



**HAL**  
open science

# Etude cinétique de la pyrolyse du n-octane induite par un hydroperoxyde : application à l'évolution thermique des pétroles dans les gisements

Noroanja Razafinarivo

► **To cite this version:**

Noroanja Razafinarivo. Etude cinétique de la pyrolyse du n-octane induite par un hydroperoxyde : application à l'évolution thermique des pétroles dans les gisements. Autre. Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006. Français. NNT : 2006INPL030N . tel-01752552

**HAL Id: tel-01752552**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01752552>**

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](mailto: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.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

---

# THESE

*Présentée à l'INPL*

Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Département de Chimie-Physique des Réactions UMR 7630 CNRS-INPL

Géologie et Gestion des Matières Premières Minérales et Energétiques UMR 7566

*pour l'obtention du titre de*

**DOCTEUR de l'INPL**

**Spécialité : Génie des Procédés**

*par*

**Noroanja RAZAFINARIVO**

*Sujet :*

**Etude cinétique de la pyrolyse du n-octane  
induite par un hydroperoxyde**

**Application à l'évolution thermique des pétroles dans les gisements**

*Date de soutenance : 23 juin 2006*

*Membres du Jury :*

Rapporteurs :	M.	RIBAUCOUR
	C.	RICHARD
Examineurs :	D.	PERRIN
	P-M.	MARQUAIRE
	R.	MICHELS
	G.	SCACCHI

## **Chapitre 1 : Contexte géochimique et objectifs**

<i>1-1- Nature et formation des pétroles</i>	<i>1</i>
<i>1-2- Géochimie pétrolière</i>	<i>7</i>
<i>1-3- Objectifs de la thèse</i>	<i>9</i>

## **Chapitre 2 : Techniques expérimentales**

<i>2-1- Montages expérimentaux et conditions opératoires</i>	<i>11</i>
<i>2-2- Techniques analytiques</i>	<i>17</i>

## **Chapitre 3 : Pyrolyse de l'octane pur**

<i>3-1- Choix de l'octane</i>	<i>27</i>
<i>3-2- Pyrolyse des alcanes</i>	<i>27</i>
<i>3-3- Etude expérimentale de la pyrolyse de l'octane</i>	<i>30</i>
<i>3-4- Interprétation cinétique</i>	<i>34</i>
<i>3-5- Modélisation</i>	<i>39</i>

## **Chapitre 4 : Choix d'un inducteur**

<i>4-1- Mode d'action d'un inducteur</i>	<i>54</i>
<i>4-2- Critères de choix d'un inducteur</i>	<i>62</i>
<i>4-3- Famille des composés azo</i>	<i>62</i>
<i>4-4- Familles des peroxydes et des hydroperoxydes</i>	<i>71</i>

## **Chapitre 5 : Pyrolyse du tertiobutylhydroperoxyde pur**

<i>5-1- Résultats expérimentaux</i>	<i>73</i>
<i>5-2- Interprétation</i>	<i>76</i>

## **Chapitre 6: Pyrolyse du n-octane en présence de tertiobutylhydroperoxyde**

<i>6-1- Résultats expérimentaux</i>	<i>89</i>
<i>6-2- Modélisation mécanistique</i>	<i>103</i>

**Chapitre 7 : Pyrolyses à haute pression**

<i>7-1- Conditions expérimentales</i>	<i>115</i>
<i>7-2- Pyrolyses à 700 bar et 450°C</i>	<i>116</i>
<i>7-3- Influence de la pression sur la pyrolyse de mélanges</i>	<i>118</i>
<i>7-4- Influence de la température sur l'effet accélérateur</i>	<i>121</i>
<i>7-5- Essais exploratoires de pyrolyse d'une huile en présence de TBHP</i>	<i>122</i>
<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>125</b>
<b>Bibliographie</b>	<b>129</b>

**Liste des annexes**

**Annexes**

# **CHAPITRE 1**

## **CONTEXTE GEOCHIMIQUE ET OBJECTIFS**

Les recherches développées dans le cadre de cette thèse concernent **la pyrolyse des alcanes accélérée par la présence d'inducteurs**. Le domaine d'application visé est la géochimie pétrolière, et plus particulièrement *l'évolution thermique des pétroles dans les gisements*. Ces travaux de cinétique radicalaire ont été réalisés au DCPR (Département de Chimie-Physique des Réactions - UMR 7630 CNRS-INPL) en collaboration avec le G2R (Géologie et Gestion des Matières Premières Minérales et Energétiques - UMR 7566 Université Henri Poincaré à Nancy).

### **1-1- NATURE ET FORMATION DES PETROLES (Tissot et Welte, 1984 ; Hunt, 1996)**

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

Les pétroles sont constitués en grande partie **d'hydrocarbures aliphatiques saturés** ou alcanes ou paraffines (exemples : méthane, éthane, isobutane), **d'hydrocarbures mono et poly-cycliques saturés** ou cyclanes ou naphthènes (exemples : cyclopentane, cyclohexane, décaline), **d'hydrocarbures mono-aromatiques** (exemples : benzène, toluène, butylbenzène), **d'hydrocarbures poly-aromatiques** ou hydrocarbures aromatiques polycycliques HAP (exemples : naphthalène, anthracène), **d'hydroalkylaromatiques** (exemple : tétraline), de **composés hétéroatomiques** soufrés (exemple : benzothiophène), oxygénés (exemple : phénol), ou azotés (exemple : dibenzopyrrole) et de **nombreux composés chimiquement mal définis**. Ces composés mal définis sont dénommés **asphaltènes et résines**. De masse moléculaire importante (supérieure à 500) et ne pouvant être isolés et donc caractérisés parfaitement, ces composés sont des molécules à caractère aromatique très marqué et elles renferment des hétéroatomes (azote, oxygène, soufre, nickel et vanadium). Les

asphaltènes représentent la fraction soluble dans le n-heptane alors que les résines sont la fraction non soluble.

*La formation des pétroles* trouve ses origines dans l'accumulation de matière organique dans les sédiments. En effet, une partie (moins de 1%) de la biomasse produite échappe au cycle superficiel du carbone (recyclage du carbone organique dans les chaînes trophiques ou sous forme de CO<sub>2</sub>) et est enfouie dans les sédiments. Les concentrations de matière organique dans les sédiments dépendent de plusieurs facteurs : intensité de la bioproduction, dégradation de la matière organique lors de son séjour dans la colonne d'eau et les sédiments, conditions d'oxygénation du milieu de dépôt (les conditions anoxiques sont par exemple très favorables à l'accumulation de la matière organique), vitesse de sédimentation. Lorsque ces facteurs se combinent de façon favorable, les taux de carbone organique des sédiments peuvent aller de quelques % à 90 %.

Une fois déposée avec les sédiments, la matière organique va être progressivement enfouie à des profondeurs croissantes par une combinaison de tectonique (création d'espace disponible pour accumuler les sédiments) et de production de sédiments. Ainsi, dans les bassins sédimentaires, des sédiments peuvent s'accumuler sur des milliers de mètres. Dans ce processus, il convient de distinguer plusieurs étapes de transformations des matières organiques.

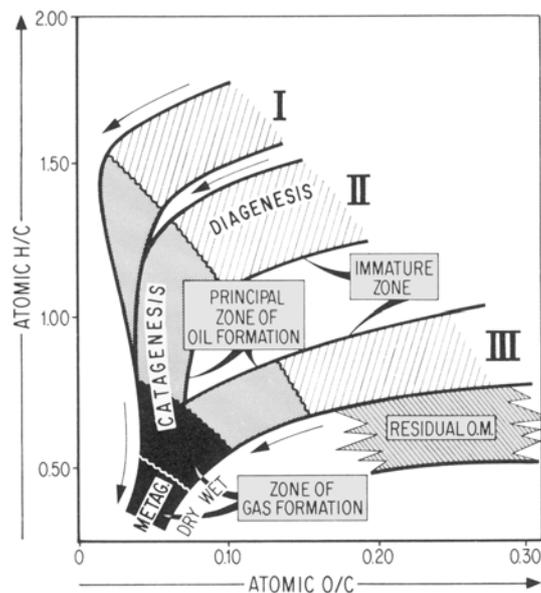
**La diagénèse organique** : il s'agit des transformations qui affectent la matière organique peu après son dépôt dans les sédiments. A ce stade, celle-ci se déstabilise et des réactions de dépolymérisation affectent la matière organique, conduisant à la formation d'entités organiques plus petite. Ces dernières vont se recombinaison par polymérisation pour conduire à la formation d'un solide organique : le **kérogène**. Ce dernier est défini comme la fraction organique des sédiments non soluble dans les solvants organiques communs (le dichlorométhane par exemple). Participe aussi à la formation du kérogène la préservation sélective de structures organiques complexes, directement dérivées de la biosynthèse (parois cellulaires d'algues par exemple). Dépolymérisation- recombinaison et préservation sélective sont les deux mécanismes majeurs de formation des kérogènes.

D'un point de vue chimique, le kérogène est constitué de structures hydrocarbonées (structures aliphatiques, aromatiques, hétéroatomiques) héritées du vivant. La structure et la composition chimique des kérogènes dépendent fortement de

la nature de la biomasse et des conditions de préservation de la matière organique lors de la sédimentation ; c'est pour cela que les kérogènes peuvent être classés en trois grands types :

- le kérogène de type I, provenant d'une biomasse phytoplanctonique (principalement des algues) déposée en milieu lacustre. Ces kérogènes sont riches en hydrocarbures aliphatiques et ont un rapport H/C atomique élevé et un rapport O/C atomique faible ( $H/C \text{ at.} = 1.6 \text{ à } 2.5$  ;  $O/C \text{ at.} = 0.03 \text{ à } 0.13$  environ)
- le kérogène de type II, provenant d'une biomasse de phytoplancton déposée en milieu marin. Ils sont enrichis en hydrocarbures aromatiques par rapport au kérogène de type I ( $H/C \text{ at.} = 1 \text{ à } 1.6$  ;  $O/C \text{ at.} = 0.13 \text{ à } 0.21$  environ)
- le kérogène de type III, provenant des plantes supérieures et déposé en milieu continental. Ces kérogènes sont riches en hydrocarbures aromatiques ( $H/C \text{ at.} = 0.5 \text{ à } 1$  ;  $O/C \text{ at.} = 0.1 \text{ à } 0.25$ )

La classification des kérogènes est communément représentée par le diagramme de Van Krevelen (Figure 7-1)



**Principaux produits générés lors de l'évolution thermique des kérogènes**

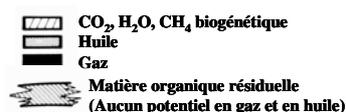


Figure 7-1- Le diagramme de Van Krevelen (1961) décrivant la composition des kérogènes et leurs principales étapes de transformations thermiques (modifié d'après Tissot et Welte, 1984)

A ces distinctions héritées de la biomasse et de son mode de préservation, il convient d'ajouter des transformations chimiques. Ces dernières provoquent la perte de fonctions oxygénées, azotées, la formation de CO<sub>2</sub>, de CH<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub>O. L'ensemble de ces facteurs définit la variation de composition des kérogènes.

Lorsque la quantité de kérogène est supérieure à 1% de la masse des sédiments, et lorsque sa composition correspond à un type I ou II, le sédiment est appelé « **roche-mère** » **pétrolière**. Cette roche est potentiellement une source de pétrole (cf infra).

L'enfouissement progressif de la matière organique dans les bassins sédimentaires est accompagné par une augmentation de la température. L'altération thermique des kérogènes va ainsi définir de nouvelles étapes de transformations chimiques.

Ainsi, la **diagénèse thermique** conduit principalement à une chute du rapport O/C at. des kérogènes et à une faible chute d'H/C at. par décomposition de fonction oxygénée labiles. Les produits formés sont principalement CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. La composition des kérogènes évolue ainsi dans des domaines de compositions chimiques spécifiques des types I, II et III, directement tributaire de la teneur initiale en oxygène.

Lorsque les températures deviennent encore plus fortes, c'est principalement le rapport H/C at. qui est affecté : il chute significativement et d'autant plus fortement que le kérogène est initialement riche en hydrogène. C'est la phase de **catagénèse**. Des liaisons O-C S-C et C-C sont rompues et les effluents formés sont majoritairement des liquides et des gaz hydrocarbonés.

Lorsque la quantité de ces effluents atteint une valeur critique dans la roche mère, ils forment une phase hydrocarbonée indépendante qui quitte la roche-mère. Cette étape est appelée « **expulsion** » ou « **migration primaire** » ; la phase hydrocarbonée est alors appelée « **pétrole** ».

Dans un troisième stade appelé **métagénèse**, le kérogène produit très majoritairement des gaz hydrocarbonés (hydrocarbures de 1 à 4 atomes de carbone), dont l'étape ultime est la formation de gaz sec (constitué à 90% de méthane). Le résidu carboné, quant à lui, évolue vers le stade de graphitoïde.

Le **pétrole est donc une phase hydrocarbonée complexe**, constituée d'**hydrocarbures**, de **composés hétéroatomiques**, d'**asphaltènes** et de **résines** (composés de haut poids moléculaires, parfois qualifiée de « fraction lourde ») ainsi que de **gaz**. Le pétrole forme ainsi une phase immiscible, distincte de l'eau. La migration du pétrole au sein des couches poreuses et perméables (les **roches réservoir**) sur des distances de quelques mètres à plusieurs centaines de kilomètres est qualifiée de « **migration secondaire** ». La migration du pétrole dans les réservoirs est contrôlé par deux forces majeures qui s'opposent : 1) une force qui met le fluide en mouvement : la force d'Archimède (en effet, le contraste de densité entre le pétrole et l'eau implique une migration verticale). 2) une force qui s'oppose à la migration du pétrole : les forces capillaires, qui se développent aux interfaces entre l'huile, l'eau et les minéraux qui constituent les pores de la roche réservoir. La force d'Archimède doit donc vaincre les forces capillaires pour permettre le déplacement du pétrole.

Au cours de la migration secondaire, le pétrole quitte les zones chaudes et de haute pression où il s'est formé pour migrer vers des zones moins profondes et plus froides. La chute de température et de pression provoque des modifications de composition du pétrole, principalement par démixtion de la phase gazeuse mais aussi de produits lourds (asphaltènes).

Dans sa migration, le pétrole rencontre des roches peu perméables, pour lesquelles les forces capillaires l'emportent sur la force d'Archimède et limitent sa migration. Lorsque les conditions géométriques entre une roche réservoir et une roche imperméable sont adéquates, des quantités significatives de pétrole (et/ou de gaz) peuvent être accumulées. Roches **réservoir** + roche imperméables (roche **couverture**) dans une combinaison favorable, forment alors un **piège** pétrolier. Plusieurs pièges pétroliers cumulant des quantités jugées « économiques » de pétrole forment alors un **gisement** pétrolier.

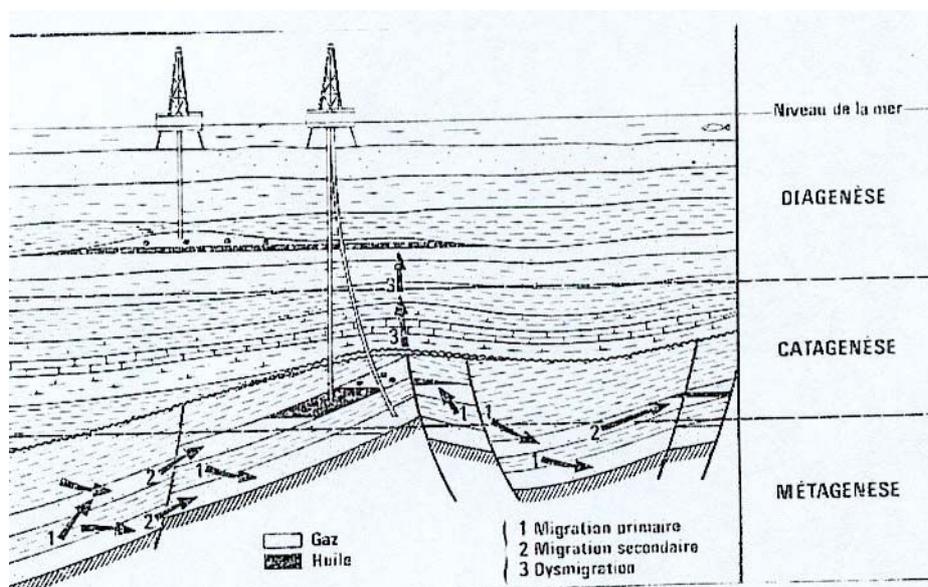


Figure 1-2- Migration des hydrocarbures [Ungerer, 1987]

Lorsque un piège retenant du pétrole est situé dans à une profondeur telle que la température est élevée, le pétrole peut subir des modifications par craquage thermique. Ce phénomène est appelé « **craquage secondaire** » (en opposition au « **craquage primaire** » des kérogènes qui est le mécanisme par lequel se forment les pétroles). Un séjour prolongé (à l'échelle géologique ! *cf infra*) du pétrole dans de telles conditions va conduire le fluide pétrolier à des modifications importantes : les hydrocarbures et les composés lourds (asphaltènes, résines) vont craquer en entités plus petites (la densité du pétrole va ainsi diminuer) et en gaz. Dans les conditions les plus défavorables, l'intégralité du pétrole peut être convertie en gaz.

**Déterminer la profondeur maximale d'existence de pétrole liquide dans les bassins sédimentaires (c'est-à-dire prédire son domaine de stabilité en fonction de la température, le temps et la pression) et prédire sa composition sont des enjeux majeurs de l'estimation des réserves pétroles en réservoirs dits « haute pression – haute température ». Ces estimations participent aux stratégies d'exploration pétrolière actuelles et du futur proche ainsi qu'aux estimations des réserves pétrolières mondiales.**

**Dans le contexte géopolitique actuel d'une perspective de stagnation, voire de régression de la production pétrolière mondiale, toute recherche permettant**

**d'améliorer les modèles de prédiction de présence de pétrole dans les bassins sédimentaires est importante.**

## **1-2- GEOCHIMIE PETROLIERE**

La géochimie organique traite des transformations du carbone organique. Une partie importante, tant du point de vue scientifique qu'économique, de cette discipline est consacrée à l'étude des phénomènes conduisant à la formation du pétrole et du gaz naturel. Un des objectifs de la **géochimie organique** est de prédire à quelle température ("*fenêtre à huile*") et en combien de temps une matière organique donnée va produire du pétrole ou du gaz naturel par ***craquage primaire***, et en quelle quantité. Un autre problème concerne la stabilité thermique des pétroles dans leurs réservoirs. En effet, pendant l'enfouissement du réservoir, les pétroles sont des mélanges d'hydrocarbures qui évoluent avec le temps (sur des millions d'années), la température (80-200°C) et la pression (100-1000 bar). Cette évolution de l'huile donne une fraction légère de plus en plus importante (condensat et gaz), une huile plus mature et un pyrobitume, résidu lourd qui va rester dans le réservoir, car inextractible. Pour des raisons économiques, en exploration pétrolière, il est important de pouvoir prédire **la quantité et la qualité (composition) du pétrole** présent dans un réservoir, ce qui nécessite de comprendre et modéliser les transformations thermiques du pétrole (***craquage secondaire***).

Dans les systèmes naturels, les réactions de craquage thermique ont donc lieu à des températures comprises entre 80 et 200°C, pour des temps géologiques (millions d'années). Ces réactions ne pouvant être reproduites, dans les mêmes conditions, au laboratoire, il est nécessaire de réaliser des expériences à **plus haute température** (300-500°C) et pendant **des temps raisonnables** (quelques heures à quelques mois). Tout le problème consiste donc à prédire le comportement des hydrocarbures aux basses températures géologiques à partir des expériences de laboratoire obtenues à plus haute température. Jusqu'à maintenant cette extrapolation était obtenue en utilisant des **modèles cinétiques empiriques globaux**, censés représenter la décomposition de mélanges complexes par quelques équations stœchiométriques auxquelles étaient attachés des paramètres cinétiques empiriques, calés sur des expériences faites entre 300 et 500°C.

Cette approche trop simpliste ayant montré ses limites en exploration pétrolière, une **nouvelle approche de modélisation par des mécanismes radicalaires détaillés** de pyrolyse d'hydrocarbures modèles a été initiée à partir des années 1990. Les travaux effectués concernaient des pyrolyses de composés modèles purs ou en mélange binaire. L'inconvénient des mécanismes détaillés est leur taille ; on atteint facilement un millier de processus élémentaires pour un composé pur tel que le décylbenzène [Burklé 2001]. On comprend qu'il n'est pas possible d'envisager raisonnablement la construction d'un mécanisme correspondant à un mélange complexe de plusieurs dizaines de molécules modèles (simulant la composition d'un pétrole) par simple "addition" des mécanismes de chaque molécule modèle et des co-réactions. Un tel mécanisme atteindrait plus de 100 000 réactions élémentaires.

Dans le cadre d'une collaboration avec ELF Exploration Production (CSTJF à Pau), les travaux récents du DCPR permettent de conserver l'approche cinétique détaillée pour des mélanges complexes, grâce à la mise au point de **méthodes de réduction des mécanismes**. Le principe est **un regroupement ("lumping") d'espèces et de réactions par familles**, ce qui conserve au mécanisme réduit le caractère radicalaire. Cette particularité permet de prendre en compte directement le couplage entre les réactifs, qui se fait par l'intermédiaire de radicaux, alors que cet "**effet de mélange**" peut difficilement être pris en compte par une approche cinétique globale, stœchiométrique. Les facteurs de réduction de mécanisme ainsi obtenus sont importants (10 à 100 pour le nombre de constituants, ainsi que pour le nombre de réactions). Ce travail a abouti à la construction d'un **modèle cinétique de 5200 processus** radicalaires globalisés représentant la pyrolyse d'un mélange complexe de **52 molécules** appartenant à différentes familles chimiques [Bounaceur 2001]. Le modèle a été testé à l'aide de données expérimentales provenant de la pyrolyse de deux huiles naturelles ; il permet de reproduire convenablement les résultats expérimentaux et ceci sans aucun ajustement des constantes de vitesse des 5200 processus. Des simulations prenant en compte l'histoire géologique de ces bassins – en particulier l'évolution de la température – montrent également que ces deux huiles ne commencent à se craquer que vers 210-220°C, ce qui explique la découverte récente d'huile vers 200°C (champs d'Elgin à moins 6000 m en Mer du Nord), alors que les modèles empiriques prévoient un craquage marqué dès 160°C. Ce thème de recherche se poursuit maintenant dans le cadre de la thèse de F. Lannuzel, réalisée en collaboration avec le G2R et Total

Exploration (Pau). L'objectif est de préciser et mieux comprendre l'action inhibitrice des composés aromatiques substitués sur les pyrolyses d'hydrocarbures et sur la réaction thermique d'une huile réelle.

### **1-3- OBJECTIFS DE LA THESE**

Pour **accélérer la pyrolyse d'un hydrocarbure**, on peut soit augmenter la température (c'est le cas des études de géochimie), soit ajouter un **inducteur**. En effet, un inducteur se décompose facilement pour former des radicaux qui réagissent par métathèse avec l'hydrocarbure et accélèrent ainsi sa décomposition. La décomposition de l'inducteur se substitue donc au processus d'amorçage de l'hydrocarbure qui est beaucoup moins rapide. L'emploi d'un inducteur devrait donc permettre **l'étude de la pyrolyse d'hydrocarbures à basse température**, alors que la conversion serait nulle pour le composé pur, hormis pour des temps géologiques.

Si les inducteurs ne sont pas utilisés en géochimie, ils sont connus et utilisés dans d'autres domaines. En cinétique radicalaire, ils sont utilisés pour générer des radicaux, en particulier dans l'étude de processus élémentaires quasi-isolés. En polymérisation radicalaire, les inducteurs sont couramment utilisés au niveau industriel et ils ont fait l'objet d'études détaillées et leurs caractéristiques sont répertoriées [*Polymers Handbook, Brandrup 1999*].

L'objectif de la thèse est donc d'étudier **l'influence d'un inducteur sur la pyrolyse d'un alcane**. L'utilisation d'inducteurs devrait permettre l'étude de pyrolyses d'hydrocarbures (ou d'une huile naturelle) à basse température pour se rapprocher des températures géologiques. On pourrait ainsi obtenir, avec des temps de réaction accessibles à l'expérimentation, des informations pertinentes et uniques sur la chimie à basse température des hydrocarbures isolés, en mélange et sur les huiles réelles. Cette approche est **complémentaire** de celle développée précédemment car elle permettra de valider, pour partie (sélectivités), les extrapolations aux températures géologiques faites à l'aide d'un modèle détaillé.

Un montage expérimental a été mis au point pour l'étude *en phase gazeuse* en réacteur fermé (**à basse pression**) de mélanges hydrocarbures / inducteurs pour des

temps de réaction de quelques heures et des températures comprises entre 200 et 450°C. C'est l'objet du **chapitre 2**.

Dans le **chapitre 3**, nous étudions la pyrolyse du **n-octane pur** (sans inducteur) pour des temps de réaction de 1 à 4 heures et des températures comprises entre 200 et 450°C.

Le mode d'action et le choix d'un inducteur est détaillé **chapitre 4**. Plusieurs inducteurs sont passés en revue, ou étudiés, pour finalement aboutir au choix du tertiobutylhydroperoxyde (TBHP). Dans le **chapitre 5**, la pyrolyse de cet hydroperoxyde pur est étudiée à 250 et 450°C.

Le **chapitre 6** est consacré à l'étude de la pyrolyse du n-octane en présence de tertiobutyl-hydroperoxyde, pour deux températures (250 et 450°C).

Dans le **chapitre 7**, les études des mêmes réactions sont réalisées *à haute pression* (700 bar) ainsi que la pyrolyse d'une huile naturelle en présence de TBHP.

Enfin, nous présentons les conclusions et perspectives de ce travail.

## **CHAPITRE 2**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, nous souhaitons pouvoir mener une étude expérimentale de l'influence d'un inducteur sur la pyrolyse d'un alcane, aussi bien en réacteur fermé à basse pression (pression atmosphérique) qu'en réacteur fermé à haute pression (quelques centaines de bar, pour reproduire les conditions de gisement). Nous verrons que l'alimentation de ce dernier type de réacteur ne peut se faire qu'en phase liquide. Pour pouvoir tester les mêmes inducteurs, liquides donc, dans les deux montages, nous avons dû concevoir un appareillage basse pression permettant ce type d'alimentation.

Dans ce qui suit, on trouvera, successivement, une description du montage basse pression puis celui, particulier, de l'appareillage haute pression. Une présentation des techniques analytiques terminera le chapitre.

## **2-1- MONTAGES EXPERIMENTAUX ET CONDITIONS OPERATOIRES**

### **2-1-1- Etudes à basse pression**

La figure 2-1 présente le montage expérimental, dont le cœur est un réacteur fermé, isotherme, à volume constant, environné d'une part par le système de mélangeage et d'introduction et, d'autre part, par le système d'analyse.

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

L'introduction des gaz dans le réacteur se fait à partir d'un mélangeur (figure 2-2). Ce ballon, d'un volume de 2 L, de diamètre 16 cm, maintenu à température ambiante, permet le mélangeage, en phase gazeuse du ou des réactifs et du gaz inerte (argon). Les réactifs liquides sont introduits à la seringue à travers un double septum, avec balayage à l'argon entre les deux septa, de façon à éviter toute entrée de traces d'air (il est impératif que les pyrolyses se fassent en absence d'oxygène). Le liquide se vaporise dans le mélangeur préalablement vidé. On prend évidemment soin que la vaporisation soit totale en n'injectant, à la seringue, que des volumes liquides faibles (quelques dizaines de  $\mu\text{L}$ ). Un piège à azote liquide permet le piégeage et le dégazage par pompage des réactifs introduits, de façon à éliminer définitivement toute trace d'oxygène [Engel, 1957], [Martin, 1964], [Niclause, 1965].

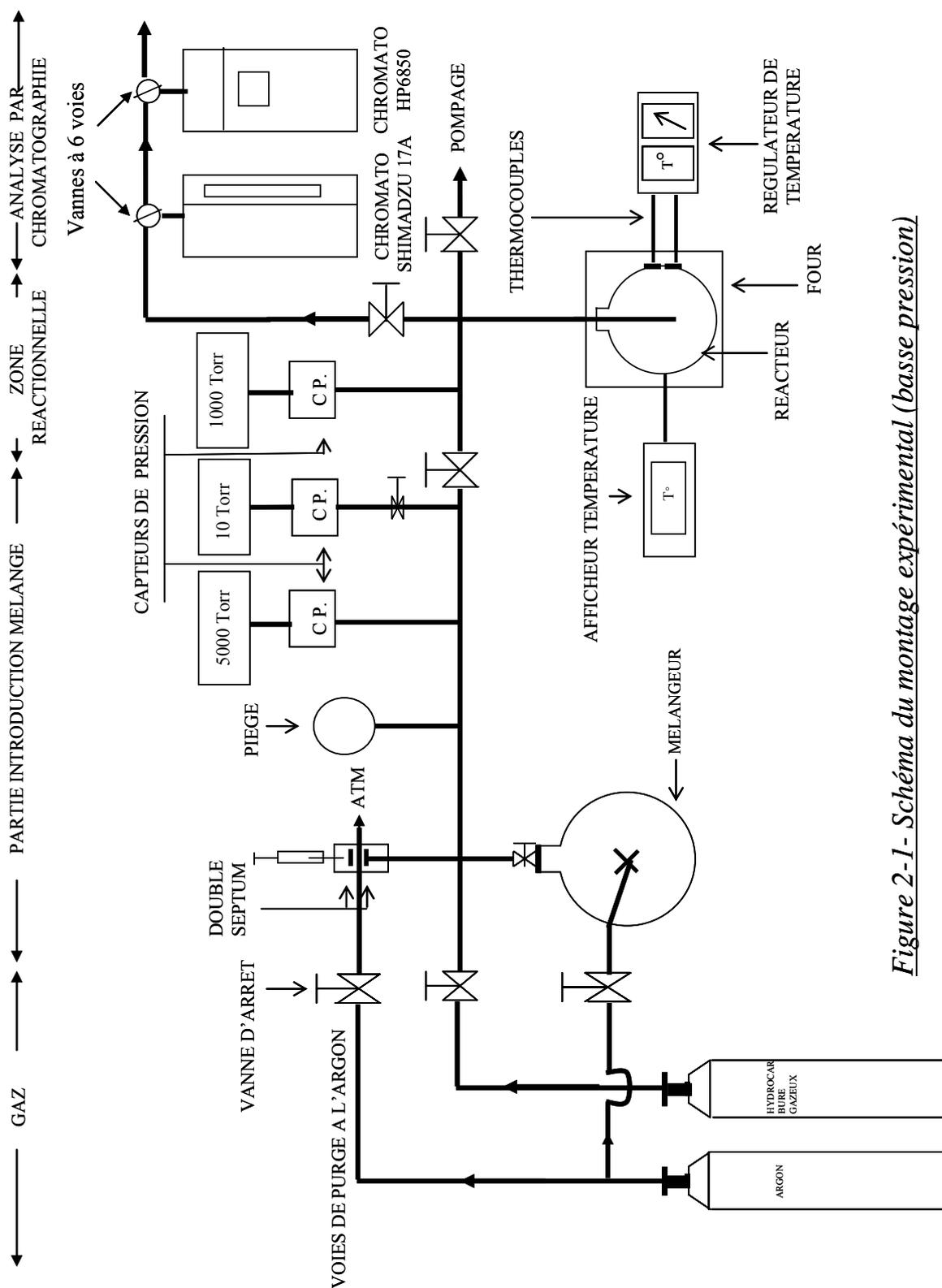


Figure 2-1- Schéma du montage expérimental (basse pression)

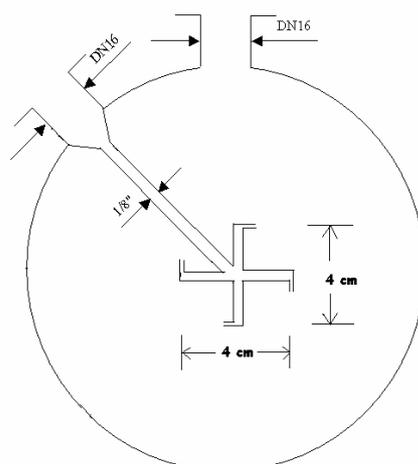


Figure 2-2- Schéma du mélangeur

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

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

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

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

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

### **2-1-2- Etudes à haute pression**

Différentes techniques de pyrolyse ont été utilisées en géochimie organique afin d'étudier la maturation thermique des pétroles et de reproduire leurs transformations naturelles.

