 2.02E-01 | 4.88E-01 | 9.97E-01 | 1.51E+00 | 1.72E+00 |
| toluène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 5.48E-03 | 1.13E-02 | 2.91E-02 |
| 1-heptène | 6.36E-02 | 1.67E-01 | 3.95E-01 | 7.99E-01 | 1.15E+00 | 1.26E+00 |
| styrène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 2.75E-03 | 6.78E-03 |
| 1-octène | 6.36E-02 | 1.69E-01 | 3.88E-01 | 7.66E-01 | 1.06E+00 | 1.12E+00 |
| indène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-nonène | 5.88E-02 | 1.63E-01 | 3.72E-01 | 7.27E-01 | 9.89E-01 | 1.04E+00 |
| naphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-décène | 6.16E-02 | 1.71E-01 | 3.85E-01 | 7.40E-01 | 9.93E-01 | 1.04E+00 |
| 2-méthyl-naphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-méthyl-naphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-undécène | 2.32E-02 | 6.64E-02 | 1.56E-01 | 3.07E-01 | 4.25E-01 | 4.60E-01 |
| biphényl | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| acénaphtylène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| fluorène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| phénanthrène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| anthracène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 2-phénylnaphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| pyrène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| fluoranthène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| éthyl-benzène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 4.37E-03 |
| para-xylyène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| phényl-acétylène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| ortho-xylyène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1,4-cyclohexadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 2.02E-02 |
| 1,3,5-hexatriène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 8.96E-03 |
| 1,3-cyclohexadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 3.89E-02 |
| prop-2-énylbenzène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-éthényl,3-méthylbenzène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| dicyclopentadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-éthényl,2-méthylbenzène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| indane | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-méthyl-indène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 2-méthylindène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| cycloprop[a]indène,1,1a,6,6a,tétrahydro | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1,2-dihydroneaphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 2-éthénylnaphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-éthénylnaphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| n-dodécane | 9.92E+01 | 9.77E+01 | 9.49E+01 | 8.82E+01 | 7.77E+01 | 6.50E+01 |

✓ Fractions massiques des espèces en sortie du réacteur ($\tau=1s$, $T=973-1073$ K) :

| Température en K | 973 | 998 | 1023 | 1048 | 1073 |
|---|----------|----------|----------|----------|----------|
| Conversion en % | 56,8 | 73,0 | 86,9 | 93,5 | 97,2 |
| hydrogène | 3.36E-01 | 4.95E-01 | 7.10E-01 | 8.71E-01 | 1.07E+00 |
| méthane | 3.30E+00 | 5.14E+00 | 7.20E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| acétylène | 8.51E-02 | 2.22E-01 | 4.88E-01 | 8.73E-01 | 1.45E+00 |
| éthylène | 2.10E+01 | 3.02E+01 | 4.00E+01 | 4.54E+01 | 4.90E+01 |
| ethane | 8.67E-01 | 1.20E+00 | 1.50E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| propène | 9.45E+00 | 1.27E+01 | 1.41E+01 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| propyne | 4.21E-02 | 9.42E-02 | 1.66E-01 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| allène | 4.35E-02 | 1.14E-01 | 2.14E-01 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1-butène | 4.86E+00 | 5.83E+00 | 5.68E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| 1,3-butadiène | 2.30E+00 | 3.81E+00 | 5.02E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| cyclopentadiène | 3.39E-01 | 5.70E-01 | 8.68E-01 | 1.18E+00 | 1.35E+00 |
| cyclopentène | 8.87E-02 | 1.07E-01 | 1.16E-01 | 1.07E-01 | 7.77E-02 |
| 1-pentène | 1.91E+00 | 1.65E+00 | 1.32E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 |
| benzène | 3.30E-01 | 1.10E+00 | 1.97E+00 | 3.47E+00 | 4.67E+00 |
| 1-hexène | 1.63E+00 | 1.28E+00 | 7.25E-01 | 4.79E-01 | 2.39E-01 |
| toluène | 8.63E-02 | 2.30E-01 | 3.54E-01 | 5.19E-01 | 6.53E-01 |
| 1-heptène | 1.13E+00 | 8.39E-01 | 4.77E-01 | 2.97E-01 | 1.34E-01 |
| styrène | 2.19E-02 | 9.17E-02 | 2.17E-01 | 4.41E-01 | 6.94E-01 |
| 1-octène | 9.70E-01 | 6.97E-01 | 4.03E-01 | 2.44E-01 | 1.08E-01 |
| indène | 8.08E-03 | 2.89E-02 | 5.95E-02 | 1.28E-01 | 2.33E-01 |
| 1-nonène | 8.76E-01 | 6.10E-01 | 3.53E-01 | 2.06E-01 | 8.75E-02 |
| naphtalène | 4.71E-03 | 3.23E-02 | 1.12E-01 | 3.03E-01 | 6.31E-01 |
| 1-décène | 8.63E-01 | 5.89E-01 | 3.37E-01 | 1.89E-01 | 8.22E-02 |
| 2-méthyl-naphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.61E-02 | 3.31E-02 | 5.64E-02 |
| 1-méthyl-naphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 1.27E-02 | 2.72E-02 | 4.82E-02 |
| 1-undécène | 3.91E-01 | 2.74E-01 | 1.62E-01 | 9.46E-02 | 4.20E-02 |
| biphényl | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 6.79E-03 | 1.77E-02 | 3.57E-02 |
| acénaphtylène | 0.00E+00 | 4.48E-03 | 1.35E-02 | 4.49E-02 | 1.12E-01 |
| fluorène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 4.12E-03 | 1.15E-02 | 2.62E-02 |
| phénanthrène | 0.00E+00 | 2.43E-03 | 1.26E-02 | 2.63E-02 | 7.34E-02 |
| anthracène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 7.12E-03 | 2.18E-02 |
| 2-phénylnaphtalène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 2.60E-03 | 7.74E-03 |
| pyrène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 3.55E-03 | 1.33E-02 |
| fluoranthène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 2.79E-03 | 9.72E-03 |
| éthyl-benzène | 1.47E-02 | 4.69E-02 | 7.79E-02 | 1.11E-01 | 1.14E-01 |
| para-xylène | 4.07E-03 | 1.07E-02 | 1.48E-02 | 2.27E-02 | 3.13E-02 |
| phényl-acétylène | 2.66E-03 | 6.45E-03 | 1.05E-02 | 2.07E-02 | 4.06E-02 |
| ortho-xylène | 3.45E-03 | 7.88E-03 | 9.38E-03 | 1.41E-02 | 1.98E-02 |
| 5-méthyl-1,3-cyclopentadiène | 0.00E+00 | 0.00E+00 | 2.43E-02 | 3.61E-02 | 2.94E-02 |
| 1,4-cyclohexadiène | 7.23E-02 | 1.58E-01 | 2.04E-01 | 2.52E-01 | 2.46E-01 |
| 1,3,5-hexatriène | 5.36E-02 | 1.16E-01 | 1.67E-01 | 2.06E-01 | 1.89E-01 |
| 1,3-cyclohexadiène | 8.07E-02 | 1.44E-01 | 1.54E-01 | 1.78E-01 | 1.53E-01 |
| prop-2-énylbenzène | 0.00E+00 | 4.42E-03 | 8.09E-03 | 1.47E-02 | 1.79E-02 |
| 1-éthényl,3-méthylbenzène | 0.00E+00 | 1.44E-02 | 2.80E-02 | 4.60E-02 | 6.33E-02 |
| dicyclopentadiène | 0.00E+00 | 2.69E-02 | 3.28E-02 | 4.02E-02 | 4.68E-02 |
| 1-éthényl,2-méthylbenzène | 0.00E+00 | 2.87E-03 | 2.63E-03 | 2.13E-03 | 2.07E-03 |
| indane | 0.00E+00 | 1.98E-03 | 5.17E-03 | 8.36E-03 | 1.15E-02 |
| 1-méthyl-indène | 3.45E-03 | 0.00E+00 | 2.21E-02 | 3.87E-02 | 5.50E-02 |
| 2-méthylindène | 1.88E-03 | 0.00E+00 | 1.08E-02 | 2.00E-02 | 3.34E-02 |
| cycloprop[a]indène,1,1a,6,6a,tétrahydro | 2.51E-03 | 0.00E+00 | 1.48E-02 | 2.87E-02 | 4.14E-02 |
| 1,2-dihydronaphtalène | 2.83E-03 | 0.00E+00 | 1.08E-02 | 2.00E-02 | 2.79E-02 |
| 2-éthénylnaphtalène | 0.00E+00 | 2.88E-03 | 9.34E-03 | 2.86E-02 | 6.26E-02 |
| 1-éthénylnaphtalène | 0.00E+00 | 1.60E-03 | 4.51E-03 | 1.14E-02 | 2.23E-02 |
| n-dodécane | 4.88E+01 | 3.15E+01 | 1.66E+01 | 8.13E+00 | 3.48E+00 |