Celle choisie dans cette étude est la pyrolyse dite « en milieu confiné », technique qui, depuis de nombreuses années, s'est révélée bien adaptée à la simulation des

transformations chimiques des matières organiques en gisement. Cette technique de pyrolyse "haute pression" est mise en œuvre au G2R (Géologie et Gestion des Matières Premières Minérales et Energétiques UMR 7566) à l'UHP\* et a été utilisée, en particulier, par *Valérie Burklé [2001]*.

#### 2-1-2-1- Réacteur en or

Dans cette technique, le réacteur est un petit tube en or pur, de diamètre extérieur 5 mm et d'environ 5 cm de longueur. L'or a été choisi pour sa malléabilité, qui permet la transmission, au sein du réacteur, de la pression appliquée à l'extérieur par un autoclave, ainsi que pour son inertie chimique, sa conductivité thermique élevée et sa faible perméabilité à l'hydrogène [*Kressmann, 1991*].

Les réacteurs sont coupés dans un tube de 50 cm usiné de manière à ce que l'or ne présente ni défauts, ni lacunes. Ils subissent un recuit à 700°C durant une heure, puis sont soudés à une extrémité par un arc électrique et numérotés. Ils sont ensuite lavés au chloroforme, rincés à l'hexane puis étuvés.

Après introduction du réactif liquide et sertissage du tube, la deuxième extrémité est soudée en veillant à refroidir constamment le tube par un brouillard d'azote liquide afin de ne pas altérer les réactifs présents dans le réacteur porté à la température de fusion de l'or, ce qui a été vérifié par plusieurs essais. Les soudures aux deux extrémités sont nécessaires pour assurer l'étanchéité des tubes.

Le remplissage des réacteurs par l'échantillon de réactif est une opération délicate à réaliser. En effet, des traces d'oxygène résiduel accéléreraient la pyrolyse jusqu'à consommation complète de l'oxygène [*Engel, 1957 ; Martin, 1964 ; Niclause, 1965*] et modifieraient donc les bilans quantitatifs. Il est donc nécessaire de remplir les réacteurs sous atmosphère inerte en minimisant les traces d'oxygène.

Le remplissage s'effectue sur une ligne de verre (figure 2-3) reliée à une pompe à palettes - vide primaire. Le réacteur est relié à cette ligne par l'intermédiaire d'un septum et, en général, trois vides suivis de remplissages à l'argon 6.0 - de pureté : 99,9999%, gaz fourni par la société PRODAIR - sont réalisés pour limiter la présence d'oxygène. L'échantillon de réactif est déposé au fond du réacteur, sous atmosphère d'argon, par

---

\* Les expériences à haute pression ont été faites en collaboration avec Frédéric Lannuzel, doctorant, qui s'intéresse, également, à l'évolution thermique des pétroles.

l'intermédiaire d'une seringue qui vient percer le septum supérieur. La charge d'un réacteur a été déterminée selon la capacité du système d'analyse et est, généralement, de l'ordre de  $15\mu\text{L}$ .

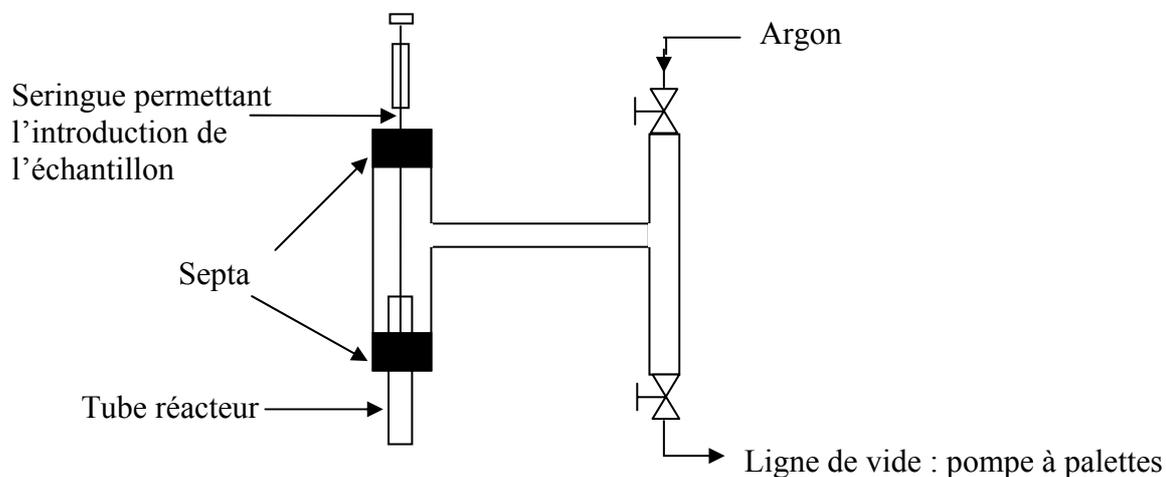


Figure 2-3- Ligne de verre permettant de remplissage des réacteurs sous atmosphère inerte.

Ce protocole de remplissage a été largement validé dans les travaux antérieurs de *Valérie Burklé [2001]*. Quant à l'inertie chimique des parois d'or, elle avait été également vérifiée, de façon systématique par *Kressmann [1991]*.

#### 2-1-2-2- Autoclaves

La pyrolyse est réalisée dans des autoclaves supportant de hautes pressions (figure 2-4) dont la totalité est placée dans un four. Un thermocouple K, situé dans l'enceinte même de l'autoclave, est en contact direct avec les réacteurs et est secondé par un thermocouple extérieur. L'autoclave peut contenir jusqu'à douze réacteurs disposés dans le fond, autour du thermocouple.

La pression est générée par une pompe hydraulique et transmise à l'autoclave par un mélange eau-huile qui circule dans une ligne hydrostatique connectée à chaque autoclave par un système de vannes (figure 2-5). La température, de 20 à  $500^{\circ}\text{C}$ , est contrôlée par des régulateurs reliés au thermocouple de chaque four. Les régulateurs sont interfacés avec un P.C. muni d'un logiciel adapté permettant la visualisation des températures.

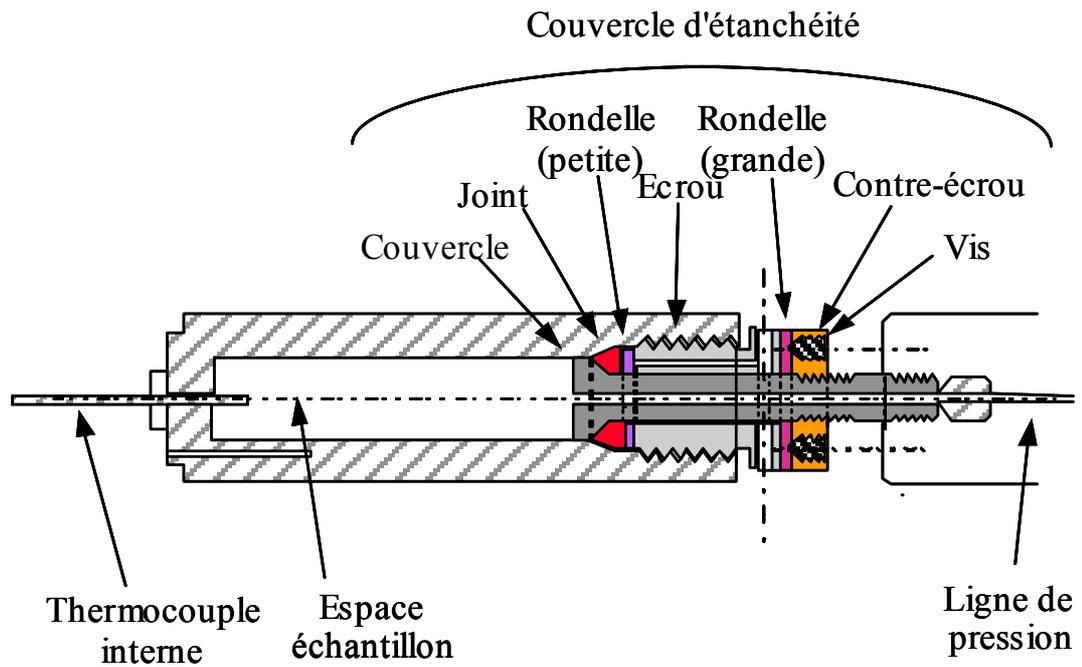


Figure 2-4- Coupe d'un autoclave

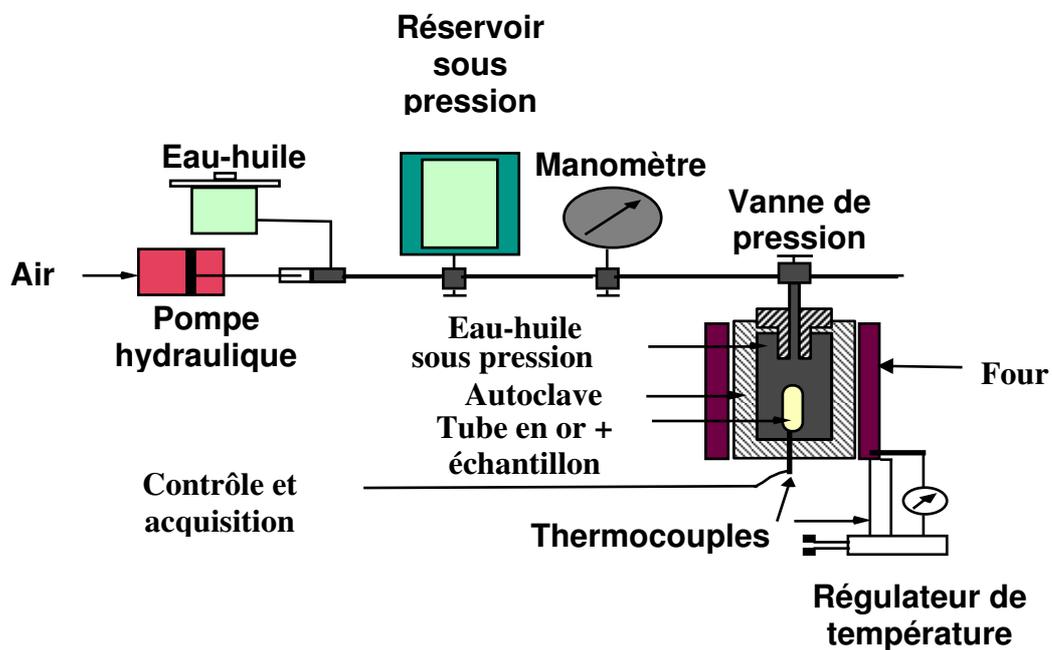


Figure 2-5- Schéma du système autoclave-unité de contrôle de la température

### 2-1-2-3- Déroulement des manipulations

Les différentes étapes du déroulement de la manipulation sont les suivantes :

- ▶ Test de l'étanchéité de l'autoclave.

Après que les réacteurs ont été placés dans l'autoclave, celui-ci est mis sous pression et son étanchéité est testée en vérifiant la stabilité de la pression à l'intérieur de l'autoclave sur une période de quinze minutes.

- ▶ Montée en température.

La montée en température des fours est en moyenne de  $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ . Environ deux heures sont nécessaires pour atteindre une température de réaction de l'ordre de  $350^{\circ}\text{C}$  et durant ce temps, la pression, qui augmente avec la température, est régulièrement ajustée à la valeur de consigne. Le temps zéro est pris à partir du moment où la température du four est de  $5^{\circ}\text{C}$  inférieure à sa température de consigne. Pour les pyrolyses de longues durées, cette période de montée en température a une influence négligeable sur les quantités générées, mais induit une incertitude pour les pyrolyses de courtes durées.

- ▶ Pyrolyse.

La température est maintenue constante durant la durée de l'expérience mais de faibles variations peuvent néanmoins être observées.

- ▶ Arrêt de la pyrolyse.

Il est nécessaire de tremper la réaction lorsque le temps de la pyrolyse est écoulé. Pour ce faire, l'autoclave est placé dans un échangeur de chaleur à contre-courant d'eau et en dix minutes, l'autoclave est ramené à température ambiante. Il peut ensuite être démonté et les réacteurs sont pesés afin de s'assurer de leur étanchéité au cours de la pyrolyse.

## **2-2- TECHNIQUES ANALYTIQUES**

### **2-2-1- Etudes à basse pression**

Le suivi de la pyrolyse en réacteur fermé se fait par chromatographie en phase gazeuse, grâce à deux chromatographes : un Shimadzu GC 17 et un Hewlett-Packard HP 6850.

Pour connaître la composition du système à un temps de séjour donné, on détend / balaie le mélange gazeux réactionnel dans les deux vannes d'introduction, placées en série, des deux chromatographes. La pression totale dans le réacteur étant de l'ordre de 1000 Torr, il est possible de bien balayer les deux vannes en admettant une chute de pression de 30 Torr dans le réacteur. Ce faible  $\Delta P$  permet de faire ainsi des prises

d'échantillons à plusieurs temps de séjour, au cours d'une même expérience. On notera que la sortie du réacteur vers les vannes chromatographiques se fait par un tube plongeant jusqu'au centre du réacteur, de façon à prélever un échantillon bien homogène, au cœur du mélange gazeux (effets éventuels de mauvais mélangeage dans certaines parties en « volume mort »).

Le chromatographe SCHIMADZU GC 17 est équipé d'une colonne remplie (Alltech, longueur 3,6 m, phase stationnaire : 35% BCEF – 10% OV 101), maintenue, en isotherme, à 50°C. Le détecteur (FID) et l'injecteur sont à 150°C. Il permet le dosage de quelques produits oxygénés et des alcanes lourds.

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

Deux exemples de chromatogrammes, obtenus, sur le GC 17 et le HP 6850, lors de l'analyse du mélange SUPELCO n°48884, sont donnés sur les figures 2-6 et 2-7. Ce mélange contient les produits suivants (en % massiques) :

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

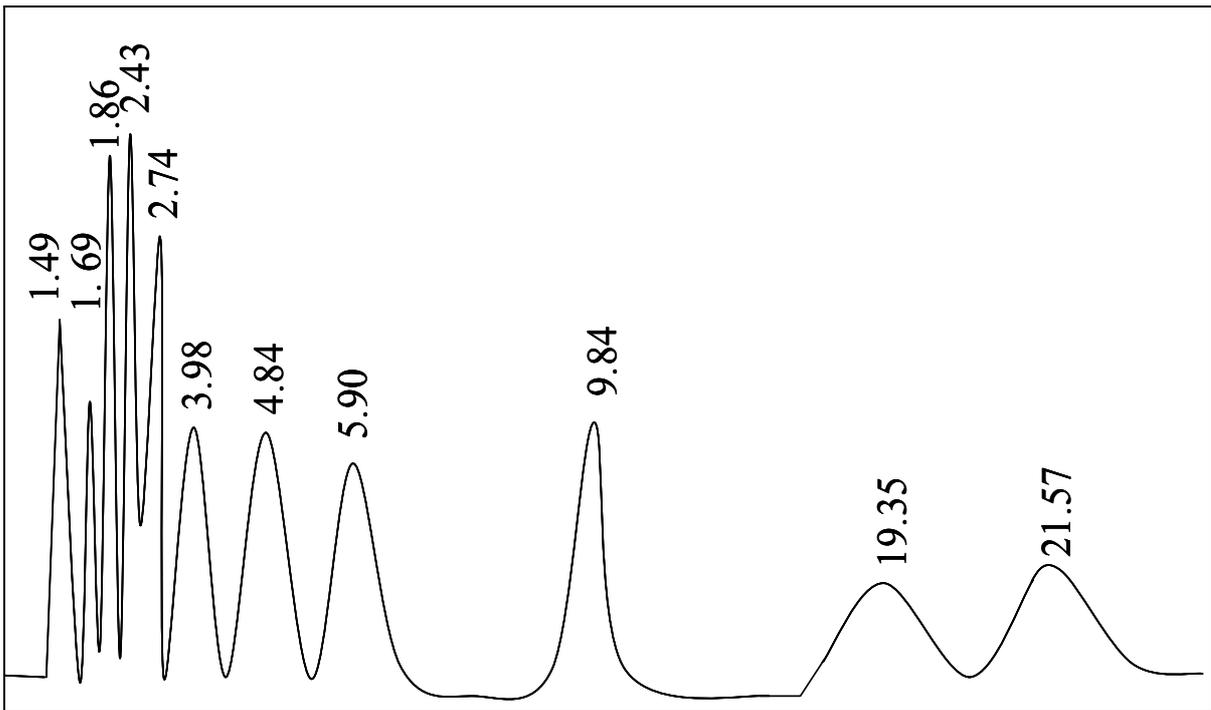


Figure 2-6- Chromatogramme résultant de l'analyse du mélange SUPELCO sur GC 17

Temps de rétention (en minutes) :

- 1.49 : n-propane
- 1.69 : 2-méthylpropane
- 1.86 : n-butane
- 2.43 : 2-méthylbutane
- 2.74 : n-pentane
- 3.98 : 2-méthylpentane
- 4.84 : n-hexane
- 5.90 : 2,4-diméthylhexane
- 9.84 : n-heptane
- 19.35 : toluène
- 21.57 : n-octane

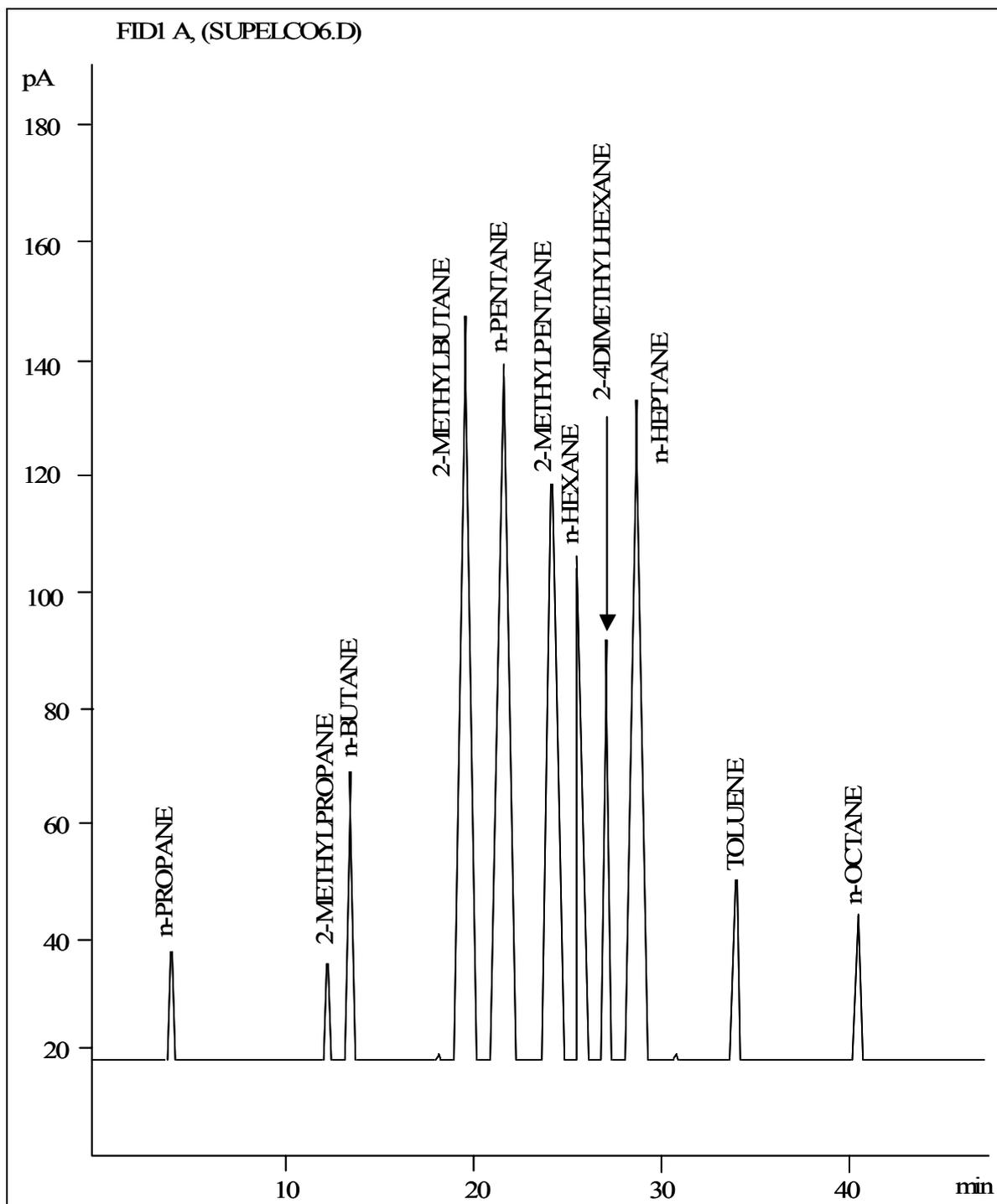


Figure 2-7- Chromatogramme résultant de l'analyse du mélange SUPELCO sur HP 6850

A titre d'autres exemples, les figures 2-8 et 2-9 montrent les chromatogrammes obtenus pour un mélange d'alcane et d'alcène légers, produits que l'on retrouve lors des pyrolyses. Ces produits sont bien analysés par le chromatographe HP 6850.

- Mélange d'alcane contenant : méthane (1,9%), éthane (0,98%), propane (1%), isobutane (0,28%), n-butane (1%) et argon (94,8%).

- Mélange d'alcènes et de méthane contenant : méthane (2,06%), éthylène (1,01%), propène (1,03%), isobutène (0,31%), 1-butène (1,1%), 1,3-butadiène (1,01%) et argon (93,4 %).

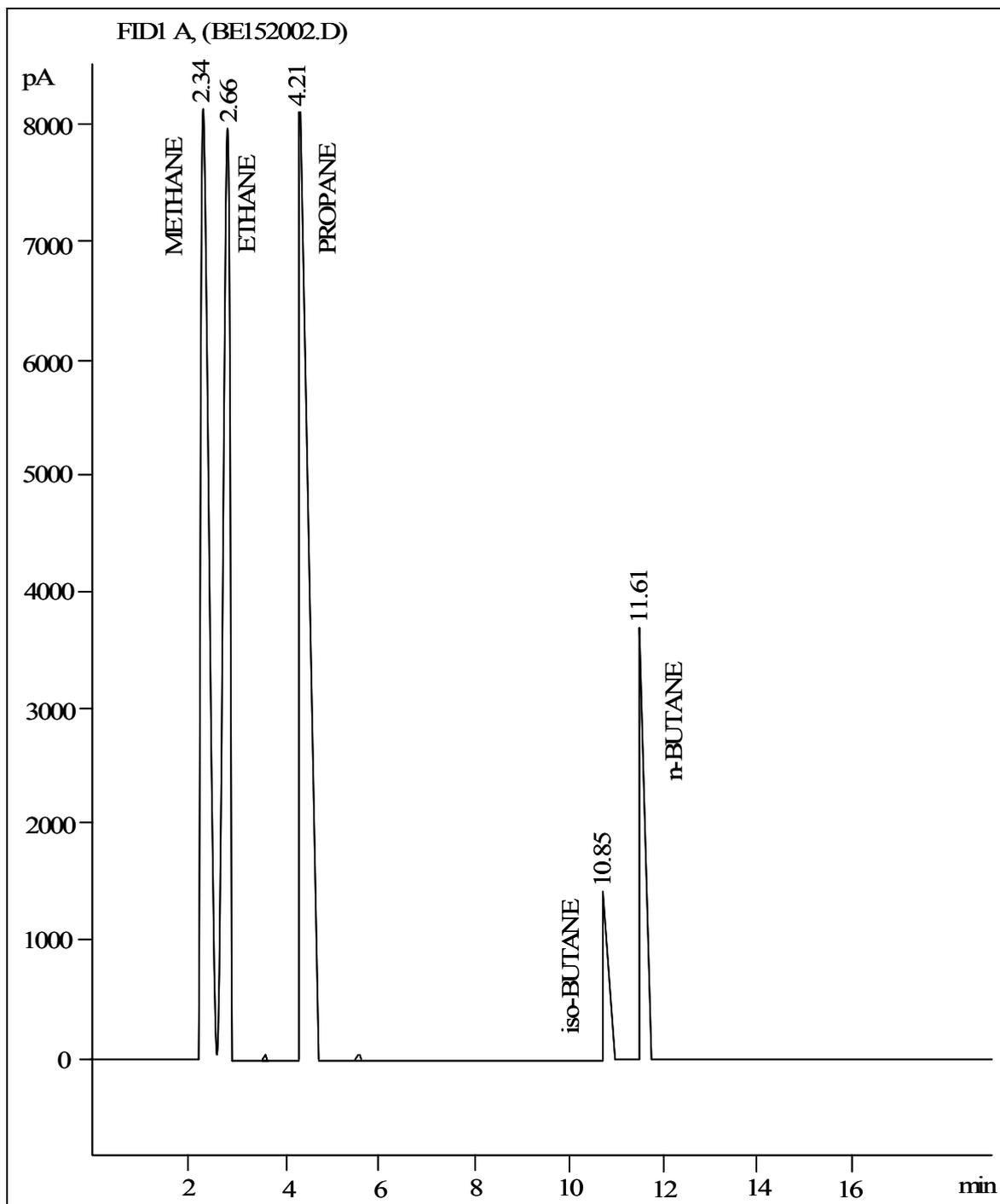


Figure 2-8- Chromatogramme résultant de l'analyse du mélange d'alcènes sur HP 6850

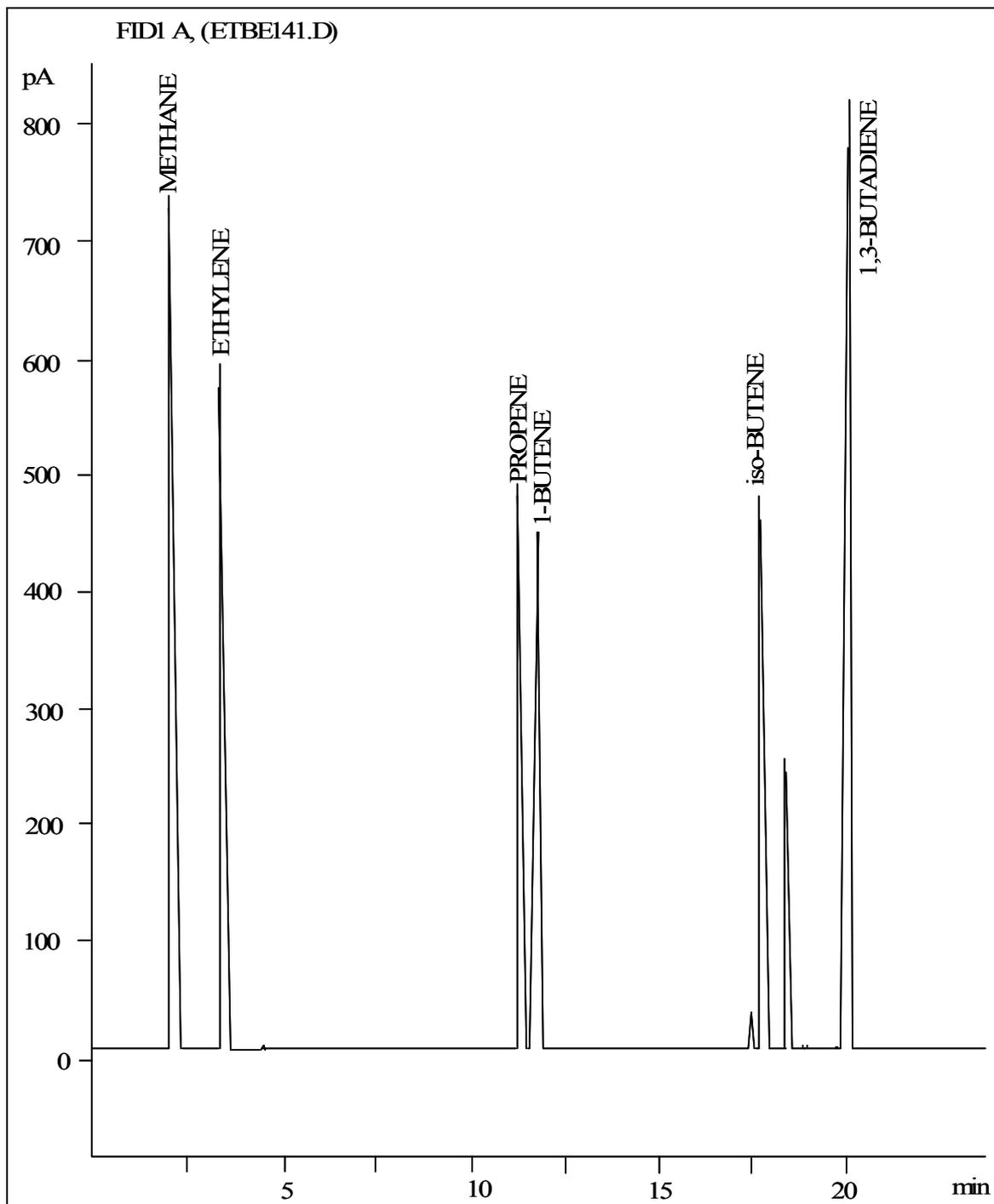


Figure 2-9- Chromatogramme résultant de l'analyse du mélange d'alcènes plus méthane sur HP 6850

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

Les figures 2-10 à 2-13 donnent des exemples de courbes d'étalonnage :

$x_j = f(\text{aire } A_j \text{ du pic})$ , respectivement pour un composé liquide (n-octane) et un composé gazeux (méthane), ceci pour chacun des chromatographes.

$\alpha_j = x_j / A_j$  avec  $\alpha_j$  est le coefficient de proportionnalité où  $x_j$  est donné, directement, en %

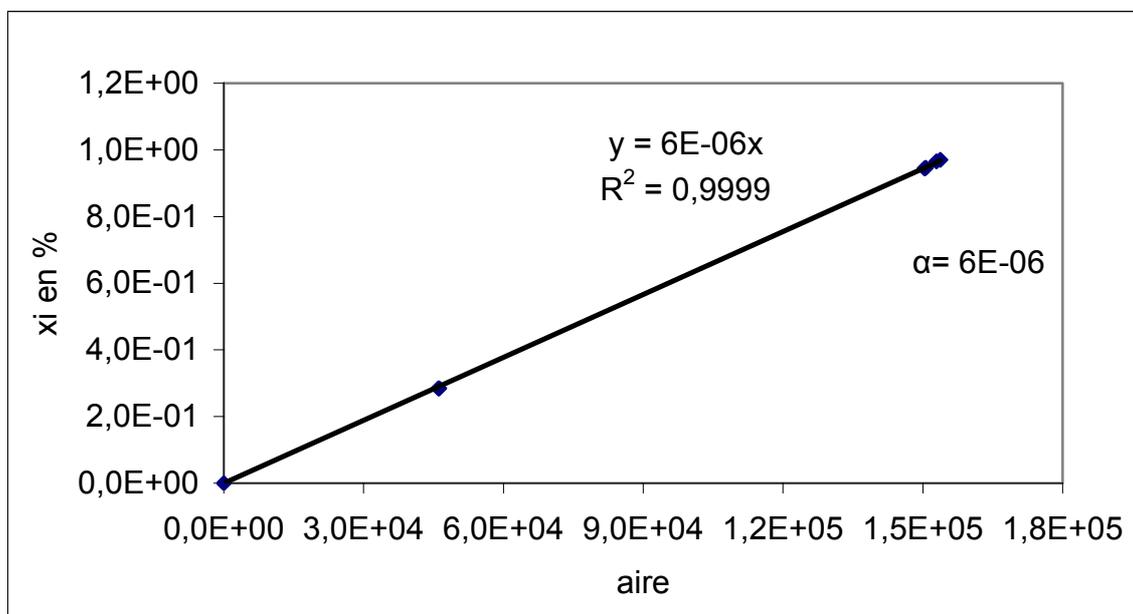


Figure 2-10- Courbe d'étalonnage d'un liquide (n-octane) sur le chromatographe HP 6850

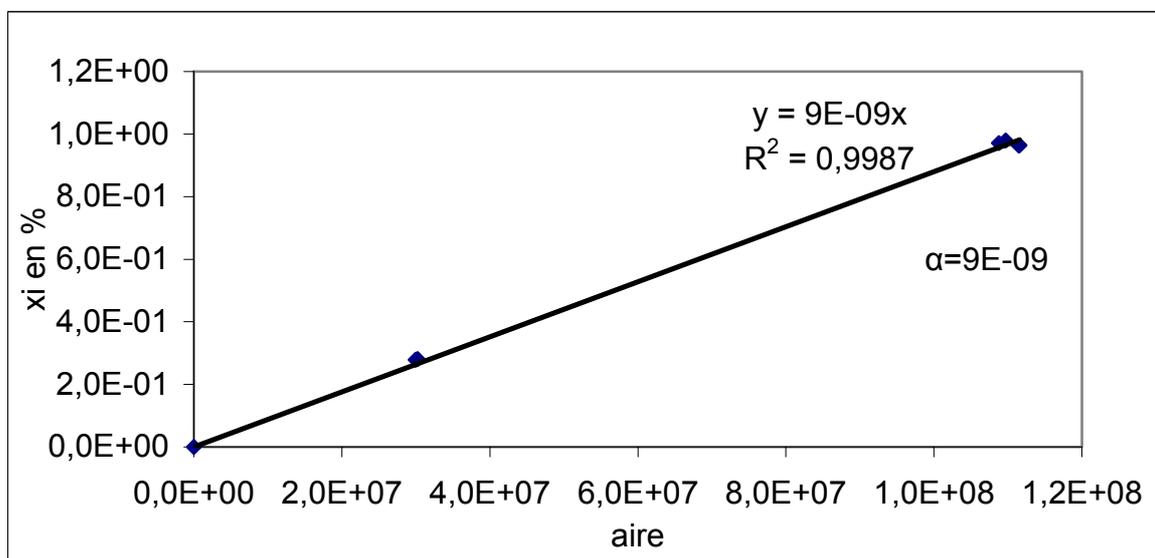


Figure 2-11- Courbe d'étalonnage d'un liquide (n-octane) sur le chromatographe GC 17

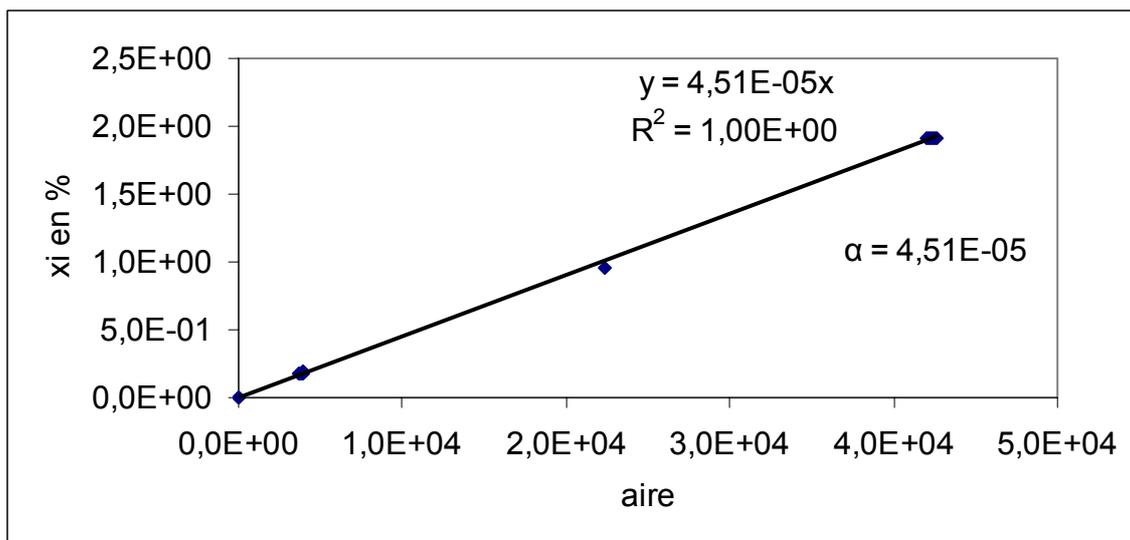


Figure 2-12- Courbe d'étalonnage d'un gaz (méthane) sur le chromatographe HP 6850

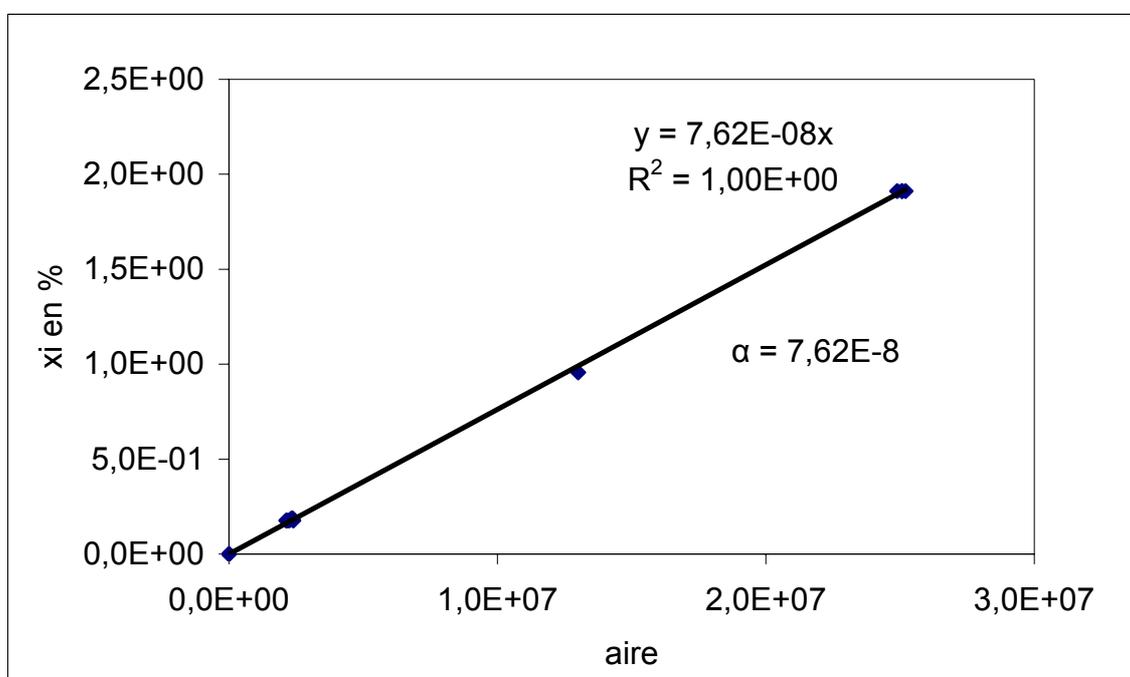


Figure 2-13- Courbe d'étalonnage d'un gaz (méthane) sur le chromatographe GC 17

Notons que la nature de certains produits de réaction a été déterminée par couplage chromatographie gazeuse – spectrométrie de masse, en particulier certains alcanes et composés oxygénés.

### 2-2-2- Etudes à haute pression

L'analyse des produits formés dans les réacteurs scellés en or est réalisée par le couplage d'un système de thermodésorption à un chromatographe en phase gazeuse (figure 2-14).

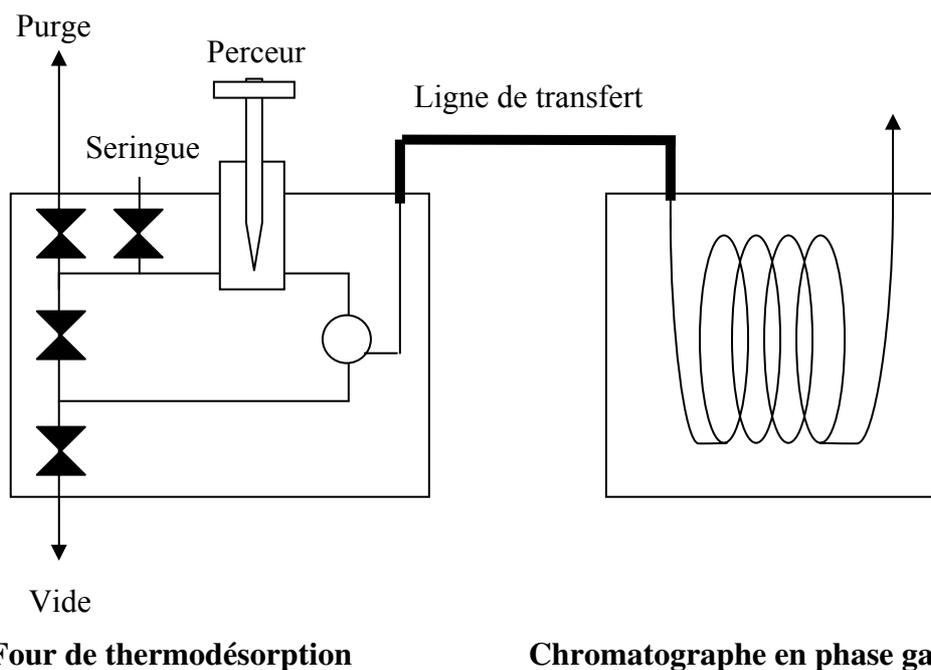


Figure 2-14- Schéma du couplage entre le four de thermodésorption et le chromatographe HP 5890

L'appareillage de thermodésorption est constitué d'un système de perçage, d'un ensemble de vannes Nupro haute pression permettant la régulation de la pression soit par pompage (pompe à palettes), soit par un système de purge, d'un capteur de pression 0-6 bar et d'une vanne d'injection pneumatique 6 voies. Cet ensemble est placé dans un four thermostaté à 250°C.

Le réacteur en or, après nettoyage à l'hexane, est placé au fond du perceur et un bouchon assure l'étanchéité du circuit. Après avoir effectué un vide primaire dans le circuit, le réacteur est percé et les effluents se détendent dans un volume total de 23 cm<sup>3</sup>. Après un temps d'équilibration de 30 minutes, une aliquote de 500 µL est injectée par la vanne pneumatique dans le chromatographe par le biais d'une ligne de transfert thermostatée.

Le chromatographe Hewlett-Packard HP 5890 est équipé d'une colonne capillaire DB5. La détection se fait par FID. Un exemple de chromatogramme, obtenu sur le HP 5890 lors de la pyrolyse de l'octane, est donné sur la figure 2-15.

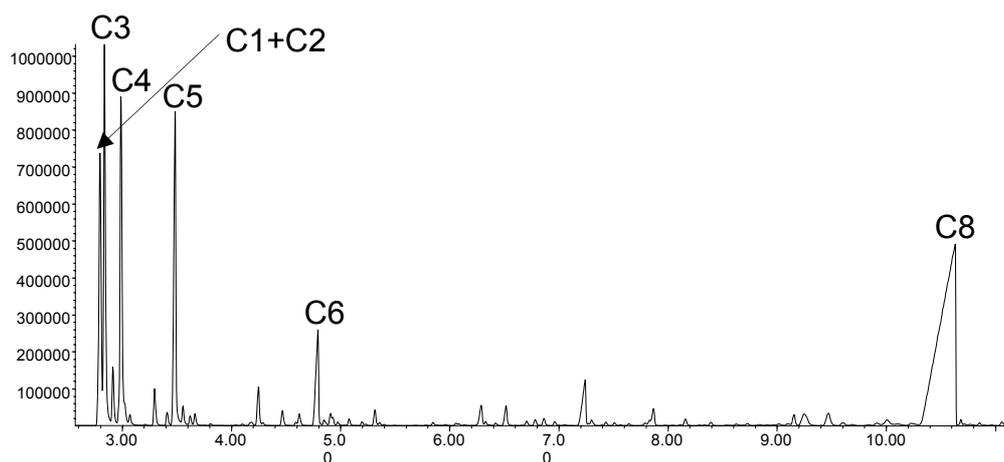


Figure 2-15- Chromatogramme résultant de la pyrolyse de l'octane à 450°C

C1+C2 : mélange méthane et éthane

C3 : propane

C4 : butane

C5 : pentane

C6 : hexane

C7 : heptane

C8 : octane

## **CHAPITRE 3**

### **PYROLYSE DE L'OCTANE PUR**

Dans ce chapitre, nous justifierons le choix du n-octane comme alcane modèle et nous ferons un rappel des mécanismes de pyrolyse des alcanes, en particulier dans les conditions basse température - haute pression de la réalité géologique. Nous détaillerons ensuite l'étude expérimentale réalisée puis nous proposerons une interprétation cinétique qualitative de nos résultats. Enfin, nous modéliserons la pyrolyse de l'octane par un mécanisme radicalaire détaillé et une analyse cinétique de cette réaction en sera déduite.

### **3-1- CHOIX DE L'OCTANE**

La pyrolyse des alcanes a fait l'objet de nombreuses études dans des conditions très variées correspondant à différents domaines d'application. La chimie des n-alcanes est indépendante de la taille de la molécule (exceptée pour le méthane) mais le nombre de produits formés augmente avec le nombre de carbones. En géochimie pétrolière, pour représenter la famille des alcanes présents dans les pétroles, plusieurs molécules modèles ont été retenues. Par exemple, *Florent Dominé [1989]* avait choisi l'**hexane** comme molécule modèle ce qui permettait de garder une taille raisonnable pour le mécanisme de la réaction; *F. Behar et al [1996]* ont retenu le **nC<sub>25</sub>** alors que le choix de *Valérie Burklé [2001]* s'est porté sur le **nC<sub>16</sub>** pour sa taille médiane parmi les alcanes présents dans les huiles.

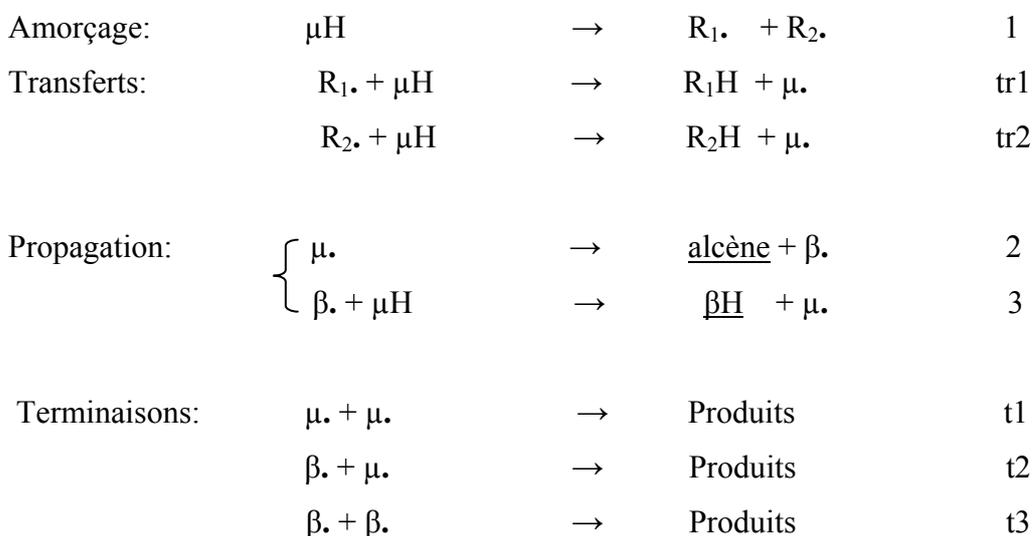
Pour cette étude, nous avons retenu comme molécule modèle des alcanes, le **n-octane** qui présente une chaîne carbonée suffisamment longue pour permettre toutes les possibilités de réaction, mais pas trop, afin de limiter le nombre de produits formés et, donc, les durées d'analyse.

### **3-2- PYROLYSE DES ALCANES**

Les pyrolyses d'alcanes (excepté le méthane) sont des réactions radicalaires en chaînes. Dans une chaîne de propagation, il existe au moins deux processus radicalaires dont un processus de décomposition monomoléculaire et une réaction bimoléculaire. *Goldfringer, Letort et Niclause [1947]* ont proposé d'appeler :

- $\mu\cdot$  un radical qui se décompose monomoléculairement,
- $\beta\cdot$  un radical qui réagit bimoléculairement .

En utilisant ce symbolisme " $\mu$ ,  $\beta$ ", le mécanisme primaire de pyrolyse d'un alcane " $\mu\text{H}$ " s'écrit de façon générique ainsi :



La chaîne de propagation conduit à la stœchiométrie (en additionnant (2) et (3)) :



$\beta\text{H}$  est un alcane de taille inférieure au réactif et est noté par la suite « alcane-moins ». Les réactions de pyrolyse d'alcane sont généralement des réactions en "chaînes longues" c'est-à-dire que les propagations "tournent" beaucoup plus vite que les processus d'amorçage et de terminaison. Dans ces conditions les vitesses des processus de propagation (2) et (3) sont très voisines ( $r_2 \approx r_3$ ). En fait, le processus le moins facile impose sa vitesse à l'autre. Les vitesses de ces processus élémentaires sont :

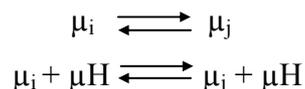
$$r_2 = k_2 [\mu\cdot]$$

$$r_3 = k_3 [\mu\text{H}] [\beta\cdot]$$

ce qui permet d'en déduire le rapport des radicaux "porteurs de chaînes"  $\mu$  et  $\beta$  :

$$[\mu\cdot] / [\beta\cdot] \approx k_3 [\mu\text{H}] / k_2$$

Si le processus 2 est le processus limitatif, on aura  $[\mu] \gg [\beta]$  (alors que si c'est le processus 3 on aura  $[\beta] \gg [\mu]$ ). Il peut y avoir plusieurs radicaux  $\mu$  et plusieurs  $\beta$  et donc plusieurs chaînes de propagation conduisant à des équations stœchiométriques différentes. La répartition des différents radicaux  $\mu_i$  (correspondant au radical  $\mu$ . avec le point radicalaire situé sur le carbone  $i$ ) est contrôlée par des processus d'isomérisation monomoléculaires et bimoléculaires (métathèse) :



En fonction des conditions de réaction: température et concentration du réactif, la pyrolyse de  $\mu H$  évolue vers différents cas limites : chaînes longues ou courtes, radical  $\mu$  ou  $\beta$  prépondérant... ce qui conduit à des lois de vitesses globales différentes avec des ordres variant de 1/2 à 3/2... *Bounaceur [2001]* a discuté ces différentes évolutions en fonction des conditions de réaction.

**Dans les conditions " basse température - haute pression" (BT-HP), proches de la géochimie pétrolière (80-350°C et 100-1000 bar) la pyrolyse d'un alcane est :**

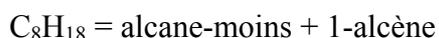
- une réaction en chaînes longues : les produits formés dans les propagations sont donc en concentrations beaucoup plus importantes que les produits issus des transferts et des terminaisons.

- les radicaux  $\mu$  sont en concentrations bien supérieures à celles des radicaux  $\beta$  et donc les terminaisons prépondérantes sont en  $\mu\mu$

- l'ordre initial global du mécanisme primaire est de 1/2

- l'énergie d'activation globale est voisine de 70 kcal mol<sup>-1</sup>.

Pour ces conditions " basse température - haute pression" (BT - HP), on peut s'attendre à ce que la pyrolyse du **n-octane** conduise à 6 stœchiométries primaires principales de craquage, correspondant aux différentes possibilités de décomposition des 4 radicaux  $\mu$  (1-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>•, 2-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>•, 3-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>•, 4-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>•) de l'octane :

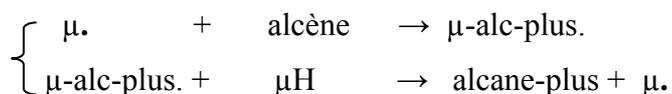


soit :



Dès que l'avancement de la réaction devient significatif, cette chimie correspondant au mécanisme primaire va se compliquer, en particulier, par l'apparition

de chaînes d'alkylation correspondant à l'addition (favorisée à basse température) des radicaux  $\mu$  (et également des petits radicaux  $\beta$ ) sur les alcènes,



ce qui conduit à la stœchiométrie d'alkylation (autant que d'alcènes, soit 6 stœchiométries) :



telles que :



"alcane-plus" est un alcane linéaire ou ramifié dont la chaîne carbonée est de taille supérieure à celle de l'octane. Pour la pyrolyse de l'octane, nous verrons qu'on explique ainsi la formation des alcanes de  $\text{C}_{10}$  à  $\text{C}_{15}$ .

Ces deux chaînes de propagation ont été observées dans le cas de la pyrolyse du  $n\text{-C}_{16}$  à BT-HP [ *Valérie Burklé, 2001* ].

### **3-3- ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PYROLYSE DE L'OCTANE**

Le montage expérimental, les méthodes d'analyse ainsi que le mode opératoire ont été présentés chapitre 2. La pyrolyse de l'octane est réalisée en réacteur fermé.

#### **3-3-1- Conditions opératoires**

En raison des techniques expérimentales retenues et des objectifs de l'étude, la pyrolyse de l'octane a été étudiée dans les conditions suivantes :

- Pression initiale de l'octane : 0,8 – 1 Torr
- Pression totale (dilution par l'argon) : 1000 – 1200 Torr
- Température : 200 – 450°C
- Temps de réaction : 1 – 4200 minutes (70 h)

La température de réaction choisie a couvert le domaine 200°C (pas de réaction attendue sans inducteur, pour des temps en heures et non en millions d'années) 450°C, ceci afin d'obtenir une conversion significative en quelques heures, même si cette température ne correspond plus aux conditions BT discutées dans le paragraphe précédent. Nous avons également fait varier le temps de réaction, généralement de 1 à 4 h et pour quelques expériences jusque 70 h. Précisons que pour déterminer les

conditions initiales (la concentration initiale du réactif  $C_0$ ), des mesures sont faites à 1 minute, en admettant que la réaction est négligeable dans ces conditions.

En raison du mode opératoire retenu, la pression de réactifs choisie ( $\sim 1$  Torr soit  $\approx 10^{-3}$  bar) est très faible par rapport aux conditions géologiques ( $> 100$  bar) des réservoirs pétroliers. Cela correspond à un facteur  $> 10^5$  sur la concentration d'hydrocarbure et donc sur la valeur du rapport  $[\mu] / [\beta]$ . La réaction pourrait donc ne plus correspondre au cas limite "HP-BT" considéré précédemment (avec  $[\mu] \gg [\beta]$ ). En effet, rappelons que le rapport  $[\mu] / [\beta]$  dépend de la température, par les constantes  $k_2$  et  $k_3$  et de la concentration de  $\mu H$ .

Le réactif est du **n-octane** fourni par Fluka (pureté 99,8%) qui est dégazé avant dilution dans l'argon et pyrolysé en réacteur fermé (cf. chapitre 2).

### **3-3-2- Produits de réaction**

Les produits de pyrolyse observés à 450°C sont des alcènes et des alcanes. On constate que les 3 principaux produits sont (à 450°C, 4 h et environ 10% de conversion) :



suivis de :



et, en quantités beaucoup plus faibles, les autres alcanes:



On remarque immédiatement que les stœchiométries de **craquage primaire** ne sont pas vérifiées puisque les alcanes, autres que  $CH_4$  et  $C_2H_6$ , sont en quantités très inférieures aux alcènes. La chimie de pyrolyse de l'octane observée dans nos conditions ne correspond pas à celle du cas limite " HP-BT " détaillé au § 3-2.

Notons également la présence (en traces) de  $n-C_7H_{16}$ , non prévu par les mécanismes précédents.

### **3-3-3- Validité des résultats expérimentaux**

Pour estimer la qualité et la fiabilité des résultats expérimentaux, la reproductibilité des résultats et les bilans matière ont été vérifiés.

La reproductibilité est satisfaisante ( $< 5\%$ ) et cela est confirmé par la faible dispersion des points dans les différents graphes présentés.

Les bilans massiques ont été calculés (cf Annexes 3-1 et 3-2) et sont satisfaisants ; ils sont généralement compris entre 86% et 102% mais ils sont peu sensibles dans la mesure où nos résultats sont obtenus à faible conversion (< 20%). Nous avons donc vérifié également le rapport C/H global des produits dosés : méthane, éthane, éthylène, propane, propène, n-butane, 1-butène, n-pentane, 1-pentène, n-hexane, 1-hexène, n-heptane et 1-heptène. Il est compris entre 0,40 et 0,47 alors que la valeur théorique est 0,44.

### **3-3-4- Influence de la température et du temps**

Les figures 3-1 à 3-3 montrent, pour plusieurs températures, l'évolution de la conversion et des fractions molaires des produits en fonction du temps de réaction. La conversion est calculée par bilan massique à partir des produits dosés. En effet, la mesure directe de la conversion par suivi de la consommation du réactif n'est pas précise à faible conversion.

$$\text{Conversion: } X (\%) = 100 \frac{\sum x_i M_i}{x_{C8}^0 M_{C8}}$$

avec  $x_i$  : fraction molaire du produit (i) de pyrolyse, au temps t

$M_i$  : masse molaire du produit (i)

$x_{C8}^0$  : fraction molaire initiale du réactif (octane)

$M_{C8}$  : masse molaire du réactif (octane)

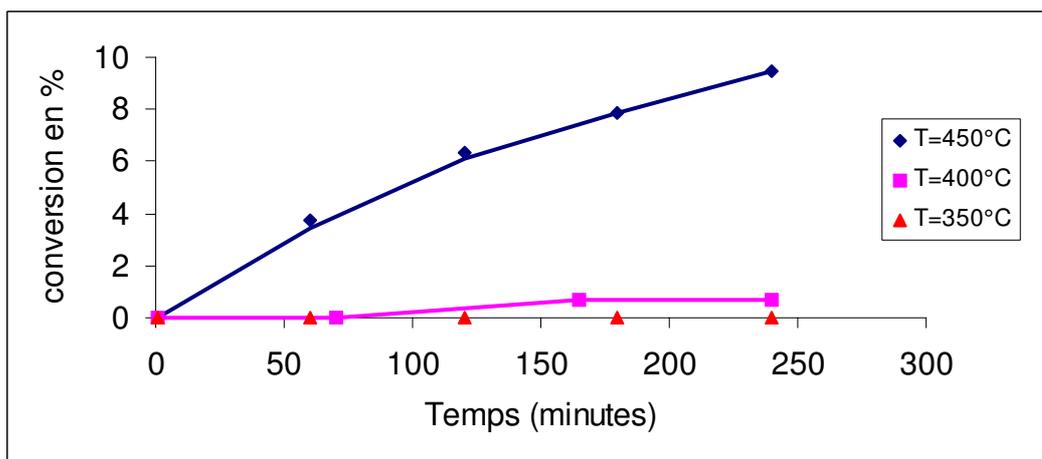


Figure 3-1- Evolution de la conversion de l'octane à 350°C, 400°C et 450°C, en fonction du temps de pyrolyse

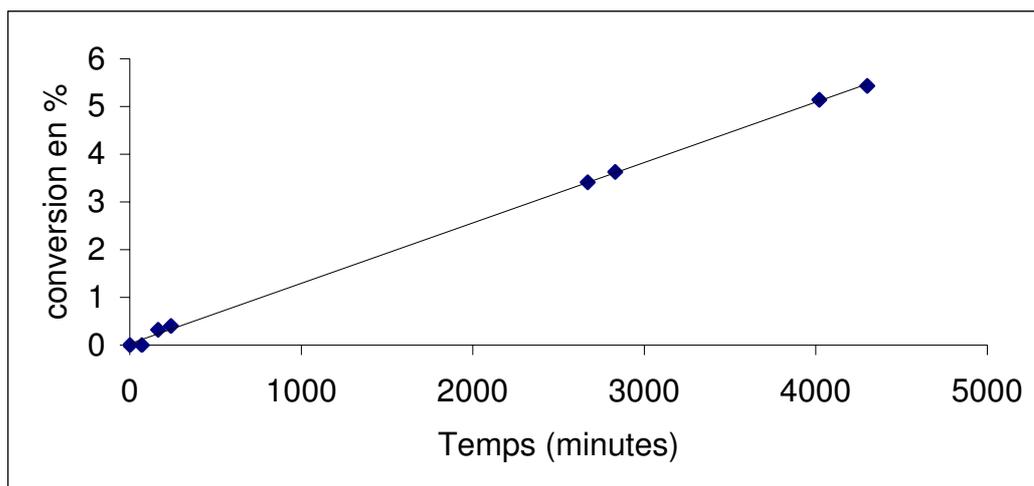


Figure 3-2- Evolution de la conversion de l'octane à 400°C, en fonction du temps de pyrolyse

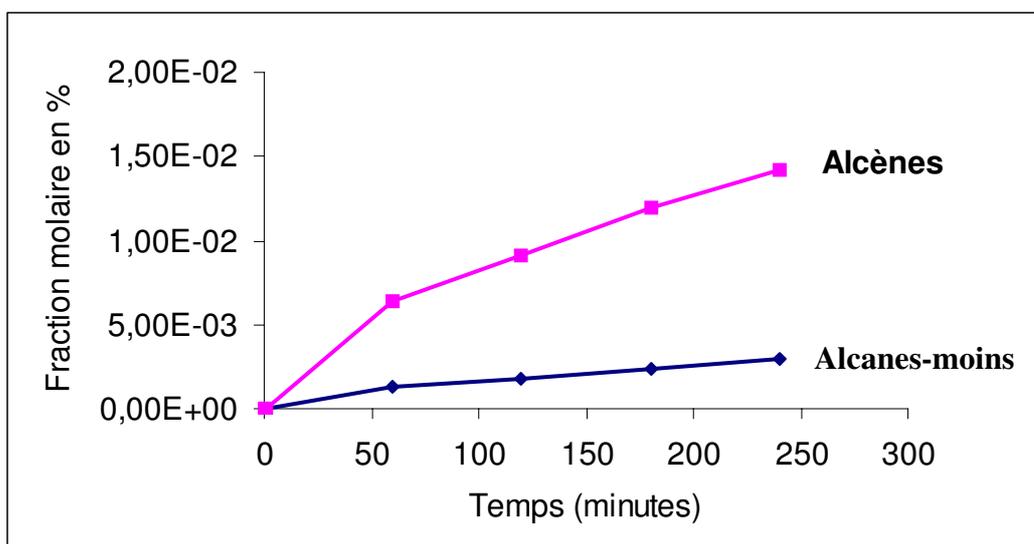


Figure 3-3- Evolution des familles de produits de pyrolyse de l'octane à 450°C, en fonction du temps de pyrolyse

Les détails des résultats expérimentaux sont présentés Annexes 3-1 et 3-2 ainsi que lors des comparaisons expérience-simulation au § 3-5-2.

A partir de nos résultats, on peut voir si la réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 en portant  $\ln(1-\text{conversion})$  en fonction du temps : une relation linéaire montre la compatibilité avec un ordre 1. On constate (figure 3-4) que c'est le cas à 400°C mais qu'à 450°C (figure 3-5) les résultats s'écartent sensiblement d'une droite. Cette approche, classique en géochimie, est très peu sensible et ne présente que peu d'intérêt si l'on développe un modèle mécanistique.