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Jean François PAUWELS, Professeur, Université de Lille, Villeneuve d'Ascq

Monsieur Christian VOVELLE, Directeur de Recherche, LCSR, CNRS, Orléans

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur HERBINET Olivier

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

**"Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-
tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Génie des procédés et des produits** »

Fait à Vandoeuvre, le 27 septembre 2006

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDŒUVRE CEDEX

Etude expérimentale et modélisation de la décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane

RESUMÉ

La décomposition thermique de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane, un alcane tricyclique qui rentre dans la composition de carburants utilisés en aéronautique, a été étudiée aux DCPR dans le cadre du développement du système de refroidissement du moteur de véhicules hypersoniques.

L'étude expérimentale de la décomposition thermique de cet alcane a été réalisée avec un réacteur auto agité par jets gazeux, à pression atmosphérique, à haute dilution, pour des temps de passage compris entre 0,5 et 6s et sur une large gamme de température (673-1173 K). Cette étude a permis de mettre en évidence la formation de 53 produits de la réaction.

Un mécanisme de la pyrolyse de l'exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]décane a été développé (2789 réactions ; 929 espèces moléculaires, radicalaires et biradicalaires) et a été validé à partir des résultats expérimentaux. L'analyse cinétique du mécanisme a permis de souligner l'importance des réactions d'amorçage unimoléculaire sur la consommation du réactif.

Mots clefs : Décomposition thermique, Tricyclodécane, Modélisation cinétique, Mécanisme radicalaire, Biradical.

Experimental study and modeling of the thermal decomposition of the exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane

ABSTRACT

The thermal decomposition of the exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane, a tricyclic alkane which is part of some fuels used in aeronautics, was studied at the DCPR in the scope of the development of the cooling system of the engine of hypersonic aircrafts.

The experimental study of the thermal decomposition of this alkane was performed with a jet stirred reactor, at atmospheric pressure, at high dilution, at residence times between 0.5 and 6s and for a wide range of temperatures (673-1173 K). The formation of 53 products of the reaction was observed during this study.

A mechanism of the pyrolysis of the exo-tricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decane was developed (2789 reactions ; 929 molecular, radical et biradical species) and was validated from experimental results. The kinetic analysis of the mechanism highlighted the importance of the reactions of unimolecular initiation on the consumption of the reactant.

Keywords: Thermal decomposition, Tricyclodecane, Kinetic modeling, Radical mechanism, Diradical.