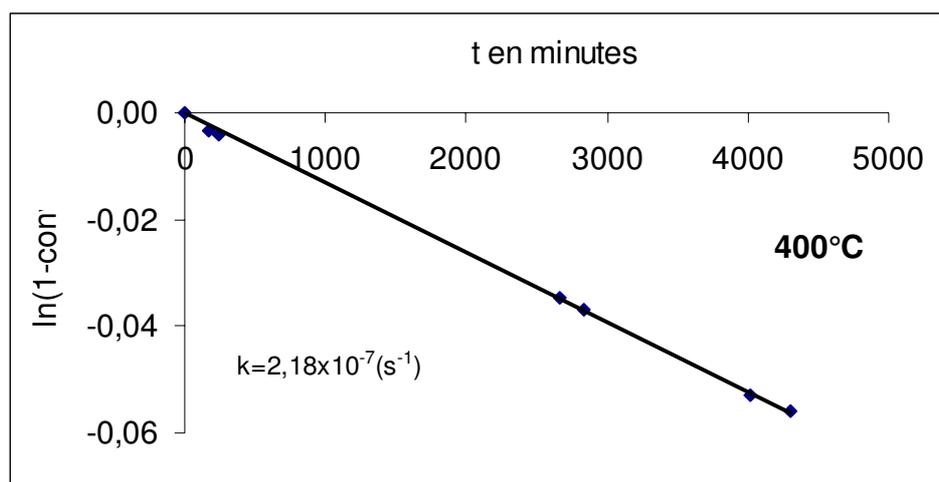


Figure 3-4- Recherche d'un éventuel ordre 1 dans la pyrolyse du n-octane, à  $400^\circ\text{C}$

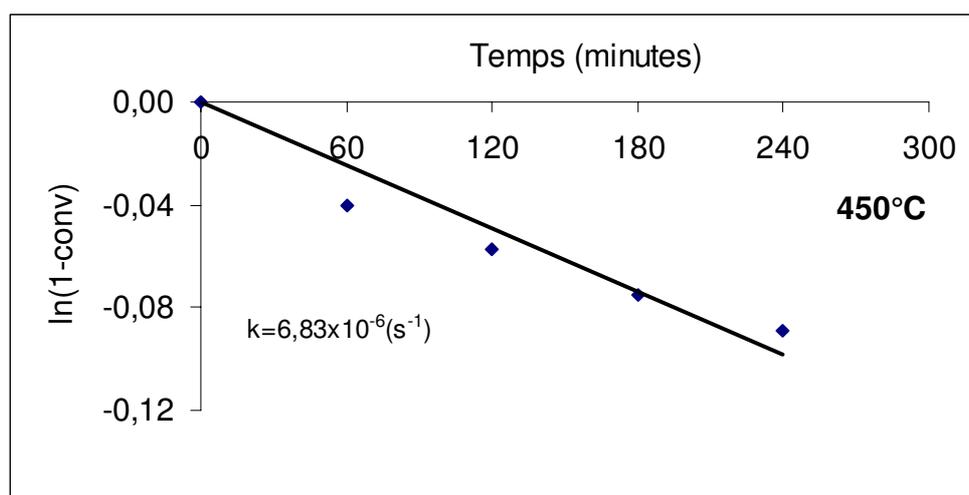


Figure 3-5- Recherche d'un éventuel ordre 1 dans la pyrolyse du n-octane, à  $450^\circ\text{C}$

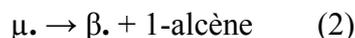
### 3-4- INTERPRETATION CINETIQUE

Les conditions opératoires retenues pour l'étude « basse pression » sont différentes du cas limite " HP-BT " considéré au § 3-2. Elles se singularisent surtout par de très faibles pressions de réactif ( $\approx 1\text{Torr}$ ) et donc un facteur supérieur à  $10^5$  par rapport aux concentrations utilisées par Valérie Burklé (700 bar). Cette faible concentration du réactif a deux effets. D'une part, on modifie le rapport  $[\mu]/[\beta]$  comme déjà précisé au paragraphe 3-2 et l'on peut passer, pour la terminaison principale, du cas limite  $\mu\mu$ , au cas  $\beta\beta$  mais en conservant toujours les stœchiométries de craquage primaire et donc  $[\text{alcane-moins}] = [1\text{-alcène}]$ . Si les **stœchiométries secondaires**

prennent de l'importance, on obtient [alcane-moins] > [1-alcène]. D'autre part, un autre effet est de défavoriser les réactions bimoléculaires (par rapport aux réactions unimoléculaires) et donc les métathèses telles que :



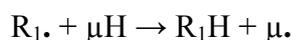
au profit des réactions unimoléculaires de décomposition par  $\beta$ -scission telles que



mais aussi, pour le nouveau radical formé :

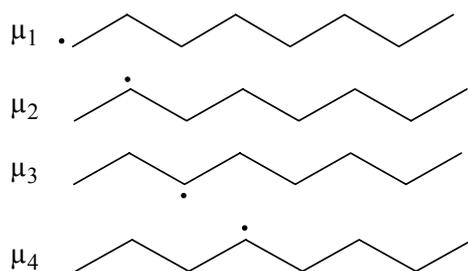


Pour un radical formé  $R_{1.}$ , nous avons donc compétition entre la réaction de métathèse avec le réactif et une nouvelle décomposition :

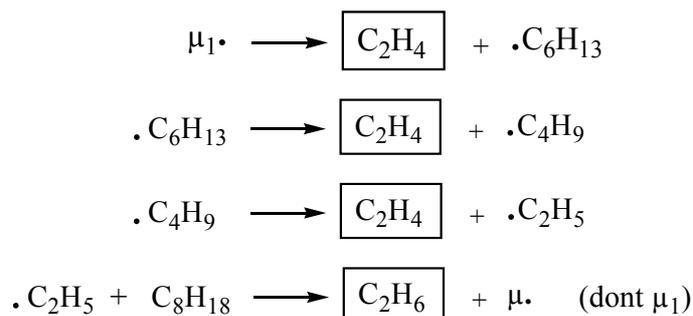


Examinons donc la pyrolyse de l'octane à une pression suffisamment basse pour que **la décomposition soit toujours prépondérante par rapport à la métathèse**, tant qu'une  $\beta$ -scission par rupture d'une liaison C-C est possible.

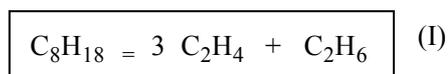
A relativement basse température, les pyrolyses d'alcane sont des réactions radicalaires en **chaînes longues**, c'est-à-dire que les produits principaux sont formés par les différentes chaînes de propagation, les amorçages, transferts et terminaisons produisant des produits mineurs. Dans le **mécanisme primaire** de pyrolyse de l'octane, quatre radicaux  $\mu$  différents, interviennent dans les chaînes de propagation :



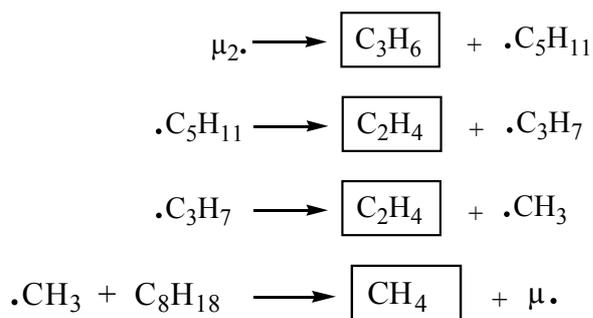
Considérons le devenir du radical  $\mu_1$  avec nos hypothèses " basse pression " (décomposition tant que cela est possible) :



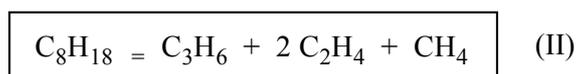
Le radical  $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$  ne peut se décomposer par  $\beta$ -scission C-C; il réagit donc par métathèse (et par terminaison) si l'on néglige la  $\beta$ -scission par rupture de C-H (difficile à basse température). La stœchiométrie (I) issue de  $\mu_1$  est donc :



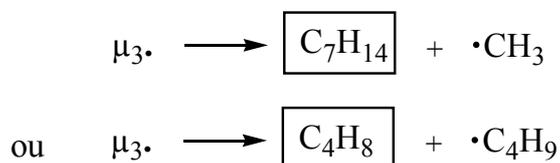
Dans le cas de  $\mu_2$ , on obtient :



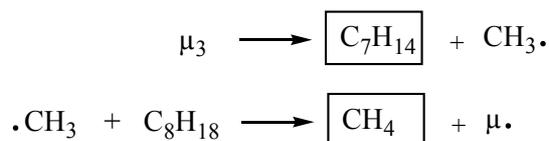
Soit la stœchiométrie (II) :



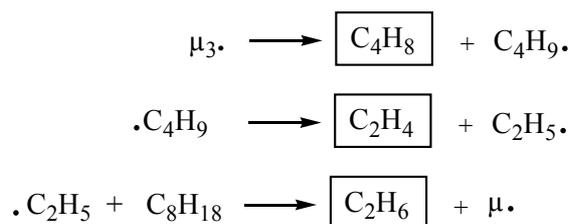
Dans le cas de  $\mu_3$ , on a deux coupures de C-C possibles :



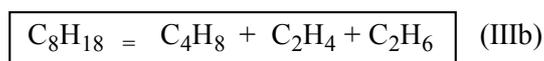
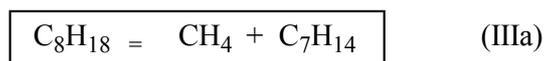
*1<sup>er</sup> cas :*



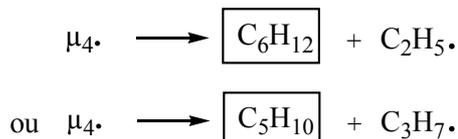
2<sup>ème</sup> cas :



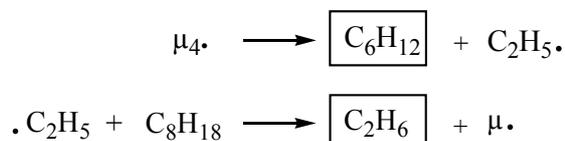
Ces réactions conduisent aux stœchiométries :



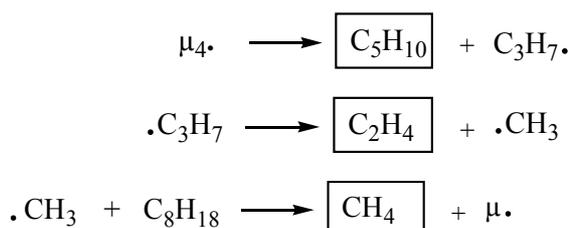
Pour le radical  $\mu_4$ , il existe également deux possibilités de coupure C-C :



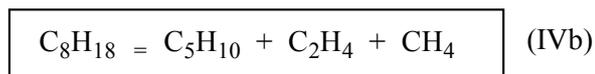
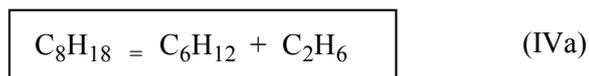
1<sup>er</sup> cas :



2<sup>ème</sup> cas :

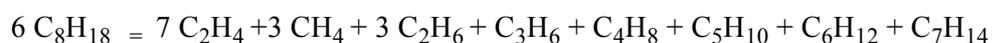


Ces réactions correspondent aux stœchiométries :

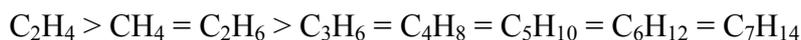


Ces six stœchiométries conduisent ainsi à la formation de deux alcanes  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  et de tous les alcènes de  $\text{C}_2^-$  à  $\text{C}_7^-$  ce qui est bien en accord avec les produits principaux observés.

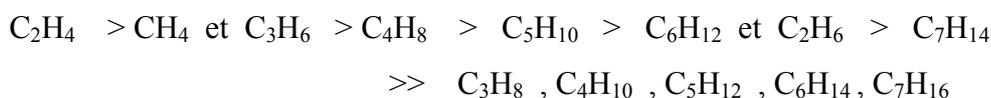
Si l'on admet, en **première approximation**, que toutes les stœchiométries "tournent" à la même vitesse, on obtient alors :



ce qui donnerait, avec les hypothèses faites, le classement suivant :



à comparer avec les résultats expérimentaux ( $450^\circ\text{C} - 4 \text{ h}$ ) :

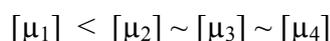


Les résultats expérimentaux sont donc un peu différents, mais globalement en accord avec les points suivants :

- la nature des produits principaux de la réaction est correcte
- $\text{C}_2\text{H}_4$  est le produit principal le plus important
- $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  sont les deux seuls alcanes importants
- les alcènes en  $\text{C}_3$  à  $\text{C}_7$  sont formés en quantités assez voisines
- les alcanes en  $\text{C}_3^+$  sont des produits très mineurs

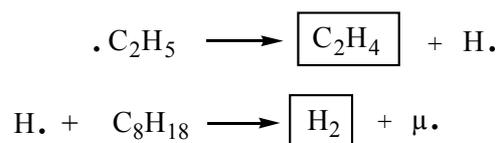
Dans cette analyse cinétique, nous avons fait un certain nombre d'hypothèses simplificatrices et il faudrait prendre en compte les points suivants :

- Les quatre radicaux  $\mu_i$ . ne sont pas en concentrations équivalentes, en particulier pour le radical primaire  $\mu_1$  :



L'importance relative des 6 stœchiométries est donc modifiée en conséquence; la stœchiométrie I (formant  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ ) doit être minorée.

- Les  $\beta$ -scissions en C-H ne sont pas totalement négligeables à  $450^\circ\text{C}$  ce qui conduit à :



Une partie de  $C_2H_6$  peut donc être remplacée par  $C_2H_4 + H_2$ . N'ayant pas dosé l'hydrogène (ce qui nécessitait un chromatographe avec TCD) nous ne pouvons donc estimer cette part (sauf par simulation).

- Tous les radicaux formés réagissent de façon minoritaire par métathèse avec  $C_8H_{18}$  (en parallèle avec la décomposition prépondérante à BP); on forme ainsi, en produits mineurs, tous les autres alcanes de  $C_3$  à  $C_6$  observés expérimentalement.

- Le processus limitatif de chaque chaîne de propagation peut être différent et donc imposer des vitesses différentes pour chaque stœchiométrie.

- Par ailleurs nous n'avons raisonné que sur le mécanisme primaire; des réactions secondaires peuvent bien sûr intervenir.

Une modélisation cinétique détaillée permettra de prendre en compte ces différences, mais le **mécanisme primaire** permet déjà d'expliquer la pyrolyse de l'octane à basse pression, qui donne une chimie assez différente de celle observée généralement.

Notre domaine d'étude de pyrolyses se trouve entre ce domaine "classique" et la "VLPP" (*Very Low Pressure Pyrolysis*) développée initialement par l'équipe du *Professeur Benson [1968]* pour la mesure des constantes de processus élémentaires. En VLPP, la réaction est étudiée en régime de Knüdsen ( $P \sim 10^{-2}$  Torr) où les chocs avec les parois sont beaucoup plus fréquents que les chocs entre espèces; dans ces conditions, seules les réactions unimoléculaires fonctionnent.

### **3-5- MODELISATION**

Dans ce paragraphe, nous décrivons le mécanisme radicalaire détaillé proposé et les principes de son écriture ainsi que l'origine des paramètres cinétiques associés. Ce mécanisme est ensuite validé par comparaison des résultats expérimentaux et simulés. Enfin une analyse cinétique effectuée pour différentes conditions opératoires, permet une bonne compréhension de cette réaction.

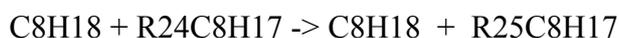
#### **3-5-1- Mécanisme**

Le mécanisme de **pyrolyse de l'octane** a été généré à l'aide du logiciel **EXGAS** développé au DCPR initialement pour les réactions d'oxydation d'hydrocarbures

[Warth *et al.* 1998] et adapté aux pyrolyses [Bounaceur *et al.* 2002]. Notons que dans le cas de l'octane, molécule de taille limitée, il aurait été encore possible d'écrire manuellement, de façon systématique, le mécanisme primaire.

Le mécanisme de pyrolyse de l'octane comprend 180 processus élémentaires faisant intervenir 24 molécules et 27 radicaux (cf Annexe 3-3). Il est présenté Annexe 3-4 et aux réactions sont associés les paramètres cinétiques (A et E en mole, cm<sup>3</sup>, s, cal) ainsi que, le cas échéant, un facteur d'ajustement (noté  $k_a/k_e$ ). Le mécanisme comprend deux parties : le **mécanisme primaire** et un **mécanisme secondaire partiel**. La majorité des réactions sont écrites sous forme irréversible (notée =>) mais quelques unes sont réversibles (notées =) et, dans ce cas, les paramètres de la réaction inverse sont calculés à partir des grandeurs thermodynamiques.

Le mécanisme primaire comprend 114 réactions sans les terminaisons. Il inclut 4 amorçages selon la liaison C-C rompue, 17 isomérisations unimoléculaires (à 5 ou 6 centres) impliquant les radicaux de C<sub>4</sub> à C<sub>8</sub>. Les radicaux se décomposent par  $\beta$ -scission C-C pour donner un radical plus petit et un 1-alcène (réactions 22 à 42). Tous les radicaux réagissent par métathèse avec l'octane (noté C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>-1 dans le mécanisme) avec pour chaque radical quatre possibilités différentes selon le H transféré ce qui fait 72 métathèses. Notons que les métathèses avec les radicaux  $\mu$  (notés R<sub>24</sub> à R<sub>27</sub>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>) correspondent à des isomérisations bimoléculaires (réactions 71 à 82), par exemple :



Seules 7 terminaisons entre les radicaux CH<sub>3</sub>. et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. sont écrites (réactions 115 à 121). Dans un premier temps, nous avons écrit toutes les réactions entre tous les radicaux présents, soit 203 réactions de terminaison, mais, par simulation (cf. § 353), nous avons montré que seules les réactions impliquant les radicaux CH<sub>3</sub>. et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. étaient importantes dans nos conditions. Pour alléger le mécanisme, nous n'avons pas inclus les terminaisons négligeables. Les réactions de terminaison sont des réactions de combinaison ou de dismutation, hormis la réaction 116 qui redonne 2 radicaux et ne participe donc pas à la terminaison des radicaux.

Le **mécanisme secondaire partiel** (réactions 122 à 180) fait intervenir les produits primaires principaux : méthane, éthane et les alcènes ainsi que les radicaux importants du mécanisme primaire ou secondaire. On s'est ainsi limité aux réactions d'addition de CH<sub>3</sub>. et C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. sur les 1-alcènes (deux possibilités) et décomposition des nouveaux radicaux ramifiés formés (par exemple R<sub>21</sub>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>-r) ainsi que les métathèses

de ces radicaux avec l'octane. Des réactions de H. et  $C_2H_3$ , ainsi que la décomposition de  $C_2H_5$ , par  $\beta$ -scission C-H, complètent ce mécanisme secondaire.

Les paramètres cinétiques sont proposés par le logiciel EXGAS à partir de valeurs de la littérature pour chaque famille de réactions.

### **3-5-2- Simulation et validation du mécanisme**

A l'aide du logiciel de simulation CHEMKIN II [Kee et al.1989], nous avons réalisé des simulations dans nos conditions expérimentales. Après confrontation avec nos résultats expérimentaux, quelques constantes de vitesse (cf Annexe 3-4) ont été ajustées en se limitant à un facteur 10, pour mieux rendre compte des quantités de produits formés. Avec cet ajustement raisonnable, le mécanisme rend bien compte des produits importants de la pyrolyse.

Nous présentons, sur les figures 3-6 à 3-19, les résultats expérimentaux (points) et les courbes simulées pour les fractions molaires des différents produits dosés, par ordre d'importance décroissante, lors de la pyrolyse de l'octane à 450°C, en fonction du temps de réaction (1 à 240 min).

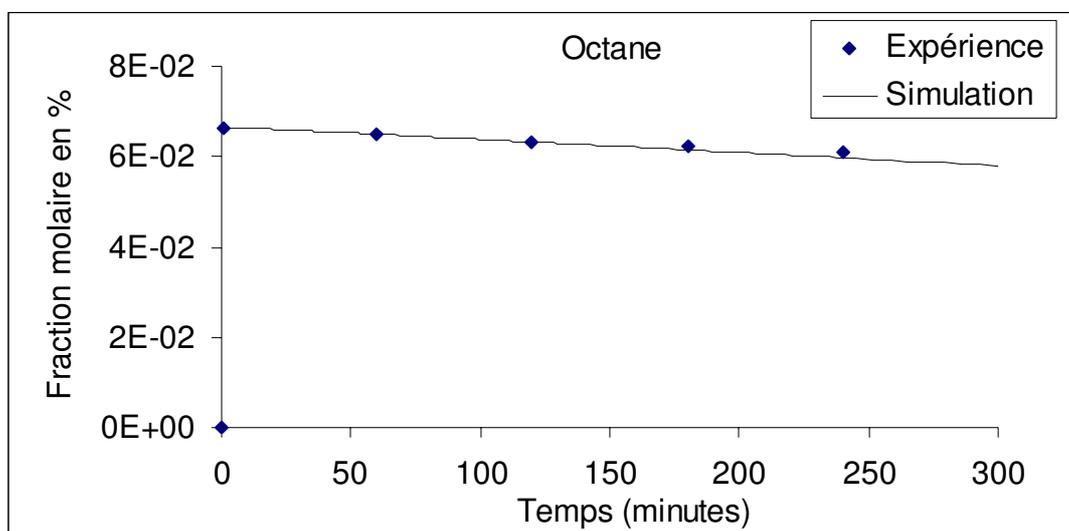


Figure 3-6

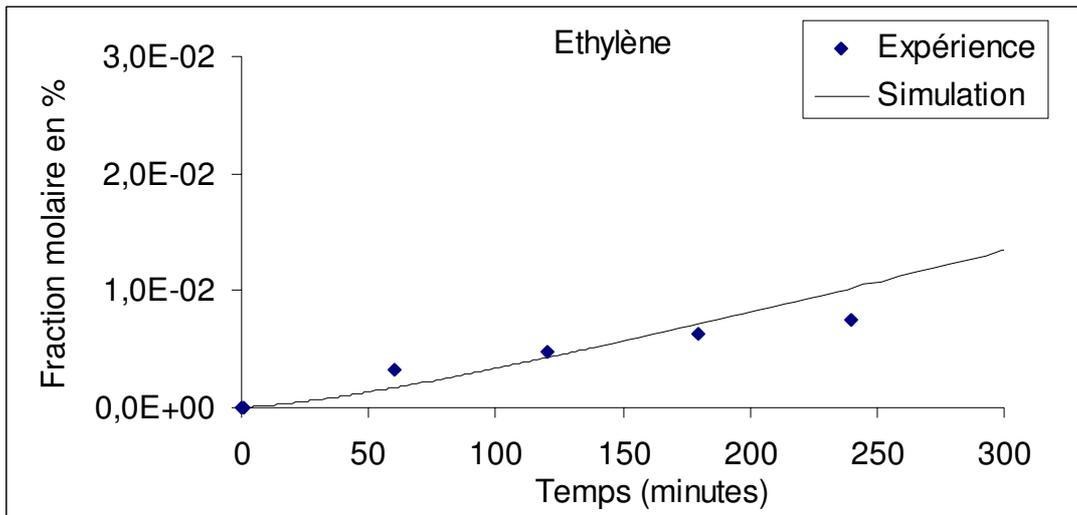


Figure 3-7

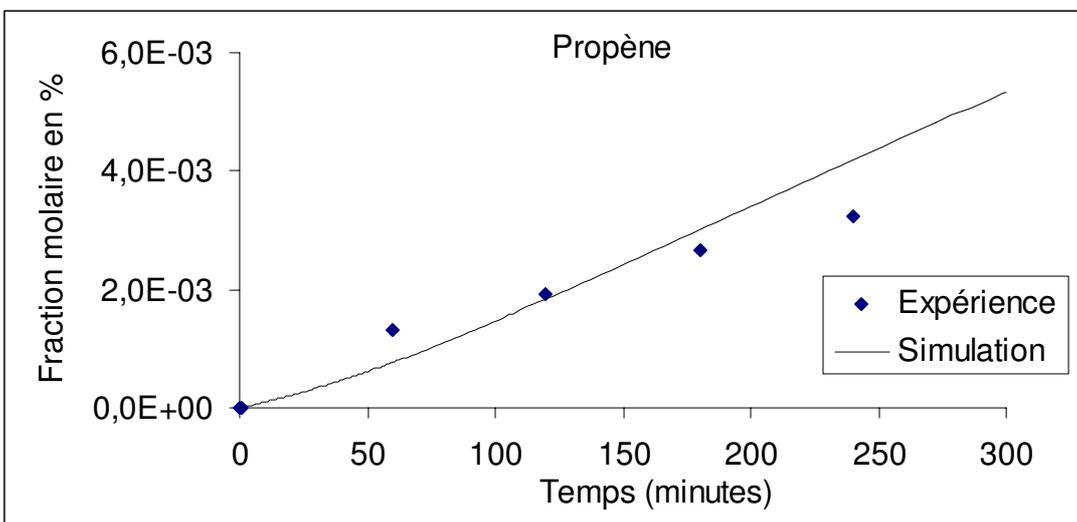


Figure 3-8

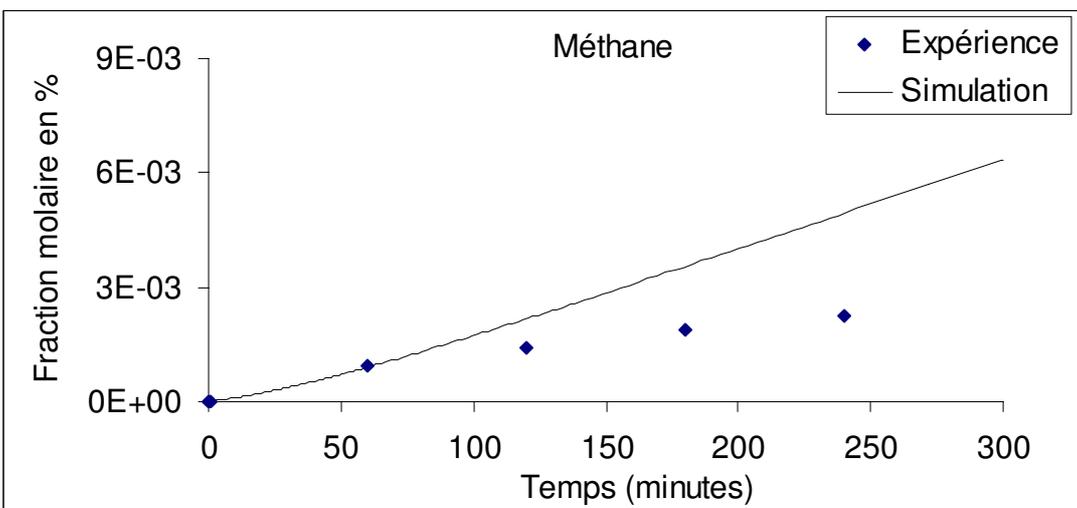


Figure 3-9

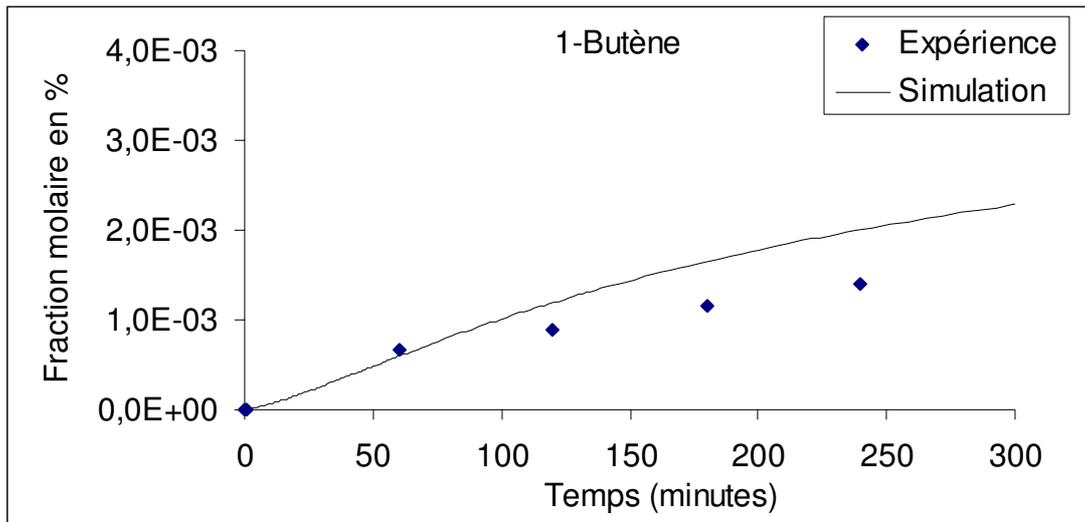


Figure 3-10

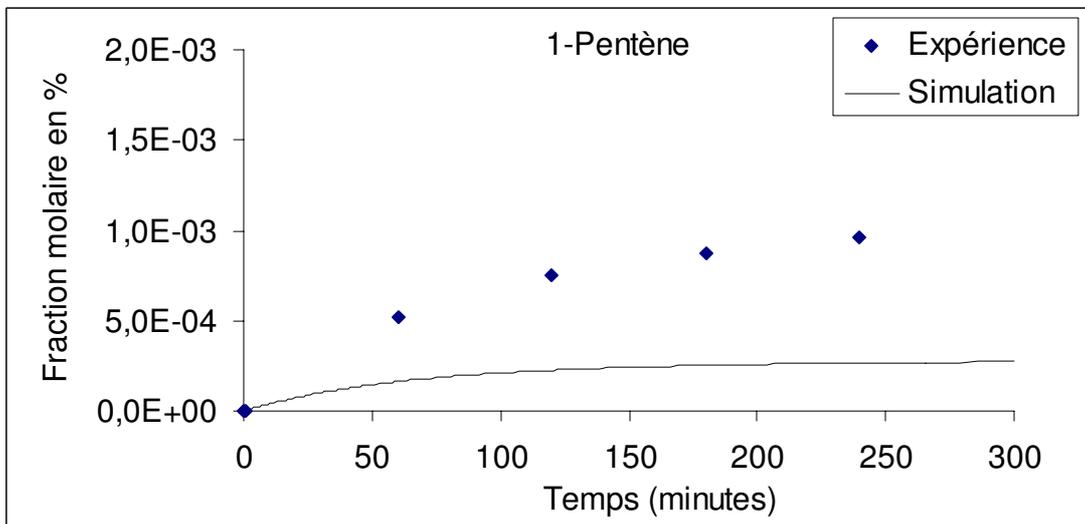


Figure 3-11

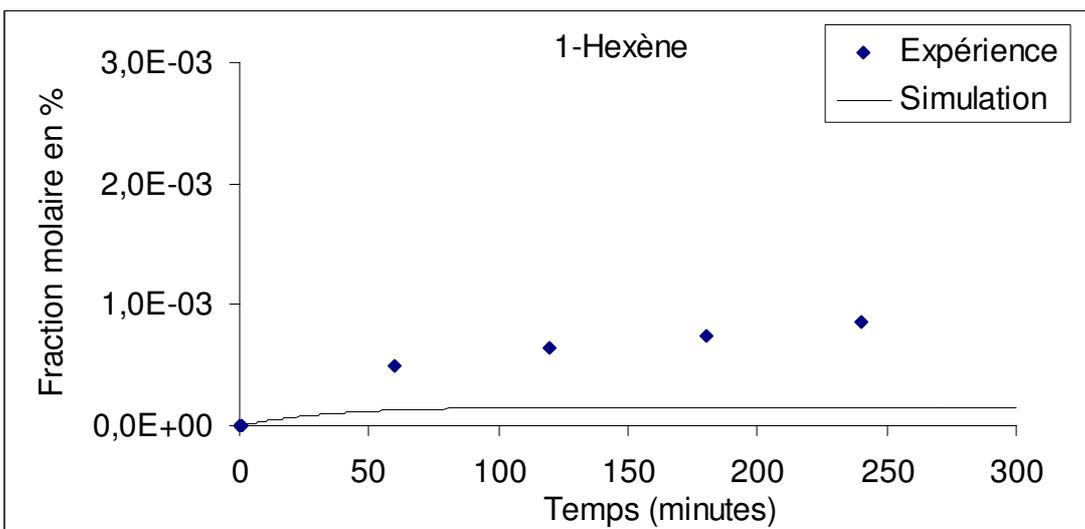


Figure 3-12

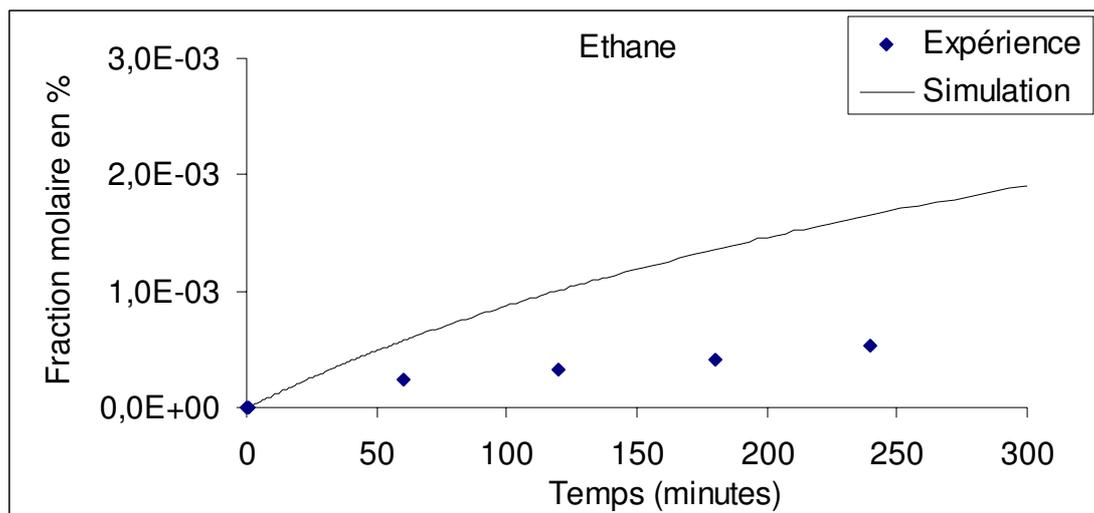


Figure 3-13

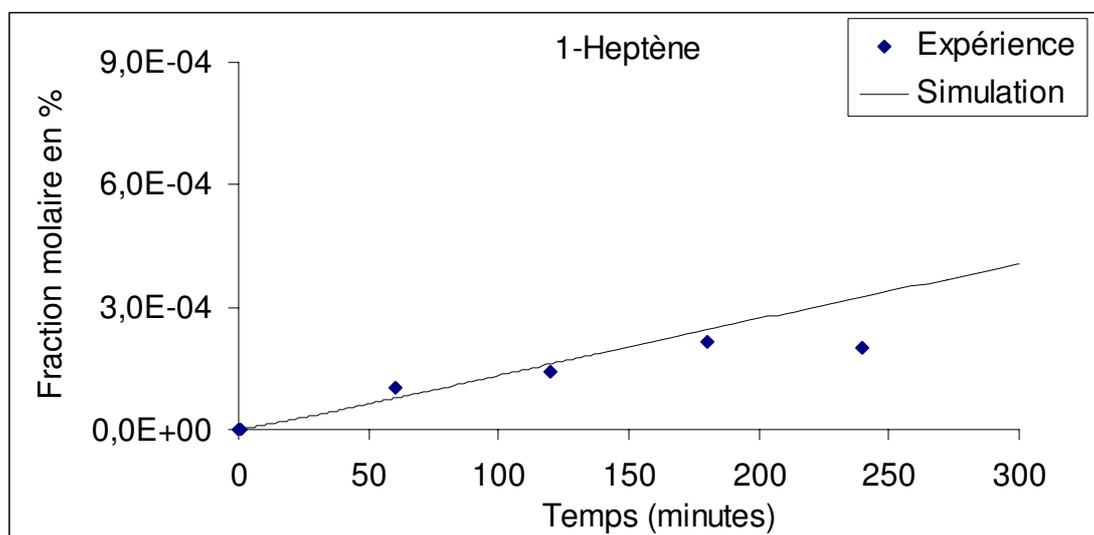


Figure 3-14

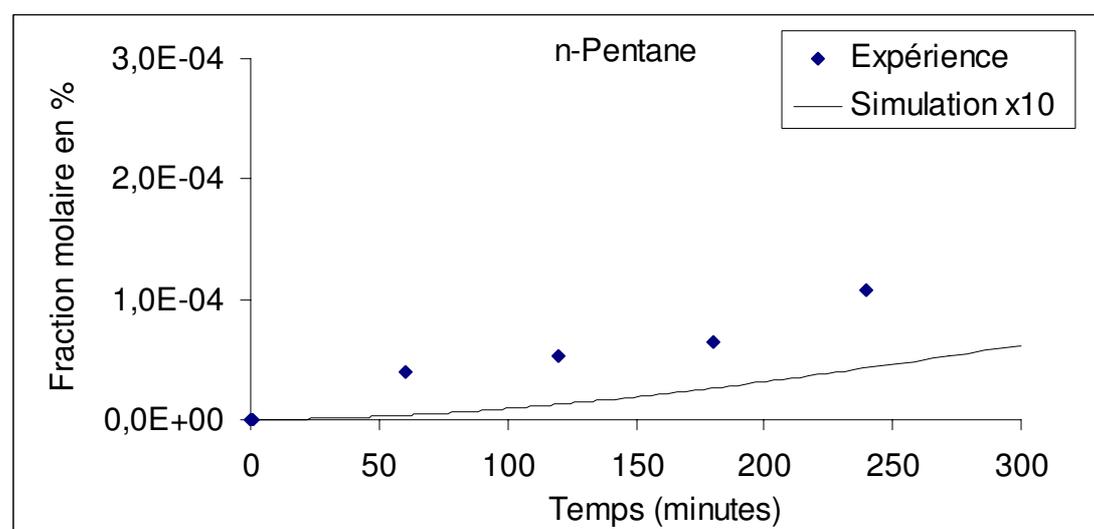


Figure 3-15

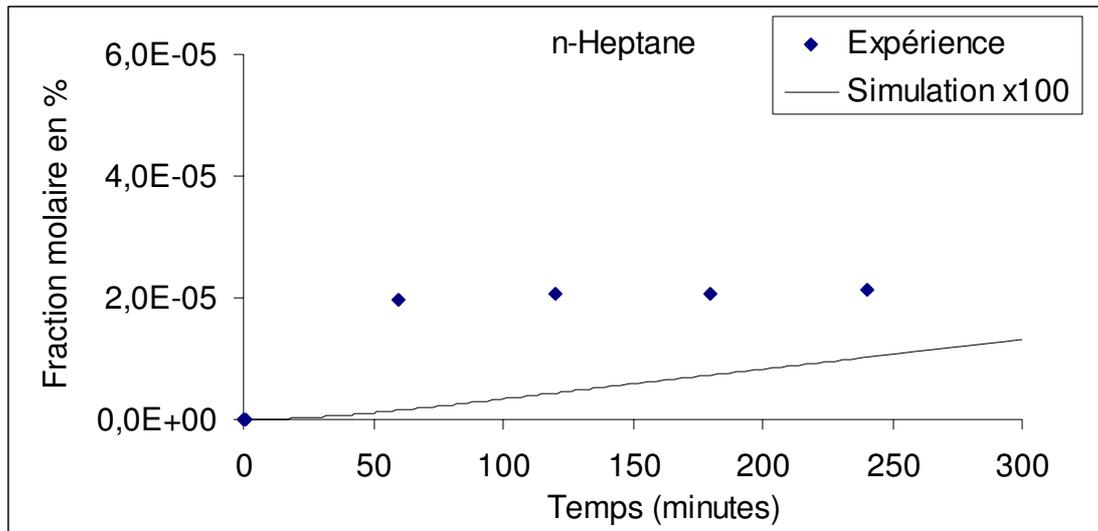


Figure 3-16

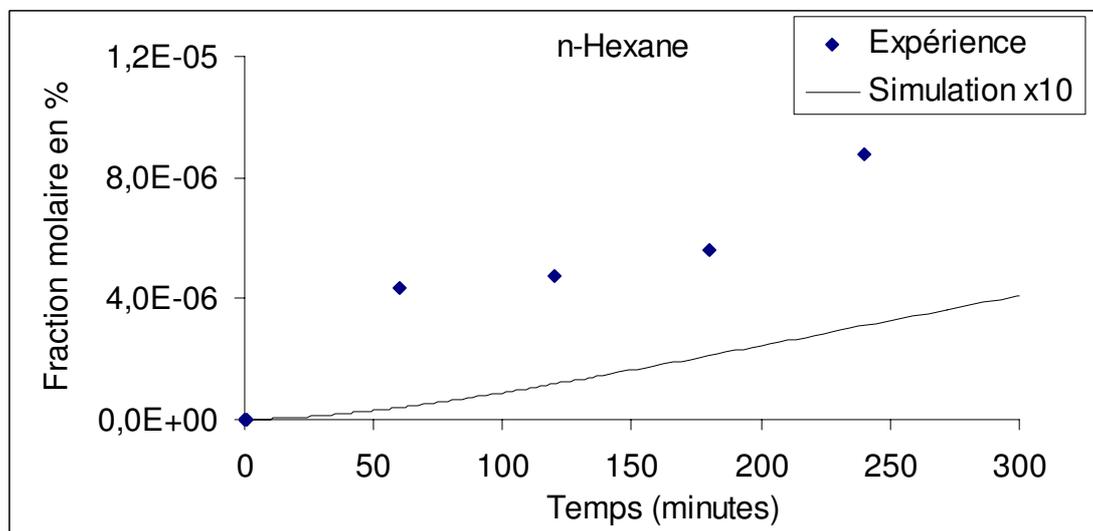


Figure 3-17

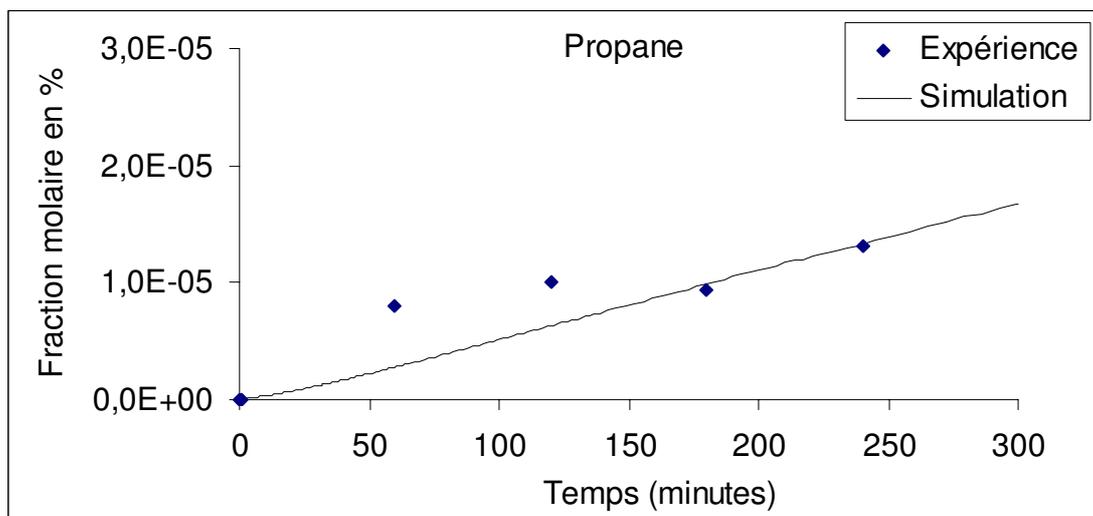


Figure 3-18

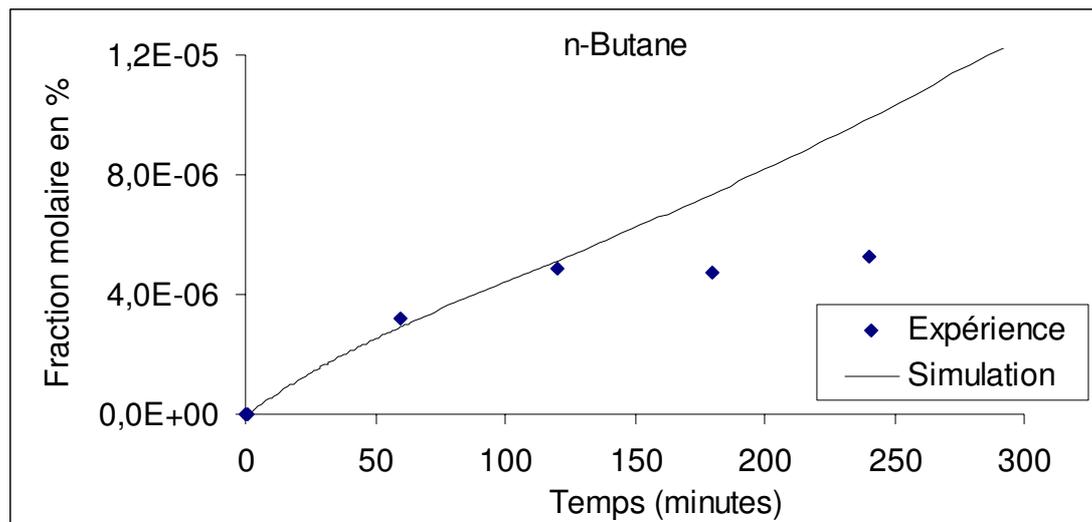


Figure 3-19

Figures 3-6 à 3-19 : Comparaison de l'évolution des fractions molaires (en %), expérimentales et simulées, des produits de pyrolyse du n-octane,  $T=450^{\circ}\text{C}$ ,  $x_{\text{C}_8\text{H}_{18}}=6,65 \cdot 10^{-2} \%$

On constate un très bon accord pour les fractions molaires d'**octane** (et donc de la conversion du réactif) d'**éthylène**, de **propène** et d'**heptène**. L'accord est satisfaisant pour le **méthane** et le **1-butène** (inférieur à un facteur 2) ainsi que pour le **propane** et le **n-butane** formés en très faibles quantités ( $x_i < 10^{-5} \%$ ). L'allure et l'ordre de grandeur sont corrects pour le **pentène**, l'**hexène** et l'**éthane**. Par contre, le modèle ne rend pas bien compte des autres produits formés **en traces** (alcane en  $\text{C}_5$ ,  $\text{C}_6$  et  $\text{C}_7$ ) qui sont sous-estimés par le modèle par un facteur supérieur à 10 ou 100. Les résultats à  $400^{\circ}\text{C}$  sont présentés Annexe 3-2.

Globalement, on peut conclure que le mécanisme rend bien compte de la conversion, des produits principaux et de la plupart des produits mineurs ; de plus, les produits formés en traces sont modélisés de façon semi-quantitative, sauf pour les trois alcanes en  $\text{C}_5^+$ . Cet accord sur la majorité des produits (11 produits /14) valide donc le mécanisme proposé, au moins dans nos conditions d'étude.

A partir de ce mécanisme validé, nous allons entreprendre une **analyse cinétique** afin de mieux comprendre cette réaction. Par simulation, nous pouvons obtenir les quantités de tous les produits moléculaires et radicalaires formés, pour différentes conditions opératoires ; l'analyse de ces résultats apporte des informations sur la réaction et les hypothèses cinétiques faites. Par ailleurs, **l'analyse de vitesses** (de

chaque processus élémentaire) nous permettra de mettre en évidence les chemins réactionnels principaux.

### **3-5-3- Analyse cinétique dans nos conditions de très basse pression**

Dans nos conditions standard, 450°C et très basse pression (0,8 Torr de réactif), les résultats de simulation sont présentés dans le tableau 3-1. La conversion est voisine de 10 % et les produits de la réaction, en accord avec les résultats expérimentaux, ont déjà été discutés au paragraphe précédent.

Alcanes	Fraction molaire	Alcènes	Fraction molaire	Radicaux	Fraction molaire
<b>CH<sub>4</sub></b>	4,84E-3	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	1,00E-2	$\mu_1=R24C8H17$	4,76E-13
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	1,63E-3	<b>C<sub>3</sub>H<sub>6</sub></b>	4,10E-3	$\mu_2=R25C8H17$	2,50E-12
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,30E-5	<b>C<sub>4</sub>H<sub>8</sub></b>	1,98E-3	$\mu_3=R26C8H17$	2,56E-12
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	9,59E-6	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2,65E-4	$\mu_4=R27C8H17$	1,33E-12
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	4,18E-6	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	1,56E-4	<b>R4CH3</b>	1,15E-08
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	3,03E-7	C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	3,20E-4	<b>R11C2H5</b>	7,82E-09
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1,00E-7			R19C3H7	6,00E-11
				R20C4H9	5,41E-12
<b>C<sub>8</sub>H<sub>18</sub></b>	5,99E-2			R29C5H11	6,17E-11
				R31C6H13	5,58E-12
				R33C7H15	6,93E-13
H <sub>2</sub>	1,16E-4			R1H	3,58E-11
				R10C2H3V	3,83E-10

Tableau 3-1: Fraction molaire, en %, des produits formés lors de pyrolyse de l'octane dilué avec de l'argon, à 450°C,  $x_{C_8H_{18}}$  initiale =  $6,65 \cdot 10^{-2}\%$ , 1200 Torr, 4 heures correspondant à une conversion  $X=9,9\%$

On notera que la fraction molaire d'hydrogène (produit non dosé) est de  $10^{-4}\%$  à comparer à celle de l'éthylène ( $1 \cdot 10^{-2}\%$ ) et du réactif initial ( $6,65 \cdot 10^{-2}\%$ ). On peut en conclure que la part de formation de l'éthylène et d'hydrogène dans la chaîne impliquant une décomposition du radical éthyle par  $\beta$ -scission d'une liaison C-H (cf. discussion du §3-2) est minime. Ces résultats ne permettent pas d'estimer la longueur des chaînes de la réaction, dans la mesure où les produits de terminaison ne sont pas spécifiques. En effet, alcanes ou alcènes (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) sont également formés dans les chaînes de propagation. Ce paramètre pourra être obtenu par une analyse de vitesses.

Pour les radicaux, la simulation donne l'importance relative suivante : les radicaux méthyles et éthyles sont prépondérants, en particulier par rapport aux radicaux  $\mu$  :



Ceci justifie le choix des terminaisons en  $\beta\beta$  entre les trois espèces les plus importantes.

Nous observons bien, comme attendu (cf. discussion §3.4):

$$\mu_1 < \mu_2 \sim \mu_3 \sim \mu_4$$

Le rapport  $[\mu]/[\beta]$  est  $\ll 1$  ce qui correspond au cas limite  $\beta\beta$ , malgré la relativement « basse température ».

Dans nos conditions de basse température, à 200°C et très basse pression ( $\sim 1$  Torr de réactif), les résultats de simulation indiquent une conversion quasi nulle (les produits sont  $10^{13}$  ou  $10^{11}$  fois plus faibles que le réactif, pour 4 h et un temps de réaction de 1 an) comme attendu et en accord avec nos résultats expérimentaux : pas de réaction observable. Seuls des temps géologiques permettraient d'observer la réaction de l'octane pur à cette température. Par contre nous observerons une réaction en présence d'un inducteur (cf chapitre 6).

Une analyse de vitesse est présentée figures 3-20 et 3-21; elle permet de dégager les chemins réactionnels de **formation** ou **consommation** de chacune des espèces, pour le point de fonctionnement standard (450°C – 4 h – 1 Torr).

A partir des flux nets d'**apparition** des espèces (figure 3-20), on peut faire les remarques suivantes :

- Les 4 radicaux  $\mu_i$  viennent du réactif par des réactions de métathèse, excepté  $\mu_4$  qui provient également de  $\mu_1$  par isomérisation, pour 38%.

- L'**éthane** vient à 98,6% de  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  (par métathèse avec le réactif) bien qu'il soit également formé par terminaison ( $\text{CH}_3\cdot$  est le radical prépondérant dans ces conditions) ce qui veut dire que la réaction est en chaîne longue, comme prévu.

- L'**heptane** est observé dans les produits mineurs de la réaction mais sa formation n'était pas expliquée par les chaînes envisagées (cf § 3-2 et 3-4). Sa formation est issue des radicaux  $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot$  qui proviennent de l'amorçage (réaction 4) suivi des isomérisations (réactions 20, 21) mais également des additions secondaires de  $\text{CH}_3\cdot$  sur  $\text{C}_6\text{H}_{12}$  (réaction 144) et de  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$  sur  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  (réaction 135) suivi de la métathèse (67). Le diagramme indique que le radical 3- $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot$  est formé à 54,4% à partir de  $\text{CH}_3\cdot$  (par addition).  $\text{C}_7\text{H}_{16}$  est formé à partir des 3 radicaux  $\text{C}_7\text{H}_{15}\cdot$  par 3 voies d'importance équivalente.



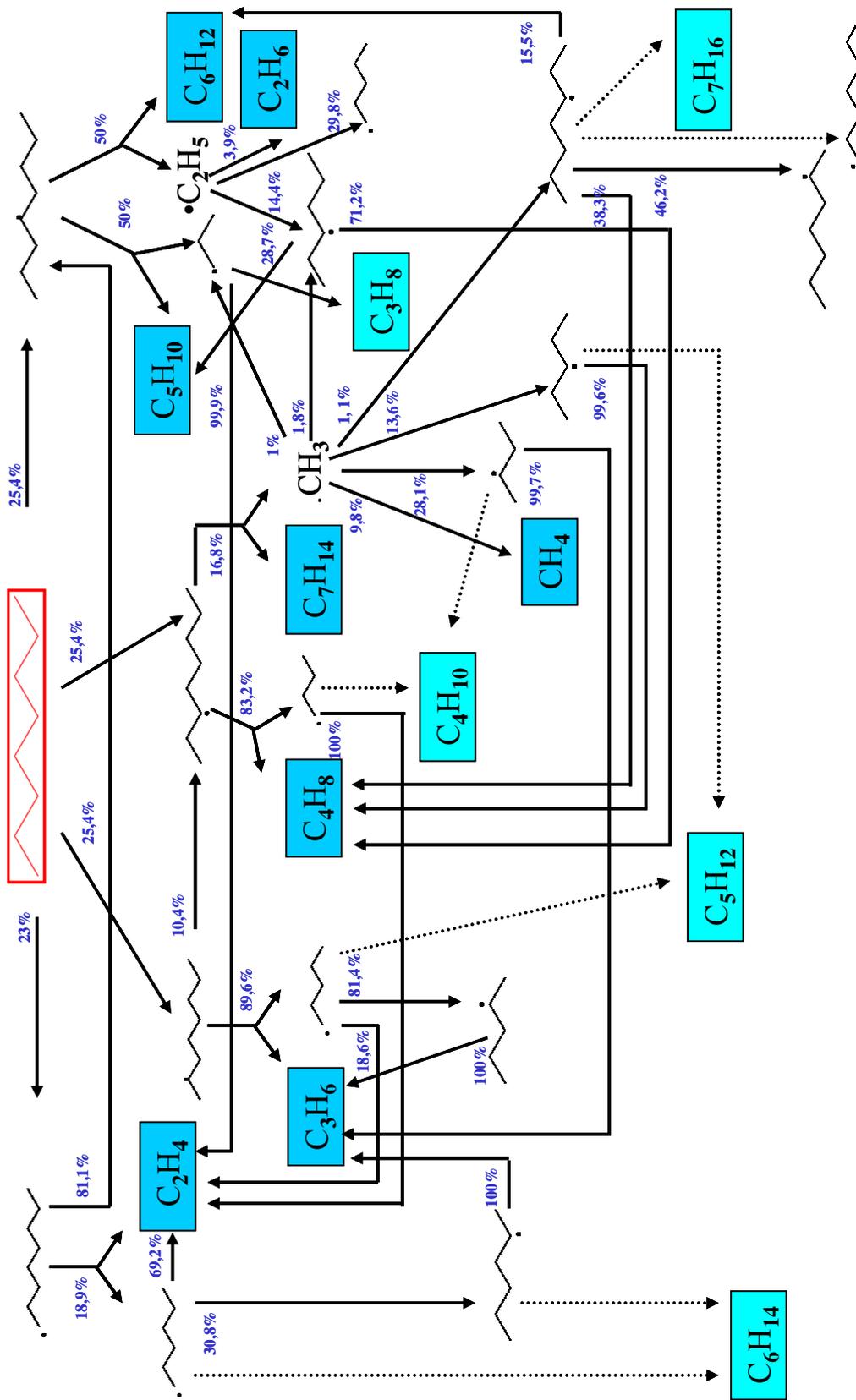


Fig 3-21- Schéma réactionnel de la pyrolyse du n-octane (T=450°C – 4heures) . Flux nets de consommation des espèces.

On notera que  $C_2H_4$  est formé par de multiples sources (différentes chaînes) et non par décomposition de  $C_2H_5$ . Le schéma est complexe, en raison des 6 chaînes de propagation du mécanisme primaire qui conduisent toutes à  $CH_4$  ou  $C_2H_6$  ainsi que pour quatre d'entre elles à  $C_2H_4$ . Ces chaînes sont imbriquées car elles partagent toutes le processus de métathèse avec  $CH_3$ , ou  $C_2H_5$ .

Les flux nets de **consommation** des espèces sont présentés figure 3-21.

On notera que l'octane est consommé par métathèse pour produire les 4 radicaux  $\mu$  en proportions voisines ( $\mu_1$  étant légèrement inférieur aux 3 radicaux secondaires). On vérifie que ces radicaux sont consommés très majoritairement par décomposition ( $\beta$ -scission C/C) ou par isomérisation ;  $\mu_1$  est consommé majoritairement par isomérisation pour donner  $\mu_4$ , et celui ci est consommé par deux voies équivalentes de décomposition donnant  $C_3H_7$ , et  $C_5H_{10}$  ainsi que  $C_2H_5$ , et  $C_6H_{12}$ .

Par ailleurs, les métathèses sont défavorisées, même pour  $CH_3$ , et  $C_2H_5$ , radicaux prépondérants qui ne sont convertis en méthane ou éthane que pour 10% ou 4%, l'essentiel étant donc en additions (ou terminaisons).

La **longueur de chaînes** peut être estimée en faisant le rapport de la vitesse globale de consommation de l'octane dans les chaînes de propagation (soit  $\approx$  vitesse des métathèses de  $CH_3$ , et  $C_2H_5$ , + vitesse d'addition de ces mêmes radicaux) sur la vitesse d'amorçage (réactions 1 à 4). On obtient ainsi une longueur de chaînes de **118**.

### Effet de la température

Par simulation, nous pouvons estimer l'énergie d'activation **apparente** de la pyrolyse de l'octane. En admettant une loi de vitesse d'ordre 1 compatible avec les figures 3-22 et 3-23, on peut tracer un diagramme d'Arrhenius (cf figure 3-24). On en déduit ainsi une énergie d'activation globale de  $\sim 52$  kcal/mol sur le domaine  $350^\circ C - 500^\circ C$ . Cette valeur est en accord avec un contrôle de cette réaction en chaînes longues par les métathèses avec  $CH_3$ , et  $C_2H_5$ , ce qui conduit à une énergie d'activation :

$$E_{\text{globale}} \approx \frac{1}{2} E_{\text{amorçage}} + E_{\text{métathèses}}$$

$$\approx (84/2) + 10 = 52 \text{ kcal/mol}$$

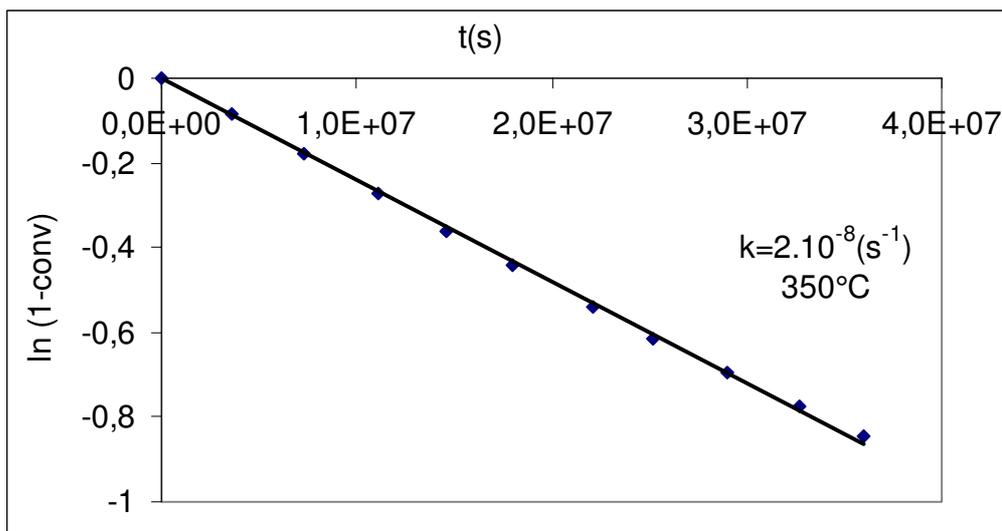


Figure 3-22- Courbe  $\ln(1-\text{conv})$  en fonction du temps, pour une température de  $350^\circ\text{C}$

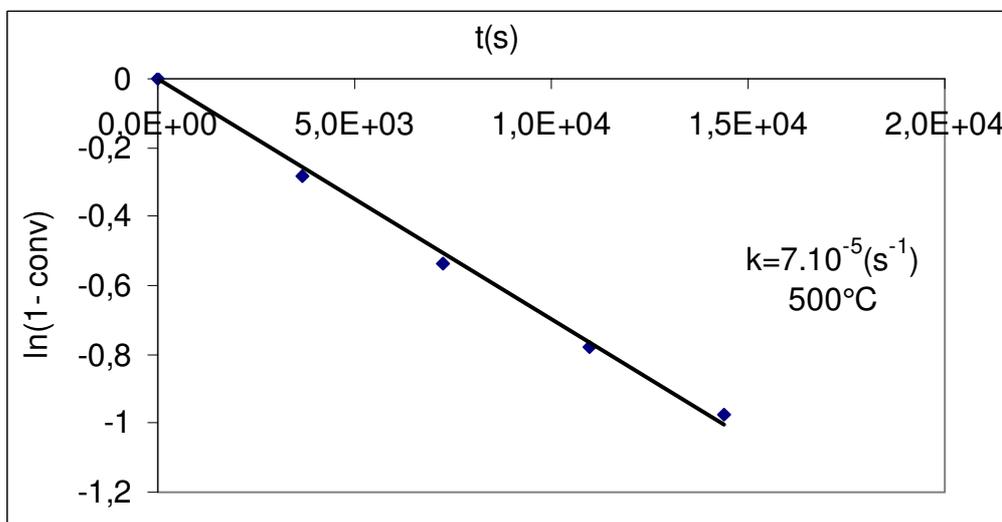


Figure 3-23- Courbe  $\ln(1-\text{conv})$  en fonction du temps, pour une température de  $500^\circ\text{C}$

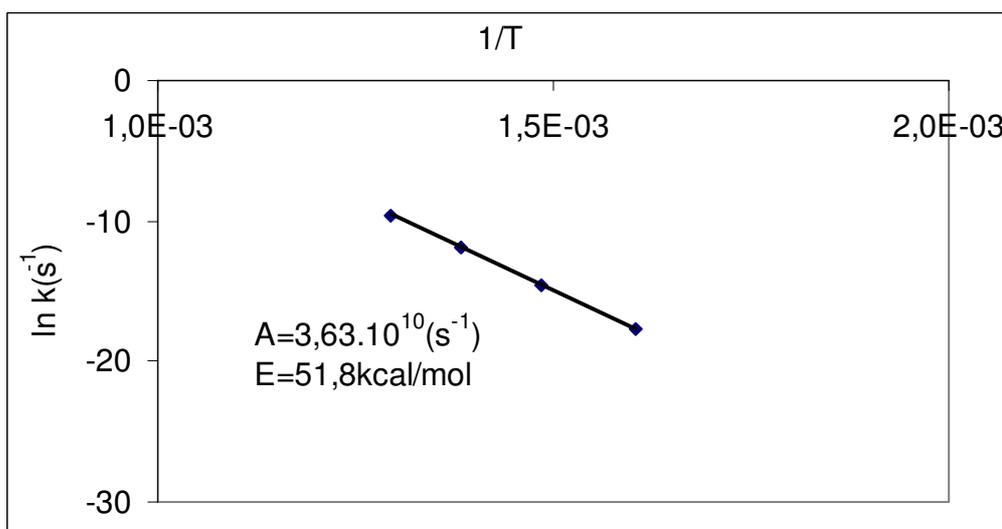


Figure 3-24- Courbe  $\ln k$  en fonction de  $1/T$ , obtenue par simulation, pour un domaine de température de  $350^\circ\text{C}$  à  $500^\circ\text{C}$

## Conclusion

Nous avons étudié **la pyrolyse de l'octane** en réacteur fermé à basse pression (environ 1 Torr de réactif) et 450°C. Pour 4 h et environ 10% de conversion, les trois produits principaux de pyrolyse observés dans ces conditions sont, par ordre d'importance, l'**éthylène**, le **propène** et le **méthane**, suivis des autres alcènes et de l'éthane, alors que les autres alcanes sont en quantité très inférieures. La chimie de pyrolyse de l'octane observée dans ces conditions de basse pression ne correspond pas à celle généralement observée, entre autres, dans les conditions " HP-BT ".

Ces résultats particuliers sont dus à la très faible pression de réactif qui défavorise les réactions bimoléculaires (métathèses) au profit des réactions unimoléculaires (décompositions). Pour un radical formé, il y a donc compétition entre la réaction de métathèse avec le réactif et une nouvelle décomposition et, dans nos conditions de basse pression, la décomposition est toujours prépondérante par rapport à la métathèse, tant qu'une  $\beta$ -scission par rupture d'une liaison C-C est possible.

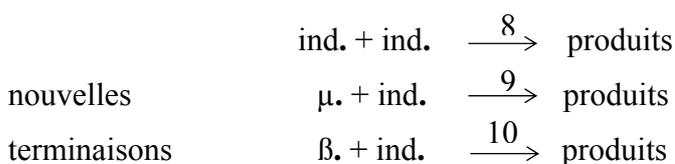
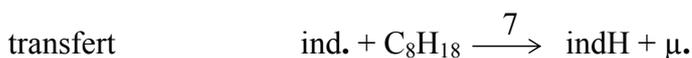
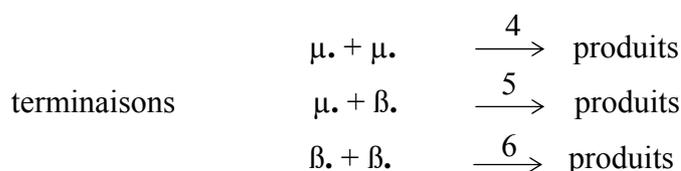
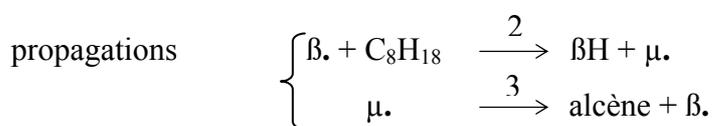
Une modélisation de la pyrolyse de l'octane par un mécanisme radicalaire détaillé rend compte de nos résultats et confirme cette analyse cinétique.

## **CHAPITRE 4**

### **CHOIX D'UN INDUCTEUR**

**4-1- MODE D'ACTION D'UN INDUCTEUR**

De façon à visualiser, numériquement, le mode d'action d'un inducteur, nous avons considéré le mécanisme formel suivant, de pyrolyse du n-octane en présence d'un inducteur :



Dans ce mécanisme formel :

- les radicaux  $\beta.$  sont des radicaux de taille inférieure à  $C_8$  qui réagissent, essentiellement, selon la métathèse (2) pour conduire à l'alcane  $\beta H$  et au radical  $\mu.$  ( $C_8H_{17}.$ )

- les radicaux  $\mu.$  se décomposent par  $\beta$ -scission, selon le processus (3) en donnant naissance à un alcène et aux radicaux  $\beta.$ , d'où la propagation formelle (2) + (3).

- les terminaisons (4) à (6) font intervenir les deux types de radicaux  $\beta.$  et  $\mu.$

L'amorçage, par (1'), conduit à la formation de 2 radicaux notés ind., qui réagissent avec l'octane, selon le transfert (7) pour donner naissance aux radicaux  $\mu$ ., porteurs de la chaîne de propagation de l'octane. Les nouveaux radicaux ind. peuvent aussi donner lieu à de nouvelles terminaisons (8) à (10).

Les paramètres cinétiques adoptés pour les simulations suivantes figurent dans le tableau (4-1) :

Processus	A (cm <sup>3</sup> , mol, s)	E (kcal.mol <sup>-1</sup> )
1	$2 \times 10^{17}$	85,7
2 et 7	$4 \times 10^{11}$	11,2
3	$2 \times 10^{13}$	28,7
(4) à (6) et (8) à (10)	$1,6 \times 10^{12}$	0

*Tableau 4-1-Paramètres cinétiques adoptés pour les simulations*

Pour la constante de vitesse  $k_1$  de l'amorçage inducteur, on adoptera les différentes valeurs définies par le rapport EF ; l'**efficacité relative EF** de l'inducteur : **EF =  $k_1/k_1$** .

Dans les simulations ci-après, on fera varier les paramètres suivants :

- pourcentage de l'inducteur par rapport à l'octane : 1%, 5%, 10%
- efficacité relative EF : 10, 100 et 1000
- température : 450°C et 250°C

#### **4-1-1- Conversion en octane**

A 450°C, les figures 4-1, 4-2 et 4-3 montrent la conversion en octane (notée X), ainsi qu'en inducteur, en fonction du temps pour, respectivement :

EF = 10      figure 4-1

EF = 1000    figures 4-2 et 4-3 (zoom aux temps faibles)

et ceci pour les 3 pourcentages en inducteur (et la référence octane pur).

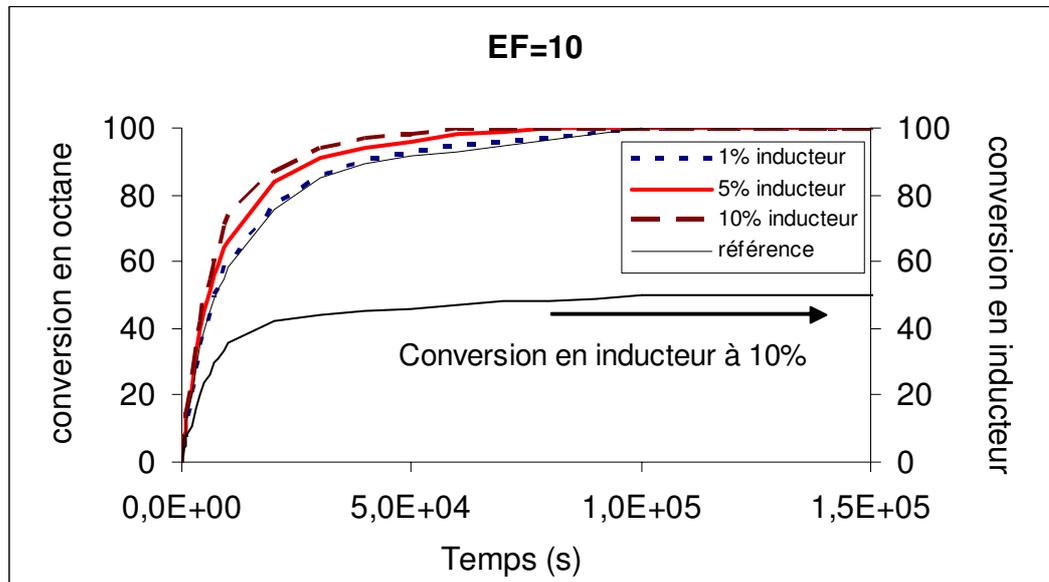


Figure 4-1- Conversion en octane en fonction du temps et du pourcentage d'inducteur et conversion en inducteur.  $T = 450^{\circ}\text{C}$  et  $EF = 10$ .

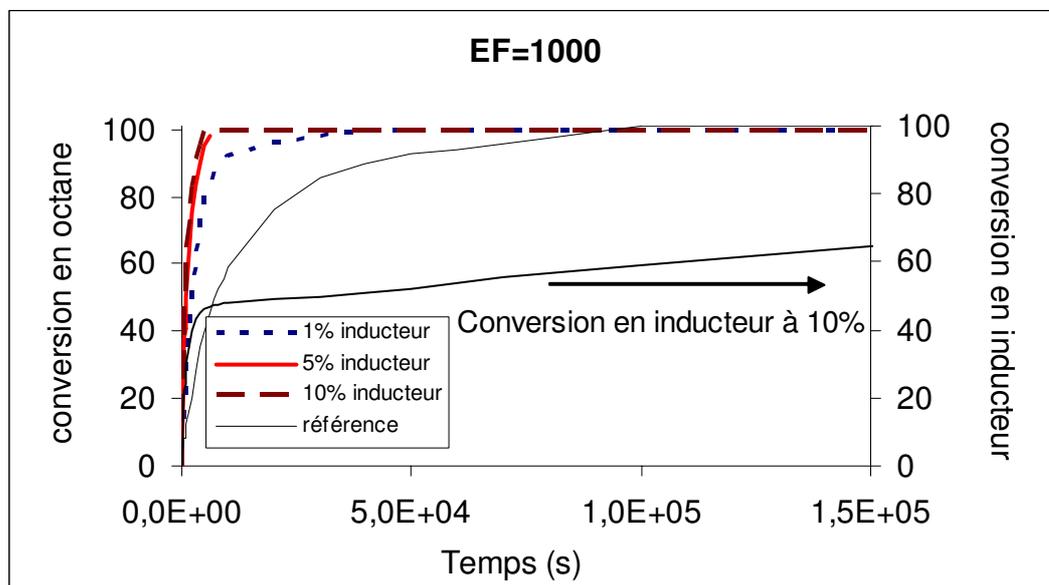


Figure 4-2- Conversion en octane en fonction du temps et du pourcentage d'inducteur et conversion en inducteur.  $T = 450^{\circ}\text{C}$  et  $EF = 1000$ .

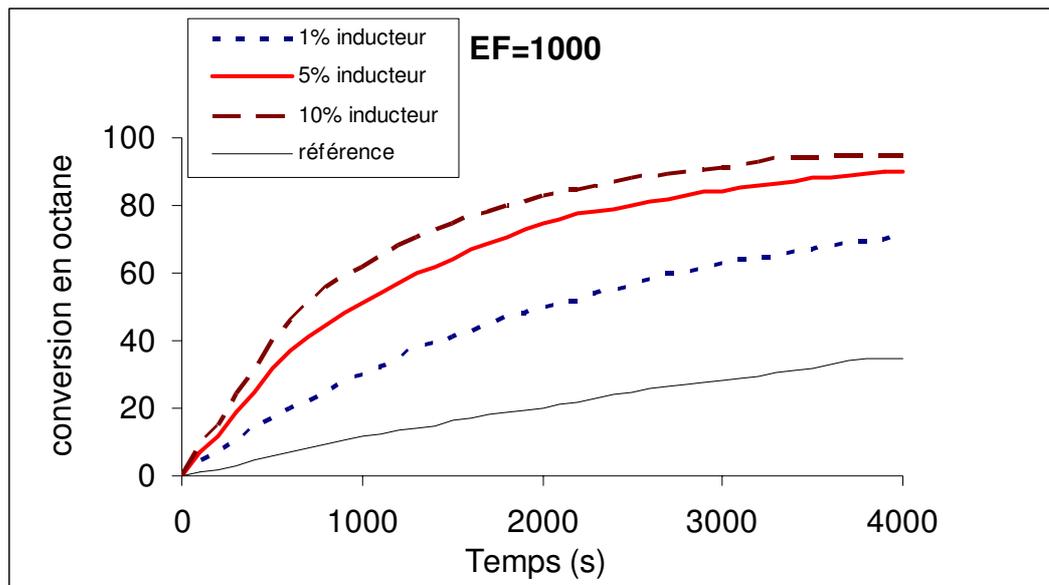


Figure 4-3- Conversion en octane en fonction du temps (temps faibles) et du pourcentage d'inducteur, à  $T = 450^{\circ}\text{C}$  et  $EF = 1000$

La figure 4-4 représente la conversion en octane, pour  $t = 1000\text{s}$  et  $EF = 1000$ , en fonction du % en inducteur.

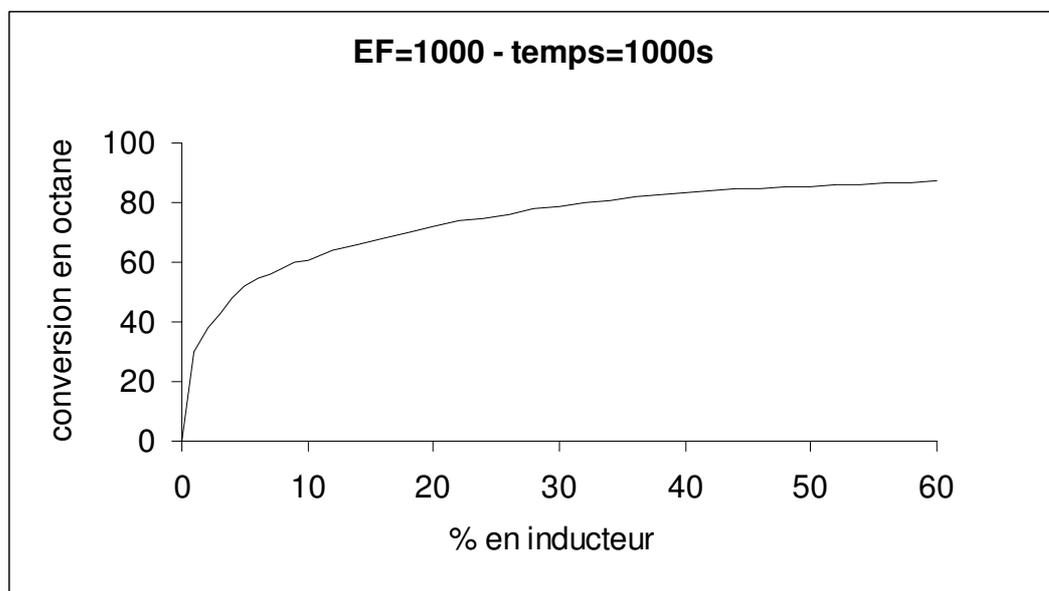


Figure 4-4- Conversion en octane, pour  $t = 1000\text{s}$  et  $EF = 1000$ , en fonction du pourcentage d'inducteur, à  $450^{\circ}\text{C}$ .

L'examen de ces graphes conduit aux conclusions suivantes :

- Pour un EF donné, la conversion X en octane est d'autant plus forte que le % d'inducteur est plus grand (pour un temps donné).

- On obtient la conversion totale en octane alors que celle en inducteur n'est que de 50% environ et ceci aussi bien pour EF = 10 que pour EF = 1000. Dans ce dernier cas, l'inducteur évolue ensuite seul vers l'épuisement total alors que l'octane a disparu depuis longtemps.

- Enfin l'effet accélérateur est d'autant plus marqué que EF est grand.

Les figures 4-5 et 4-6 (zoom de la figure 4-5 aux temps faibles) confirment cette dernière observation. Elles représentent X en fonction du temps pour 10% d'inducteur, et pour EF = 10, 100 et 1000.

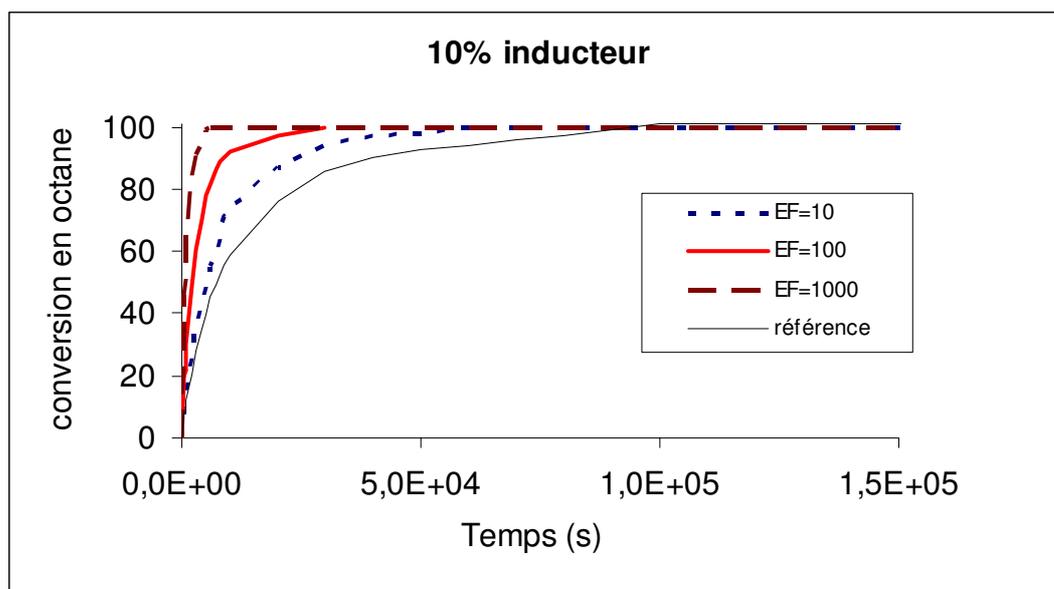


Figure 4-5- Conversion en octane en fonction du temps pour 10% d'inducteur, à  $T=450^{\circ}\text{C}$  et EF = 10, 100, 1000

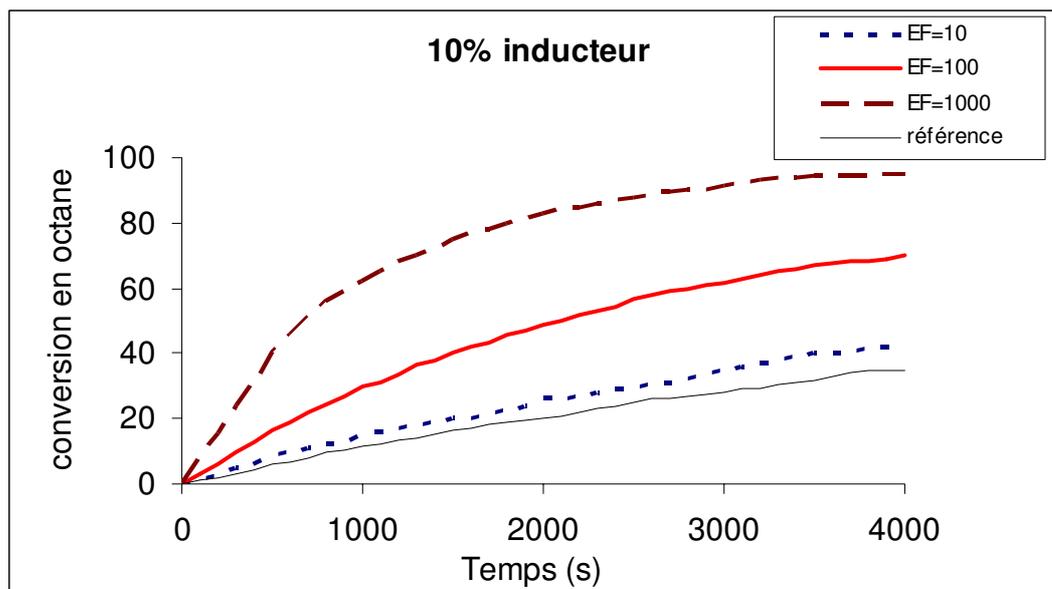


Figure 4-6- Conversion en octane en fonction du temps (temps faibles), pour 10% d'inducteur, à  $T = 450^{\circ}\text{C}$  et  $EF = 10, 100, 1000$

Observons maintenant les effets de l'inducteur à  $250^{\circ}\text{C}$ . La figure 4-7 correspond à :  $X = f(t)$ , à  $250^{\circ}\text{C}$ , pour 10% d'inducteur (et la référence octane pur) et  $EF = 1000$ . La comparaison avec la courbe correspondante ( $EF = 1000$ ) de la figure 4-5 montre que l'effet accélérateur est nettement plus marqué à  $250^{\circ}\text{C}$  qu'à  $450^{\circ}\text{C}$ , à  $EF$  et % égaux.

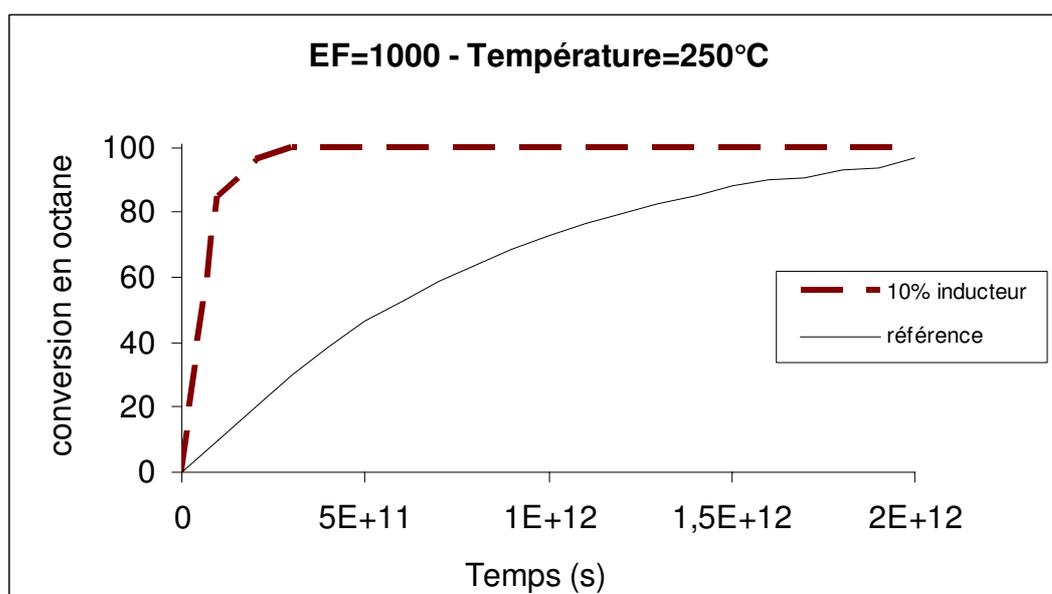


Figure 4-7- Conversion en octane en fonction du temps, pour 10% d'inducteur, à  $T=250^{\circ}\text{C}$  et  $EF = 1000$

Une quantification sommaire de cet effet peut être faite en considérant le rapport des pentes à l'origine en présence et en absence d'inducteur :

à 450°C : rapport  $\approx 6$       à 250°C : rapport  $\approx 15$

L'utilisation d'inducteur est ainsi d'autant plus intéressante que l'on travaille à plus basse température, ceci à efficacité relative EF égale. Remarquons également que, pour un inducteur donné, l'efficacité relative **réelle**  $k_1'/k_1$  augmente quand la température baisse car  $E_1'$  est, en réalité, inférieure à  $E_1$  (c'est tout l'intérêt d'un inducteur). Donc une EF = 1000 à 450°C prendra des valeurs bien supérieures par abaissement de la température, ce qui va dans le sens de l'intérêt des inducteurs à basse température.

#### **4-1-2- Longueur de chaîne**

L'évolution de la longueur de chaîne ( $\lambda = r_2 / r_1$ ), à 450°C, en fonction du temps est représentée sur les figures 4-8 et 4-9, respectivement pour EF = 10 et EF = 1000 et sur la figure 4-10 pour 10% d'inducteur.

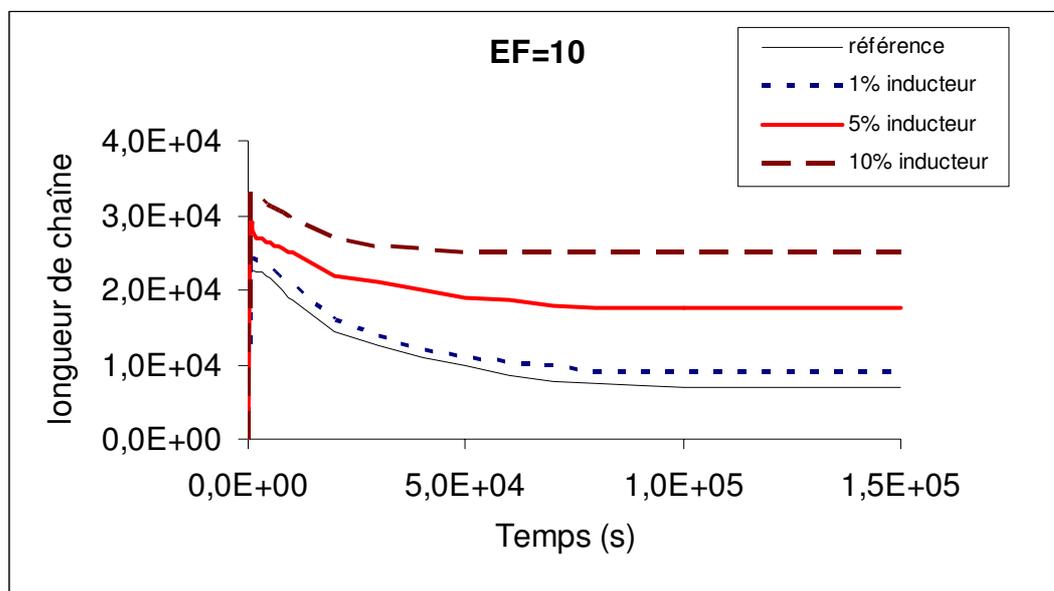


Figure 4-8- Longueur de chaîne en fonction du temps et du pourcentage d'inducteur, à  $T=450^{\circ}\text{C}$  et  $EF = 10$

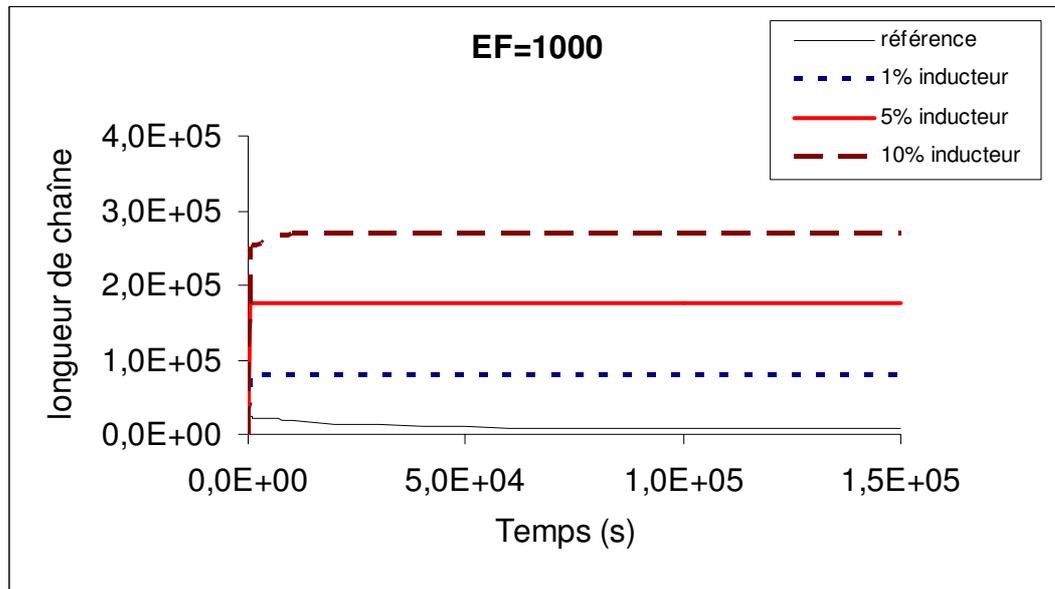


Figure 4-9- Longueur de chaîne en fonction du temps et du pourcentage d'inducteur, à  $T=450^{\circ}\text{C}$  et  $EF = 1000$

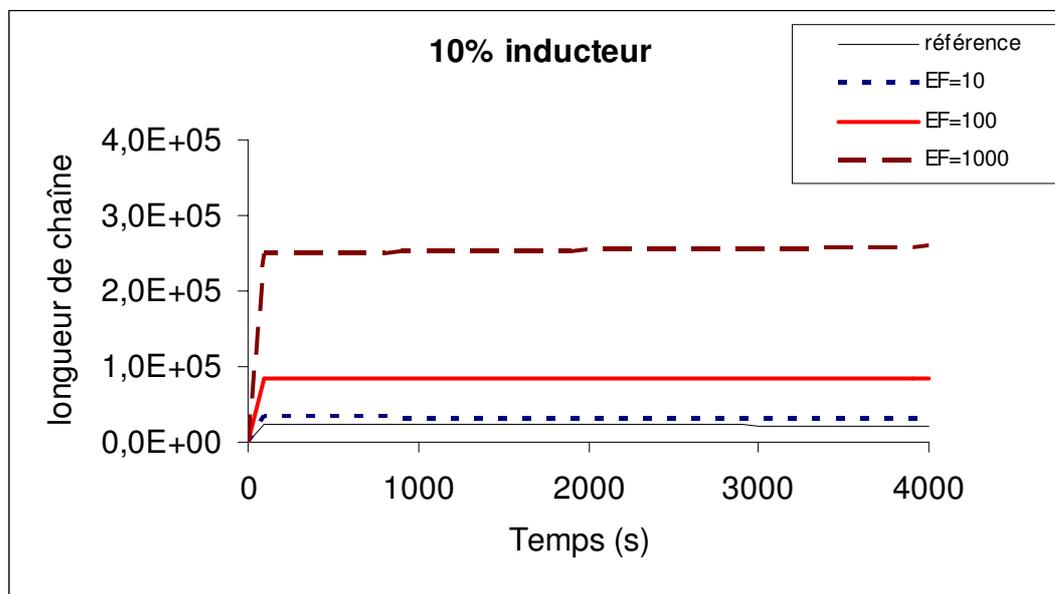


Figure 4-10- Longueur de chaîne en fonction du temps (temps faibles), pour 10% d'inducteur, à  $T = 450^{\circ}\text{C}$  et  $EF = 10, 100, 1000$

L'influence accélératrice de l'inducteur est illustrée par les valeurs de  $\lambda$ . On y retrouve les observations faites à propos de la conversion en octane : l'effet de l'inducteur est d'autant plus marqué que son pourcentage est élevé et que son efficacité est grande. On notera la remarquable constance de  $\lambda$  en fonction du temps (figures 4-9 et 4-10) sauf pour les temps les plus courts (figure 4-8).

La conclusion générale de cette approche formelle de l'action d'un inducteur est ainsi que celle-ci est d'autant plus forte que :

- la température est plus basse
- le pourcentage d'inducteur est plus grand
- l'efficacité relative (lors de l'amorçage) de l'inducteur est plus élevée.

#### **4-2- CRITERES DE CHOIX D'UN INDUCTEUR**

Comme il a été dit précédemment, nous souhaitons pouvoir étudier l'action d'inducteurs sur la pyrolyse d'un alcane (n-octane), à la fois en montage statique à basse pression (autour de la pression atmosphérique) et en milieu confiné (réacteurs en or) à haute pression (quelques centaines de bar). Cette contrainte excluait, de fait, les inducteurs gazeux à la température ordinaire (comme le "classique" azométhane  $\text{CH}_3\text{-N=N-CH}_3$ ) qui n'auraient pu être chargés dans les réacteurs en or.

Les conditions que devaient remplir les inducteurs étaient donc les suivantes :

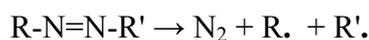
- être liquides ou solides aux pression et température ordinaires
- être gazeux aux températures de pyrolyse
- ne pas se décomposer notablement en dessous de 150°C

Ces critères ont orienté notre recherche vers deux familles bien connues d'inducteurs :

- les composés azo
- les peroxydes ou hydroperoxydes

#### **4-3- FAMILLE DES COMPOSES AZO**

Ces composés, de formule générale :  $\text{R-N=N-R'}$  présentent l'intérêt de se décomposer, en une ou deux étapes élémentaires, en donnant du diazote et des radicaux libres [Ács 1980, Blackham 1962, Kiraly 1999, Péter 1984, Perona 1973, Sandhu 1968, Szirovicza 1975, Vrabel 1997] :



Cette étape est plus facile que l'amorçage classique dans la pyrolyse d'un alcane et induit donc cette dernière à partir des radicaux R. et R'. Elle est également très "propre" sur le plan chimique puisqu'elle n'introduit pas d'hétéro-atomes dans le mécanisme de la réaction induite, l'azote se retrouvant essentiellement sous forme N<sub>2</sub>. Nous avons envisagé et testé (lorsque c'était possible) les composés azo suivants.

#### 4-3-1- Azoéthane

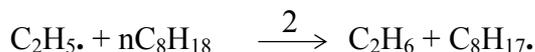
C'est le premier des composés azo liquides dans les conditions ordinaires de pression et température (T<sub>ébullition</sub> = 58°C) :



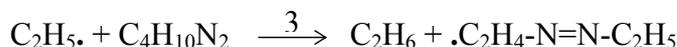
Il s'agit, a priori, de l'inducteur "idéal". Sa décomposition conduit, en effet, à la formation de deux radicaux C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. qui peuvent réagir selon les processus élémentaires suivants (les terminaisons mises à part) :



- métathèses : sur l'octane



ou sur l'azoéthane

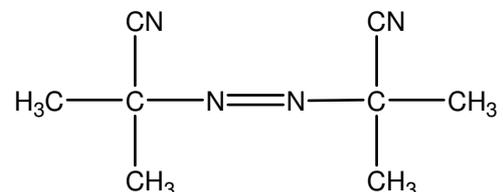


A basse température, les deux métathèses sont très fortement favorisées car leurs énergies d'activation sont inférieures à celle de la β-scission. Le processus de transfert (2) conduit à la formation des 4 radicaux isomères C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>·, porteurs de chaîne dans la pyrolyse du n-octane. Le processus (3), parasite, est en compétition avec (2) et diminue l'efficacité du transfert. Les vitesses relatives r<sub>2</sub> et r<sub>3</sub> dépendent, quasi-exclusivement du rapport des concentrations initiales d'octane et d'azoéthane.

Malheureusement ce composé azo n'est pas disponible commercialement. Etant donné son grand intérêt potentiel, nous avons tenté de le synthétiser selon la méthode proposée par R. Ohme *et al.* (1968). Cette synthèse, complexe, n'a, hélas, pas conduit au final à un produit de pureté suffisante (contrôle par RMN) pour être utilisé proprement comme inducteur et nous avons dû nous résoudre à abandonner cette voie d'étude.

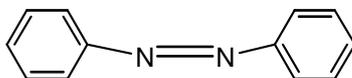
**4-3-2- AIBN et azobenzène**

L'azobis isobutyronitrile (AIBN), de formule :



est un inducteur classique, utilisé en particulier en polymérisation radicalaire.

L'azobenzène :

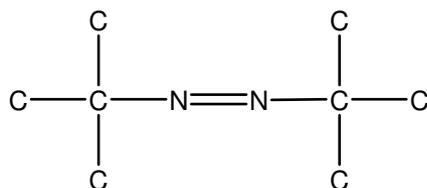


est également, a priori, un inducteur intéressant, étant donné la stabilité du radical phényle produit, qui ne peut que réagir par métathèse avec le n-octane et avec l'azobenzène et conduire au radical porteur de chaîne  $\text{C}_8\text{H}_{17}$ .

Ces deux composés azo sont des solides à la température ordinaire et ne sont donc utilisables que dissous. Leur solubilité dans l'octane s'est révélée très faible et nous avons dû, là aussi, abandonner cette voie de recherche.

**4-3-3- Azotertbutane**

L'azotertbutane, de formule :



est un composé liquide, disponible commercialement (Producteur : Aldrich). Sa pureté est de 97%, les 3% restants étant constitués de n-pentane, ce qui n'est pas gênant.

**4-3-3-1- Etude expérimentale de la pyrolyse de l'azotertbutane pur**

La pyrolyse a été menée à deux températures : 200 et 300°C, en réacteur fermé. La pression partielle du composé azo était de 0,97 Torr, dans un mélange avec l'argon, sous 1200 Torr au total.

La figure 4-11 représente l'évolution de la conversion de l'azotertbutane à 200°C, résultat de 3 séries de pyrolyses. On observe d'abord la très bonne reproductibilité de ces mesures. On voit également que la conversion est quasi-totale au bout de 4 heures de pyrolyse.

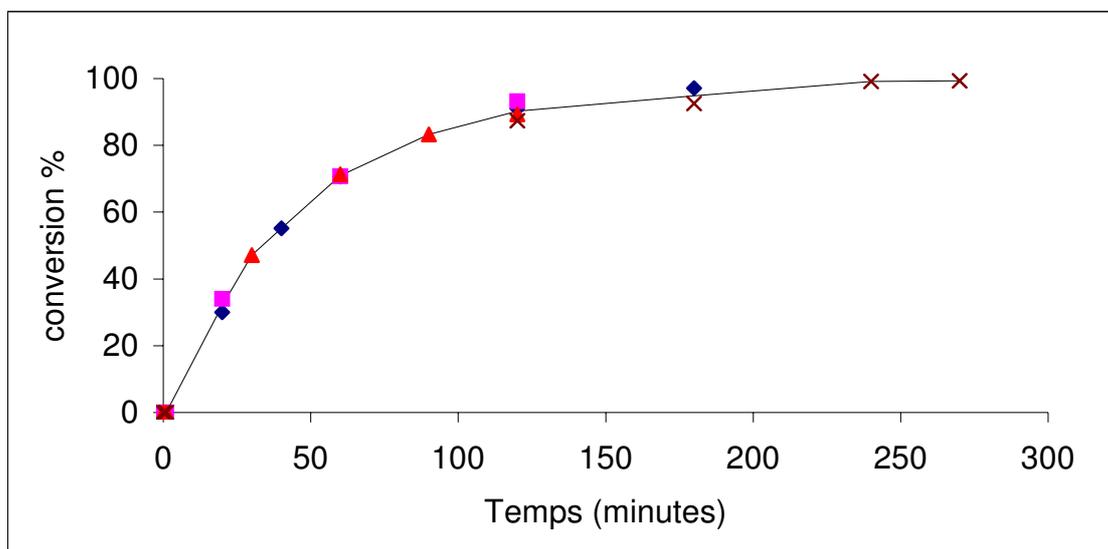
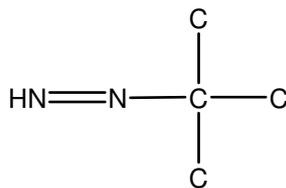


Figure 4-11- Evolution de la conversion en azotertbutane, à 200°C, pour des durées de pyrolyse comprises entre 1 et 270 minutes.

La figure 4-12 montre la formation des produits et la consommation du réactif, dans les mêmes conditions expérimentales. L'isobutène et l'isobutane sont majoritaires, suivis du tert-butyldiimide :



et de l'octane (2,2,3,3-tétraméthylbutane).

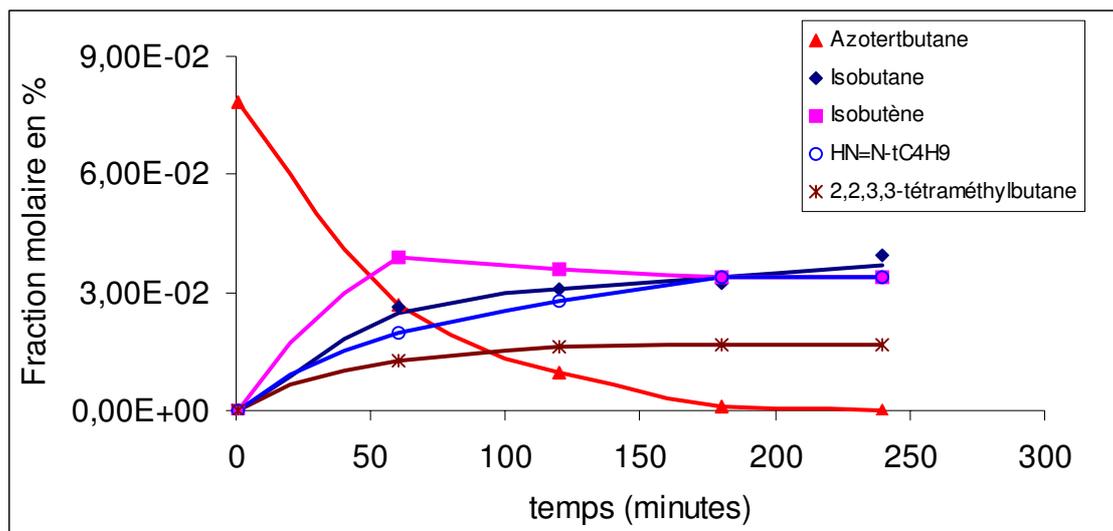


Figure 4-12- Formation des produits et consommation de l'azotertbutane à 200°C.

Le tableau de valeurs correspondant à la figure 4-12 se trouve en Annexe 4-1.

A 300°C, l'azotertbutane est pratiquement entièrement consommé après 1 minute de pyrolyse, comme le montre la figure 4-13. Les produits sont les mêmes qu'à 200°C, à l'exception du tert-butylldiimide, non dosé.

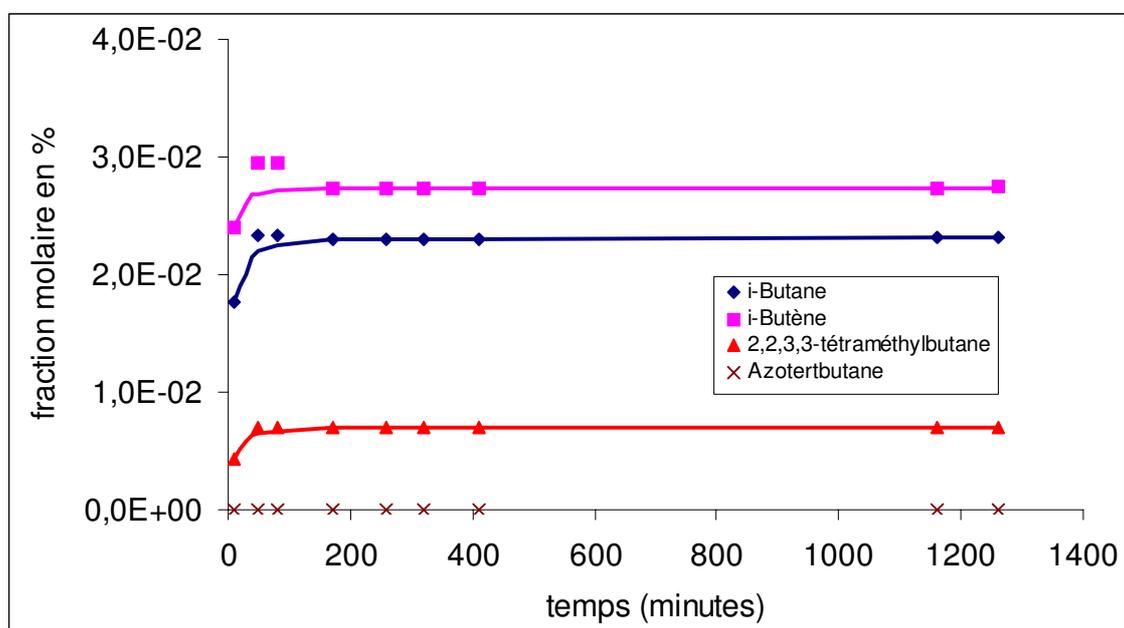


Figure 4-13- Formation des produits et consommation de l'azotertbutane à 300°C. Au départ  $x = 4,5 \times 10^{-2} \%$  pour l'azotertbutane.

Le tableau de valeurs correspondant à la figure 4-13 se trouve en Annexe 4-1.

#### 4-3-3-2- Bilans de matière

Les tableaux 4-2 et 4-3 ci-dessous donnent le bilan massique global ainsi que les bilans atomiques en carbone et hydrogène, à différents temps de réaction, respectivement à 200°C et 300°C, lors de la pyrolyse de l'azotertbutane pur.

Temps de réaction (minutes)	Bilan massique global	Bilan en carbone (%)	Bilan en hydrogène (%)
60	0,93	106	107
120	0,82	91,9	93,7
180	0,78	86,2	88,5
240	0,81	89,7	92,5

Tableau 4-2- Bilans de matière dans la pyrolyse de l'azotertbutane, à 200°C

Temps de réaction (minutes)	Bilan massique global	Bilan en carbone (%)	Bilan en hydrogène (%)
1	0,49	61,5	60,6
50	0,66	82,0	81,2
260	0,63	79,0	78,0
410	0,63	79,0	78,0
1160	0,63	79,0	78,5
1260	0,63	79,0	78,5

Tableau 4-3- Bilans de matière dans la pyrolyse de l'azotertbutane, à 300°C

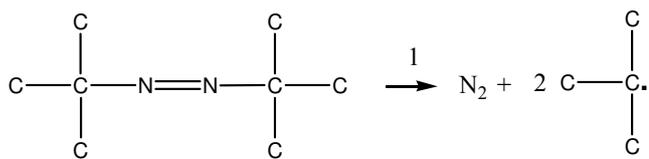
A 200°C, les bilans sont très satisfaisants, même pour  $t = 240$  minutes où la conversion est quasi-totale.

A 300°C, en revanche, l'azotertbutane est totalement décomposé dès une minute de réaction. Les bilans sont nettement moins bons, indiquant par là-même que des produits secondaires, voire tertiaires, se sont formés et qu'ils n'ont pas été dosés.

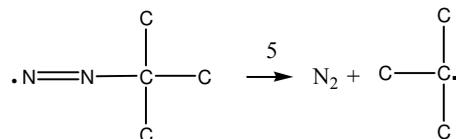
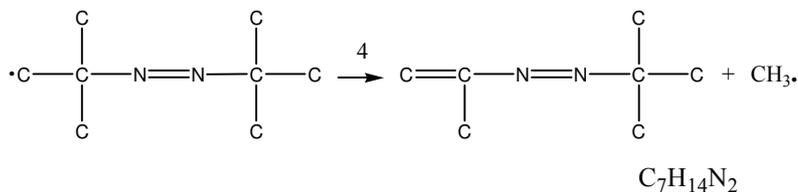
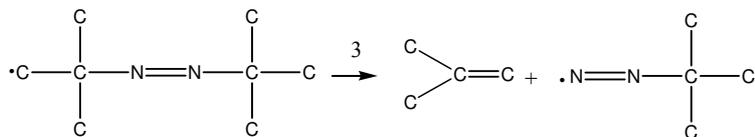
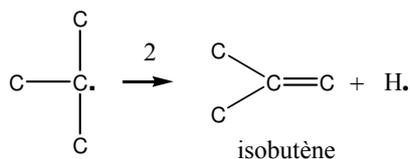
#### 4-3-3-3- Mécanisme primaire de la pyrolyse de l'azotertbutane pur

A très faible avancement, le mécanisme (primaire) de la décomposition thermique de l'azotertbutane pur est constitué des processus élémentaires radicalaires suivants.

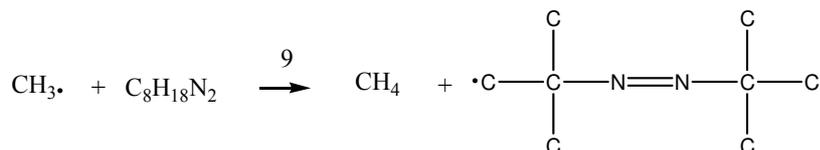
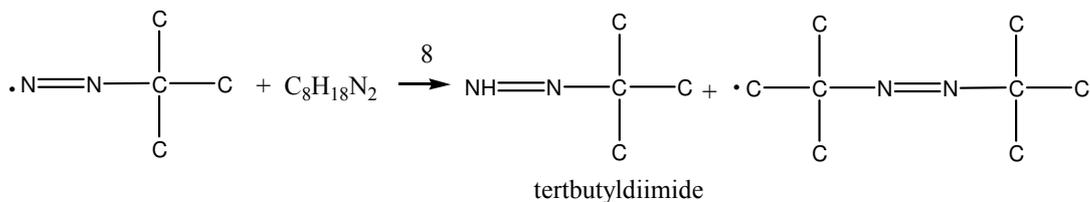
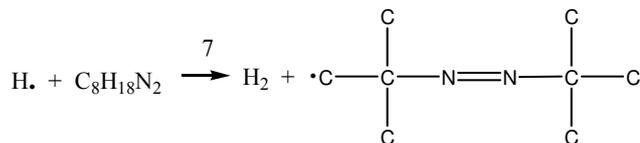
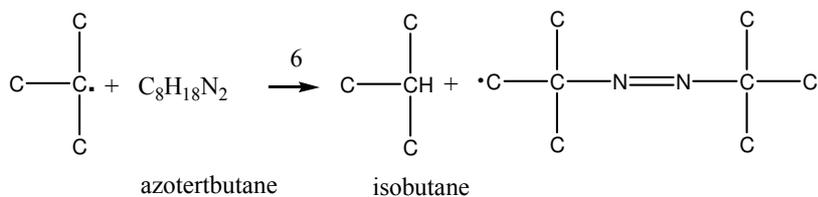
Amorçage :



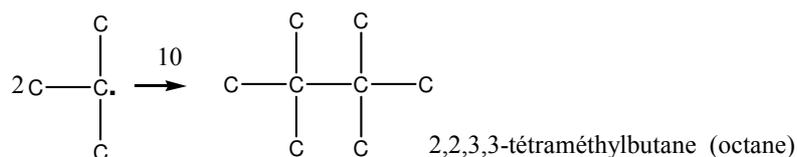
Décompositions par  $\beta$ -scission :



Métathèses :



Terminaisons (entre autres) :



Ces processus sont impliqués dans 4 chaînes de propagation :

- (3) + (8) conduisent à la stœchiométrie primaire principale :



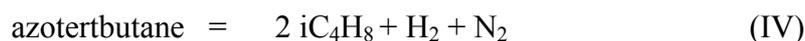
- (3) + (5) + (6) conduisent à :



- (4) + (9) donnent :



- (2) + (7) + (3) + (5) conduisent à :



Une cinquième équation stœchiométrique représente l'égalité: vitesse d'amorçage = vitesse de terminaison :



Le fait que le méthane n'ait pas été observé, expérimentalement, rend négligeable la stœchiométrie (III).

Des autres stœchiométries on tire les relations suivantes :

$$[\text{iC}_4\text{H}_8] = [\text{HN}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3] + [\text{iC}_4\text{H}_{10}] + 2 [\text{H}_2]$$

$$[\text{N}_2] = [\text{iC}_4\text{H}_{10}] + [\text{H}_2] + [\text{octane}]$$

$$[\text{azotertbutane}]_{\text{consommée}} = [\text{HN}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3] + [\text{iC}_4\text{H}_{10}] + [\text{H}_2] + [\text{octane}]$$

$\text{H}_2$  et  $\text{N}_2$  n'ayant pas été dosés, on ne peut vérifier quantitativement ces relations. On note, toutefois qu'elles prévoient, qualitativement, les inégalités :

$$[\text{iC}_4\text{H}_8] \geq [\text{HN}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3] + [\text{iC}_4\text{H}_{10}]$$

$$[\text{azotertbutane}]_{\text{consommée}} \geq [\text{HN}=\text{N}-\text{C}(\text{CH}_3)_3] + [\text{iC}_4\text{H}_{10}] + [\text{octane}]$$

Les courbes des figures 4-12 et 4-13 sont compatibles avec ces inégalités.

#### 4-3-3-4- Pyrolyse du n-octane en présence d'azotertbutane

La figure 4-14 montre l'évolution de la conversion du n-octane, à 200°C, lors de la pyrolyse d'un mélange : n-octane + 10% (molaire) d'azotertbutane. Rappelons

[cf chapitre 3] que, dans ces conditions de température, on n'observe aucune décomposition de l'alcane pur.

Les points expérimentaux de la figure 4-14 sont issus de 3 séries d'expériences ; la reproductibilité est très bonne.

On observe une forte décomposition du n-octane induite par l'azotertbutane, puisque, pour 10 heures de pyrolyse, la conversion atteint 50% et ceci malgré la basse température.

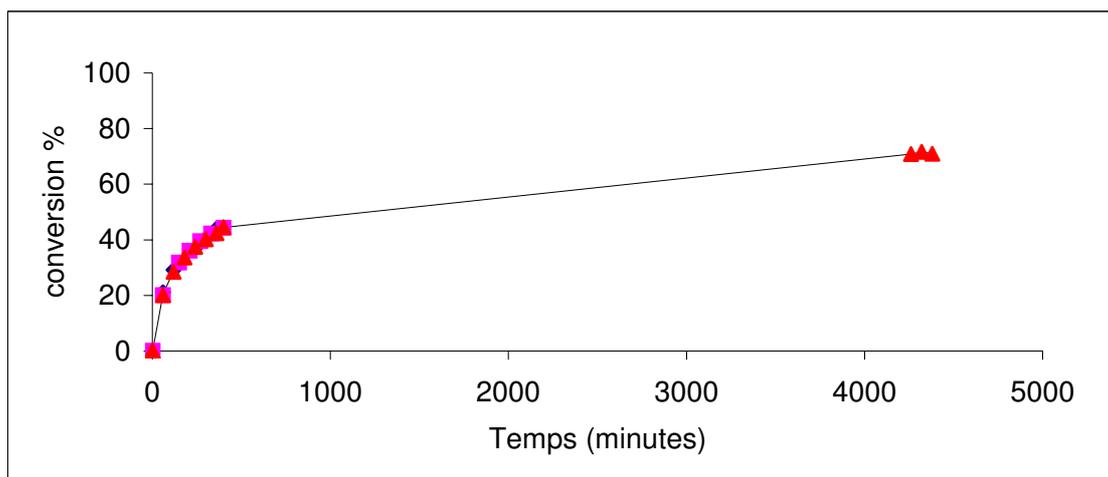
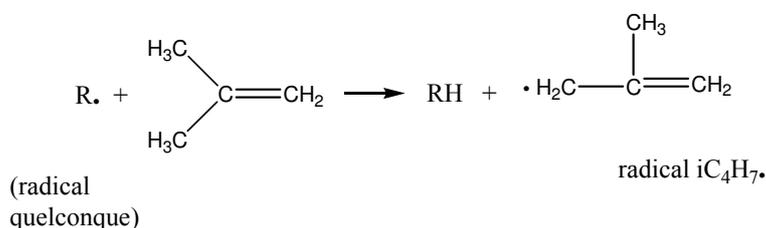


Figure 4-14- Evolution de la conversion de n-octane dans le mélange réactionnel (n-octane + azotertbutane 10%) à 200°C

L'azotertbutane se révèle donc un inducteur puissant de la pyrolyse de n-octane. Toutefois il présente un inconvénient : il donne naissance, majoritairement, à l'isobutène. Cet alcène est un **inhibiteur** bien connu des réactions radicalaires, par le mécanisme suivant [Baronnet, 1972] :



Le radical isobutényle est stabilisé par résonance. Il est donc peu réactif ; sa concentration relative (par rapport à celle des autres radicaux) est grande et il participe donc à de nouvelles terminaisons, avec lui-même ou d'autres radicaux. Ces nouvelles terminaisons conduisent à une diminution de la vitesse de réaction.

L'isobutène, inhibiteur de réactions en chaîne radicalaires lorsqu'il est ajouté au départ, devient un auto-inhibiteur lorsqu'il est produit par la réaction en question. C'est ainsi qu'on explique l'auto-inhibition très forte de la pyrolyse du néopentane  $C(CH_3)_4$  [Baronnet, 1970].

Dans le cas de l'azotertbutane,  $iC_4H_8$  est le produit majoritaire. Il tend donc à avoir un effet inhibiteur sur la pyrolyse du n-octane, alors que la décomposition, facile, de l'azotertbutane tend à accélérer la réaction. La figure 4-14 montre à l'évidence que des deux effets, l'effet accélérateur l'emporte sur l'effet inhibiteur.

Toutefois, nous avons souhaité poursuivre notre recherche d'un inducteur « vrai », qui ne ferait pas intervenir un effet inhibiteur « masqué ».

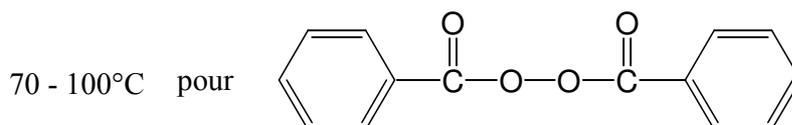
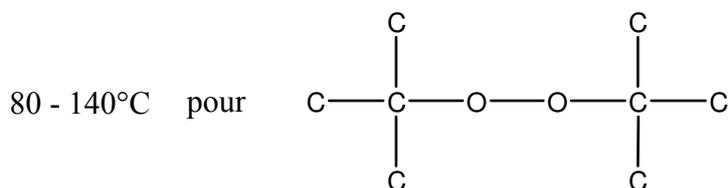
Nous nous sommes ainsi tournés vers les composés possédant une liaison O-O fragile, comme les peroxydes et les hydroperoxydes.

#### 4-4-FAMILLES DES PEROXYDES ET DES HYDROPEROXYDES

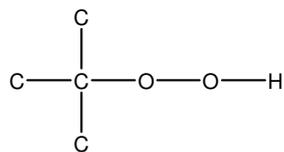
Les peroxydes :  $R-O-O-R'$  et les hydroperoxydes  $R-O-O-H$  sont des inducteurs très utilisés dans l'industrie, par exemple pour amorcer certaines réactions de polymérisation radicalaires.

L'action de ces composés est liée à la fragilité de la liaison O-O, dont l'énergie de dissociation est de l'ordre de  $36 \text{ kcal.mol}^{-1}$  seulement.

Une revue des différents **peroxydes** possibles [Dixon, 1999] montre que leur domaine de température d'utilisation se situe trop bas pour que cette famille d'inducteurs puisse nous intéresser, par exemple :



Les **hydroperoxydes**, en revanche, sont plus stables et, parmi les hydroperoxydes d'alkyle, celui qui nous est apparu, a priori, le plus simple et le plus intéressant est l'hydroperoxyde de tertio-butyle :



Dans la gamme de température 130 – 180°C, la table de Dixon indique une constante de décomposition  $k_d$  de l'ordre de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ce qui conduit à un temps de demi-vie exprimé en heures. Même en travaillant à 200°C et plus, on pouvait espérer une décomposition pas trop rapide.

Nous avons donc porté notre choix sur cet hydroperoxyde, dont la pyrolyse fait l'objet du chapitre suivant.

## **CHAPITRE 5**

### **PYROLYSE DU TERTIOBUTYLHYDROPEROXYDE PUR**

## 5-1- RESULTATS EXPERIMENTAUX

### 5-1-1- Conditions expérimentales

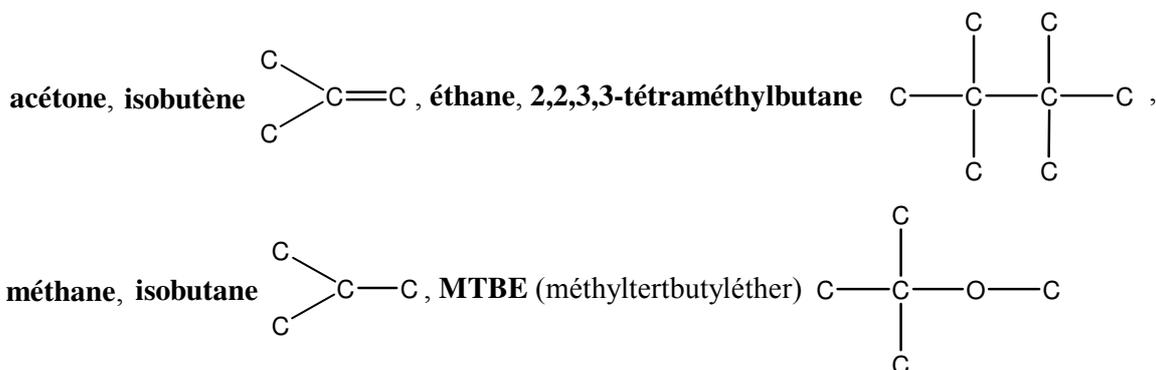
L'étude expérimentale de la pyrolyse du tertiobutylhydroperoxyde (noté TBHP) a été menée en réacteur fermé, pour des pressions initiales partielles de l'ordre de 0,4 - 0,5 Torr, la pression totale assurée par le gaz inerte (argon) étant environ 1000 Torr (cf. chapitre 2).\*

Le TBHP utilisé est en solution dans l'eau, de teneur 70% en hydroperoxyde (produit par la société DEGUSSA). Il est piégé, avant utilisation, dans l'azote liquide de façon à le dégazer par pompage. Cette élimination des traces d'oxygène est nécessaire, des essais complémentaires ayant montré la forte influence cinétique de ce composé sur la pyrolyse du TBHP (cf. Annexe 5-1).

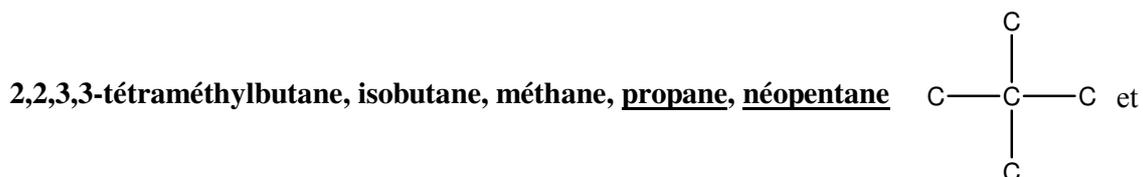
Les températures réactionnelles choisies ont été 250°C et 450°C.

### 5-1-2- Formation des produits

L'analyse, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse, des produits de réaction conduit, à 250°C, à la liste suivante (par ordre d'importance décroissante) :



A 450°C, 3 produits supplémentaires apparaissent et l'ordre (toujours par importance décroissante) est un peu modifié : **acétone**, **éthane**, **éthylène**, **isobutène**,



**MTBE.**

\* Les expériences de pyrolyse du TBHP pur à haute pression font l'objet du chapitre 7.

Les figures 5-1 à 5-5 montrent l'évolution des fractions molaires de ces différents produits en fonction du temps, aux deux températures choisies. [ $X_{\text{TBHP}} = 4.10^{-2}\%$ ].

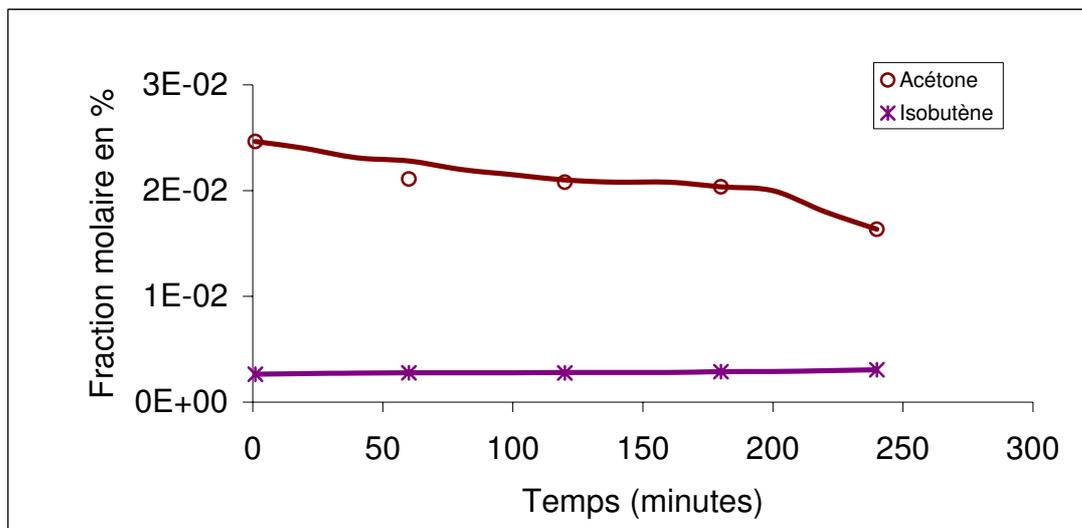


Figure 5-1- Evolution des fractions molaires de l'acétone et de l'isobutène en fonction du temps de pyrolyse du TBHP, à 250°C

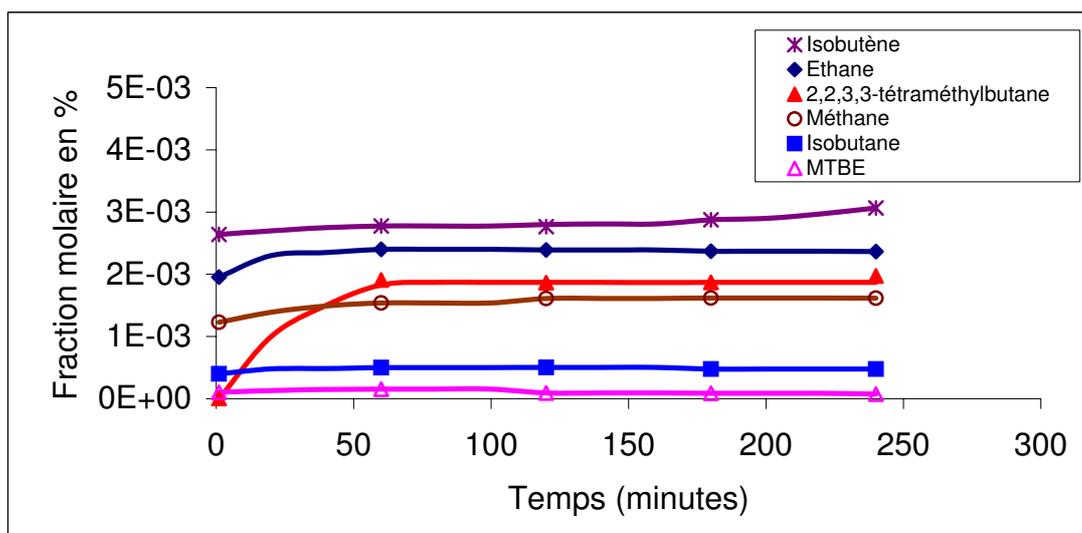


Figure 5-2- Evolution des fractions molaires d'isobutène, d'éthane, de 2,2,3,3-tétraméthylbutane, de méthane, d'isobutane et de MTBE en fonction du temps de pyrolyse du TBHP, à 250°C.

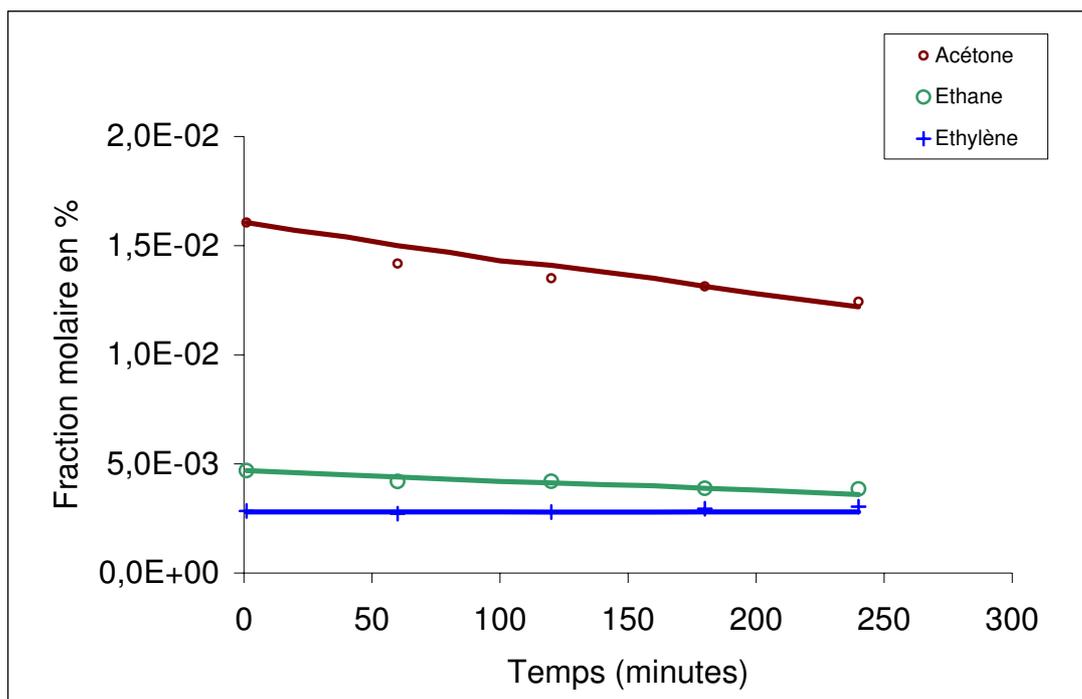


Figure 5-3- Evolution des fractions molaires d'acétone, d'éthane et d'éthylène en fonction du temps de pyrolyse du TBHP, à 450°C.

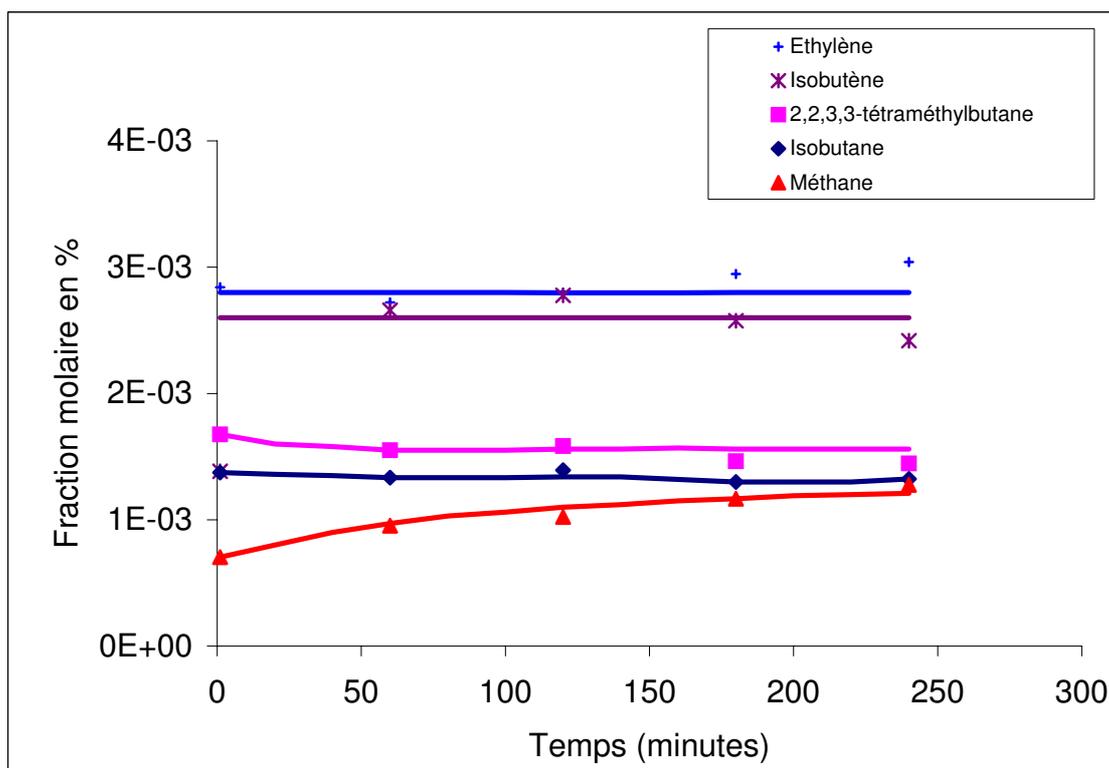


Figure 5-4- Evolution des fractions molaires d'éthylène, d'isobutène, de 2,2,3,3-tétraméthylbutane, d'isobutane et de méthane en fonction du temps de pyrolyse du TBHP, à 450°C.

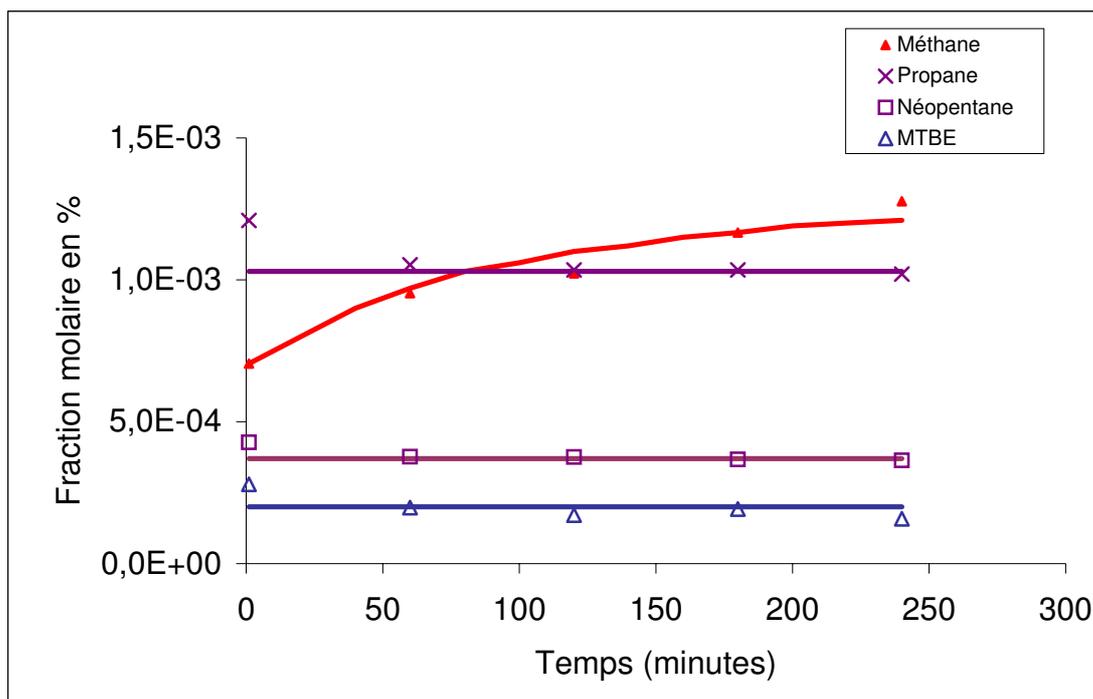


Figure 5-5- Evolution des fractions molaires de méthane, de propane, de néopentane et de MTBE en fonction du temps de pyrolyse du TBHP, à 450°C.

On remarque que, même à 250°C, la décomposition du TBHP est complète dès 1 minute de pyrolyse (les premiers points des figures précédentes correspondent à ce temps de réaction et, évidemment, pas à  $t = 0$ ).

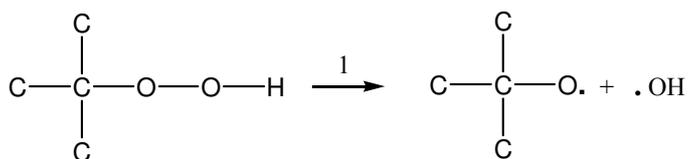
Les tableaux de valeurs ayant servi à construire les courbes précédentes figurent en Annexes 5-2 et 5-3. Dans ces annexes, on trouve également un bilan massique, défini comme le rapport de la somme des masses des produits et du réactif restant sur la masse initiale de réactif. Ce rapport qui devrait être égal à 1, quel que soit l'avancement, en diffère très notablement car de nombreux produits n'ont pas été dosés :  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2O_2$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_4H_9OH$ ,  $CH_2=C(CH_3)-OOH$ .

## 5-2- INTERPRETATION

### 5-2-1- Interprétation qualitative à très faible avancement

Le mécanisme radicalaire **primaire** de pyrolyse du TBHP est, *a priori*, le suivant.

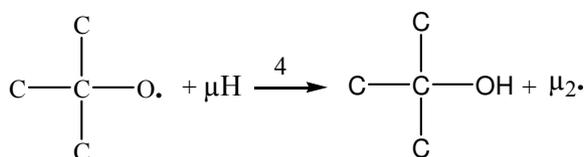
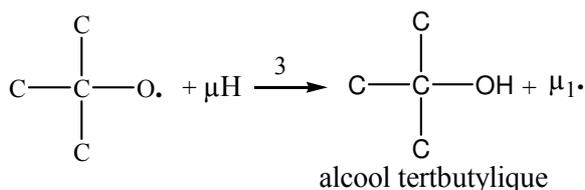
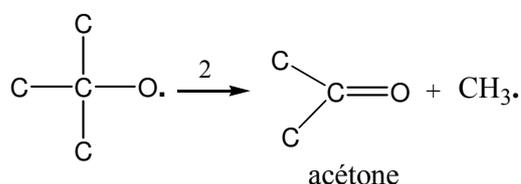
L'amorçage principal correspond à la rupture, facile, de la liaison peroxydique :



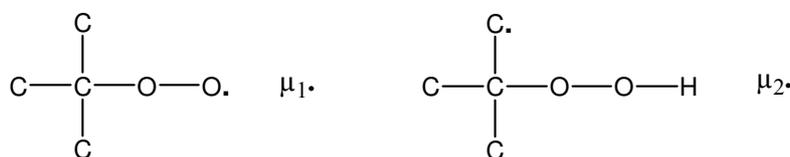
Les ruptures des liaisons C-C (82 kcal.mol<sup>-1</sup>), C-O (70 kcal.mol<sup>-1</sup>) et, *a fortiori*, C-H (102 kcal.mol<sup>-1</sup>) sont beaucoup plus difficiles que celle de la liaison O-O (43 kcal.mol<sup>-1</sup>) et peuvent être négligées.

Le radical tBuO.  $\left( \begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\alpha \\ | \\ \text{C} \end{array} \right)$  peut se décomposer par  $\beta$ -scission (processus 2) et

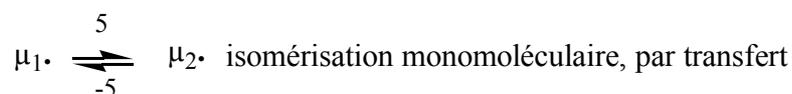
conduire à l'acétone, ou bien réagir par métathèse (processus 3 et 4) sur le TBHP (noté  $\mu\text{H}$ ) pour donner l'alcool tertbutylique et un radical  $\mu$ .



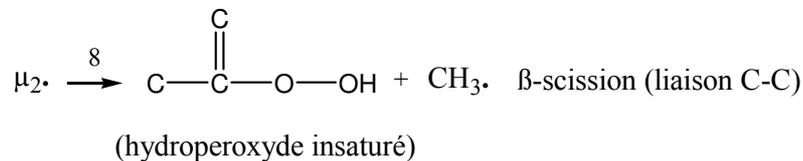
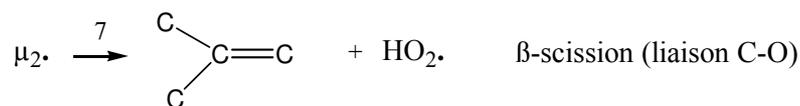
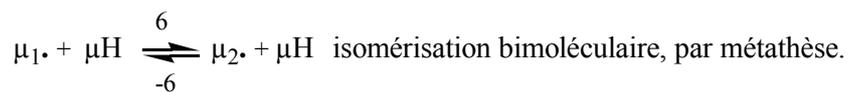
Le TBHP possédant deux types d'atomes H, il existe en effet deux formes isomères du radical  $\mu$ .



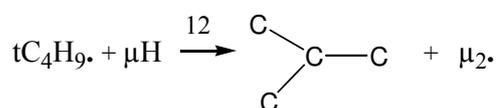
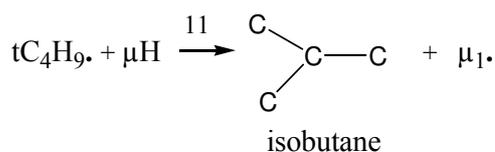
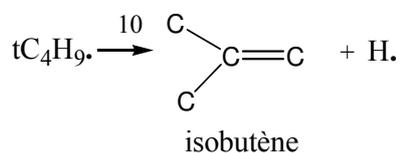
Ces deux isomères peuvent, *a priori*, s'isomériser (mono ou bimoléculairement) ou se décomposer :



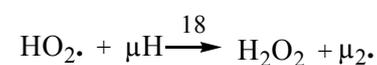
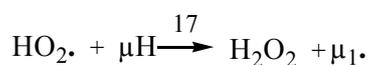
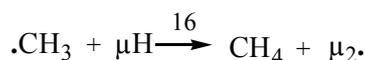
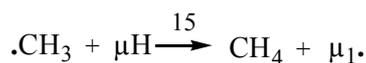
intramoléculaire d'un atome H (état de transition cyclique à 5 centres)

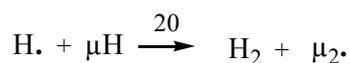
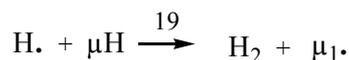


Le radical  $t\text{C}_4\text{H}_9\cdot$  formé ci-dessus peut subir une  $\beta$ -scission (processus 10) ou une métathèse avec  $\mu\text{H}$  (processus 11 et 12) :



Les petits radicaux issus de tous les processus précédents donnent lieu à des métathèses avec  $\mu\text{H}$  :

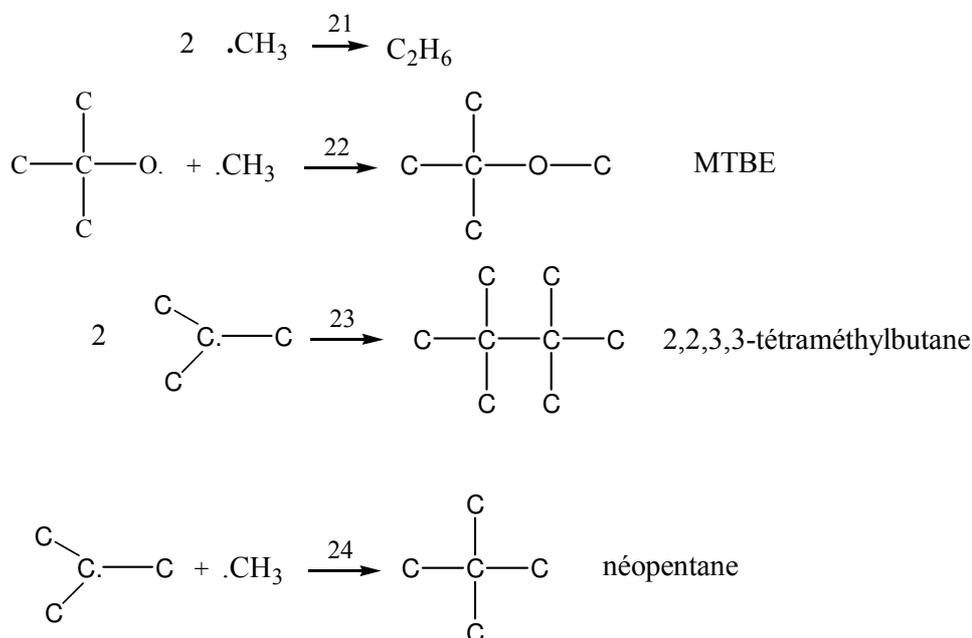




Les terminaisons (primaires) font intervenir, *a priori*, la combinaison (et, éventuellement, la dismutation) de tous les radicaux primaires apparus ci-dessus, à savoir :  $\mu_1 \cdot$ ,  $\mu_2 \cdot$ , tBuO $\cdot$ , tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub> $\cdot$ ,  $\cdot\text{OH}$ ,  $\cdot\text{CH}_3$ , HO<sub>2</sub> $\cdot$ , H.

On remarquera qu'un certain nombre de produits (primaires) observés expérimentalement sont formés dans les processus écrits plus haut, à l'exception de l'éthane, de l'éthylène, du 2,2,3,3-tétraméthylbutane, du propane, du néopentane et du MTBE.

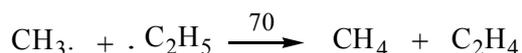
Ces composés sont vraisemblablement formés par les processus primaires de combinaison suivants :



La formation de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> est difficile à expliquer primairement, le premier ne pouvant guère provenir que de la  $\beta$ -scission du radical C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> $\cdot$  :



ou de sa dismutation avec CH<sub>3</sub> $\cdot$  :



mais le radical C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> $\cdot$  n'intervient pas, *a priori*, dans le mécanisme primaire écrit ci-dessus.

Quant au propane, deux formations peuvent être envisagées :

- métathèse du radical  $C_3H_7\cdot$  :



- combinaison radicalaire :

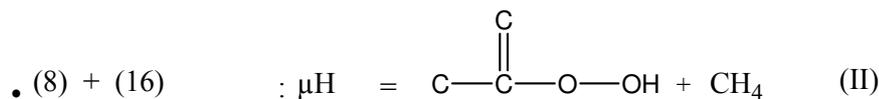


La difficulté est la même : ni  $C_2H_5\cdot$ , ni  $C_3H_7\cdot$ , ne sont des radicaux primaires.

L'éthylène et le propane semblent donc relever de processus secondaires ou, plus généralement, non primaires.

D'autres processus de terminaison interviennent probablement et seront pris en compte dans le mécanisme « complet » (cf. Modélisation et simulation à fort avancement).

Quatre chaînes de propagation primaires apparaissent, construites à partir des processus ci-dessus et conduisant à 4 équations stœchiométriques primaires principales.



On notera que l'**acétone**, le produit le plus important, n'est pas formé dans les chaînes de propagation.

Sa formation implique nécessairement les processus (1) + (2), suivis de plusieurs chemins possibles de consommation des radicaux  $\cdot OH$  et  $CH_3\cdot$ , que nous n'explicitons pas. Ces chemins ne constituent pas des boucles de propagation car il est impossible de « revenir », primièrement, au radical tBuO.

La réaction de pyrolyse du TBHP pur est donc une **réaction radicalaire en chaîne courte** puisque les produits de propagation ne sont pas les plus importants.

Il faut noter que les processus élémentaires écrits précédemment ne rendent compte que de la pyrolyse du TBHP pur à très faible avancement. Or, comme on l'a vu, la décomposition du peroxyde est totale, dès 1 minute de réaction.

D'autres processus doivent donc être ajoutés. C'est l'objet du paragraphe suivant.

### 5-2-2- Modélisation et simulation à fort avancement.

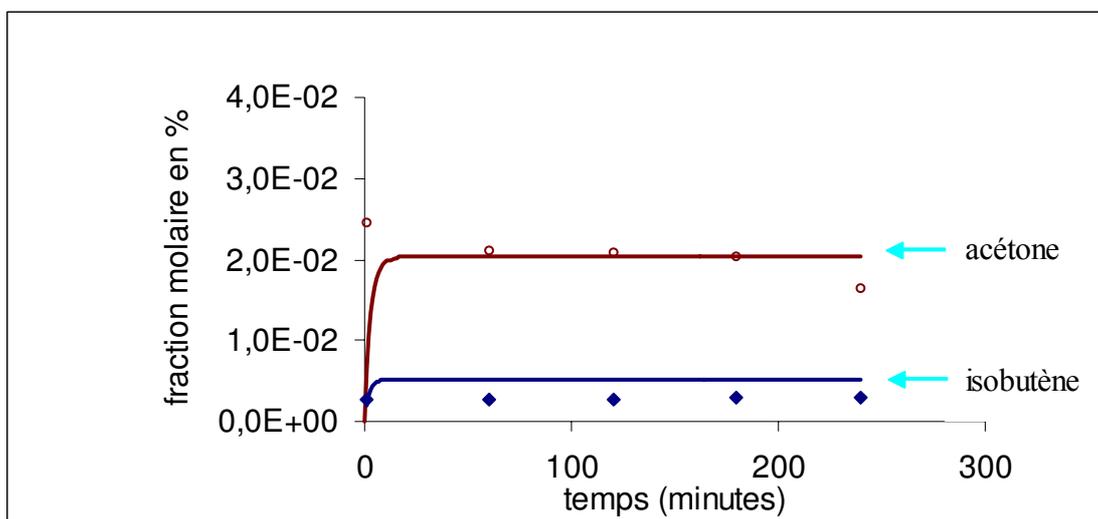
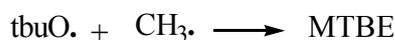
Les figures 5-1 à 5-5 montrent que les produits, formés dès 1 minute de pyrolyse (décomposition totale du TBHP), évoluent très peu pendant les 4 heures de réaction couvertes par les expériences, ceci aussi bien à 250°C qu'à 450°C.

Pour compléter le mécanisme primaire précédent, il n'est donc pas nécessaire de faire intervenir de nombreux processus secondaires (voire tertiaires,...). Nous nous contenterons de rajouter les processus suivants [voir « Mécanisme cinétique détaillé de la pyrolyse de TBHP » en Annexe 5-4] :

- tous les processus de terminaison primaires entre les 8 radicaux primaires :H., .OH, CH<sub>3</sub>., HO<sub>2</sub>., μ<sub>1</sub>., μ<sub>2</sub>., tBuO. et tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. [processus (25) à (58)], en plus des 4 processus déjà vus [(21) à (24)].
- les 4 processus (secondaires) de métathèse conduisant à la formation de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. à partir de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> [processus (59) à (62)].
- les 10 processus (secondaires) de terminaison impliquant le radical C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. [processus (63) à (72)]
- le processus (secondaire) (73) de décomposition par β-scission de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>., conduisant à C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Les figures 5-6 et 5-7 ci-dessous montrent le résultat des simulations obtenues par le logiciel CHEMKIN II [Kee et al.1989], pour les 2 températures : 250°C et 450°C.

On voit qu'aux 2 températures, les courbes théoriques représentent bien la formation de tous les produits, à l'exception notable du MTBE. Ce composé, dont la concentration expérimentale est la plus faible de toutes celles des produits, n'est formé qu'en quantité infime dans la simulation. Son unique source primaire est la terminaison (22).



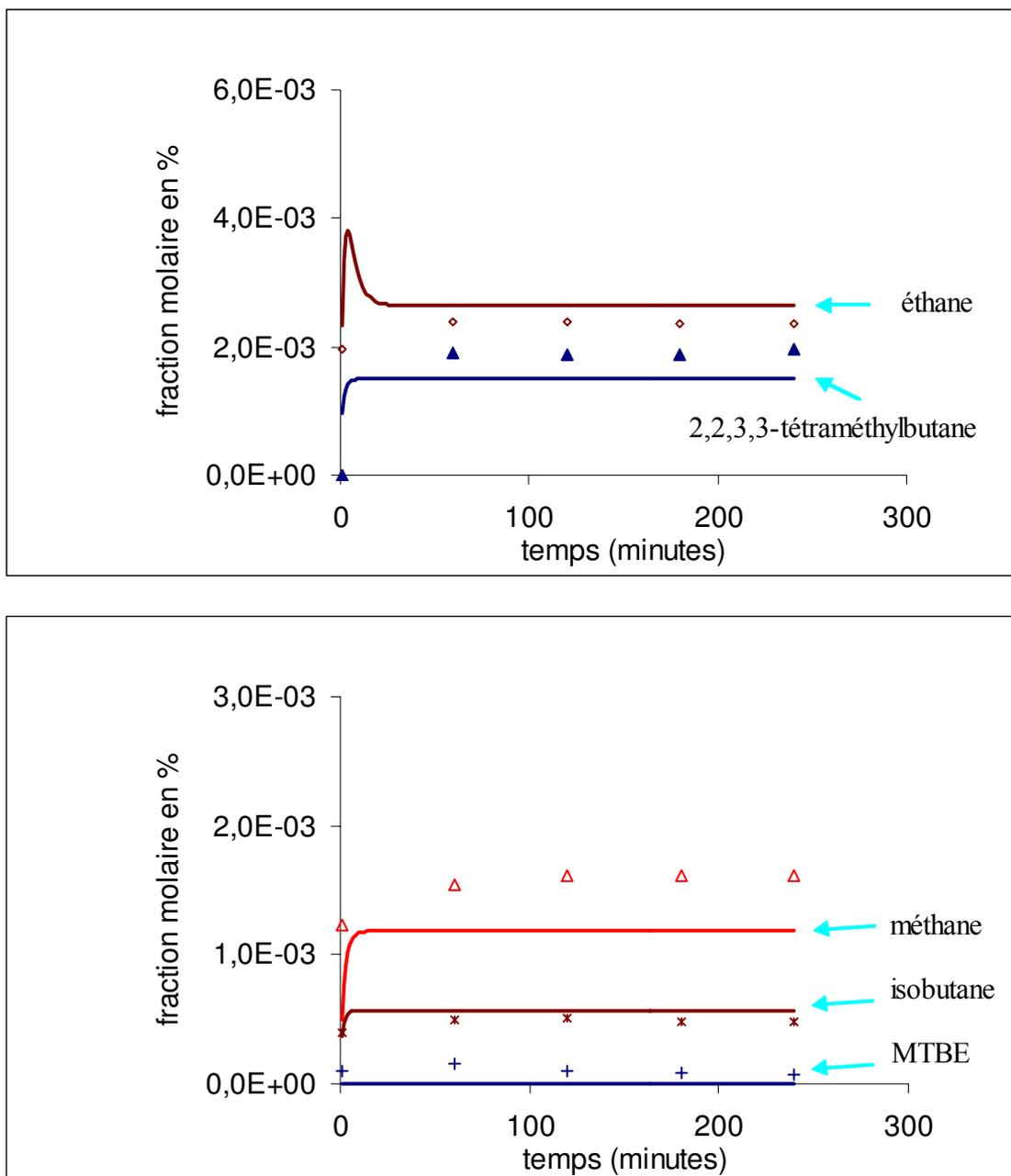
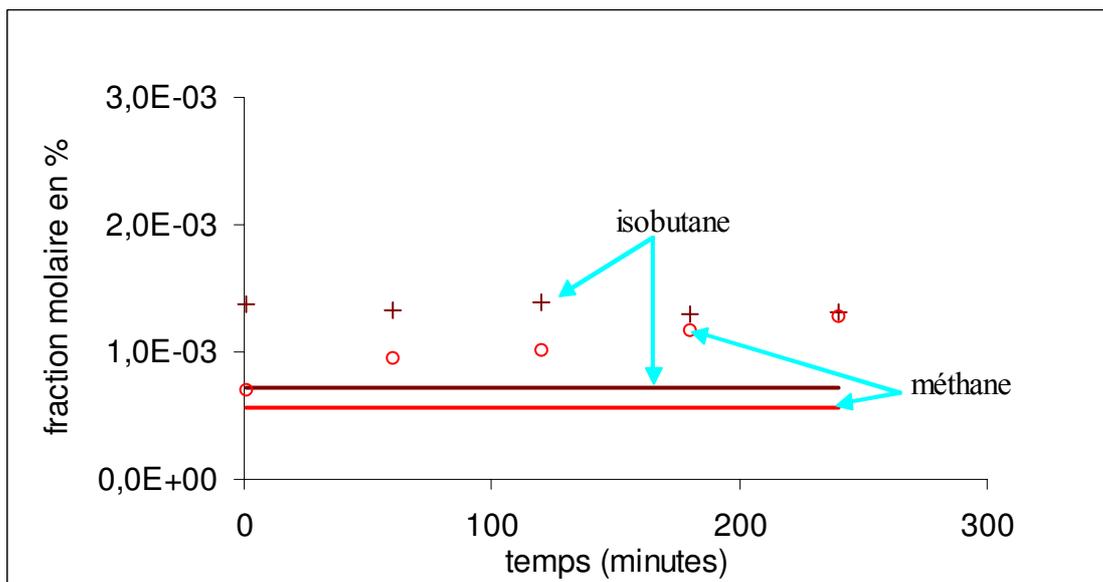
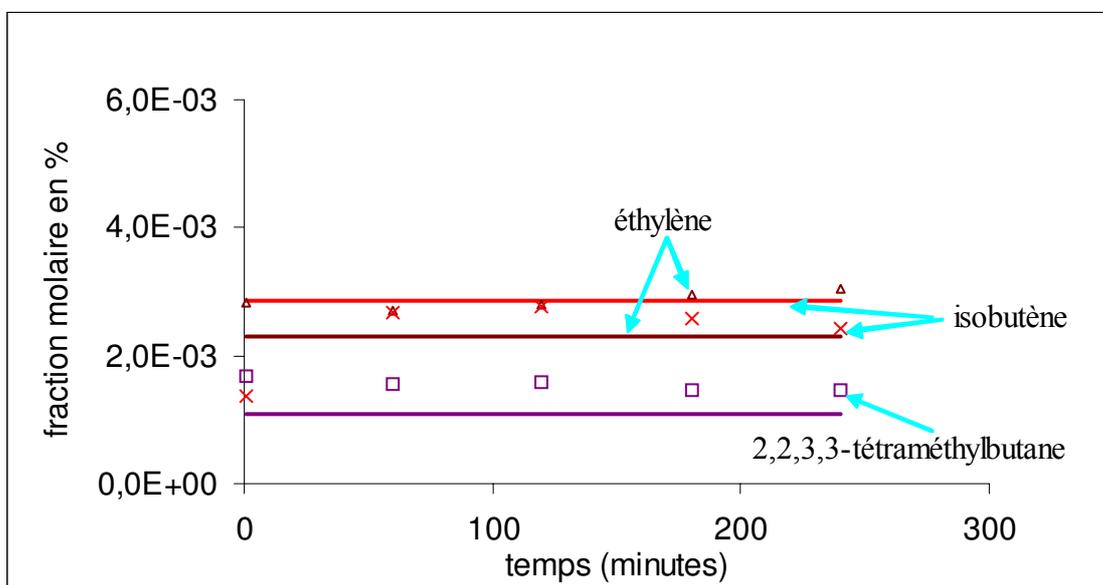
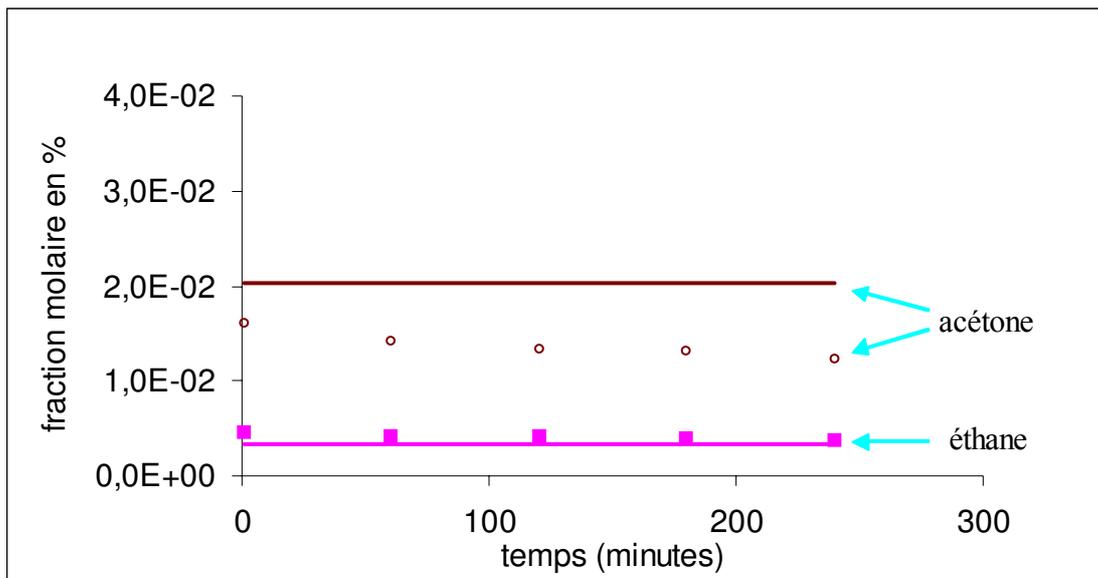


Figure 5-6- Fractions molaires (en %) expérimentales et simulées des produits de pyrolyse du Tertiobutylhydroperoxyde à 250°C. Pression initiale de TBHP  $P_i = 0,315$  Torr et pression totale  $P_t = 1200$  Torr



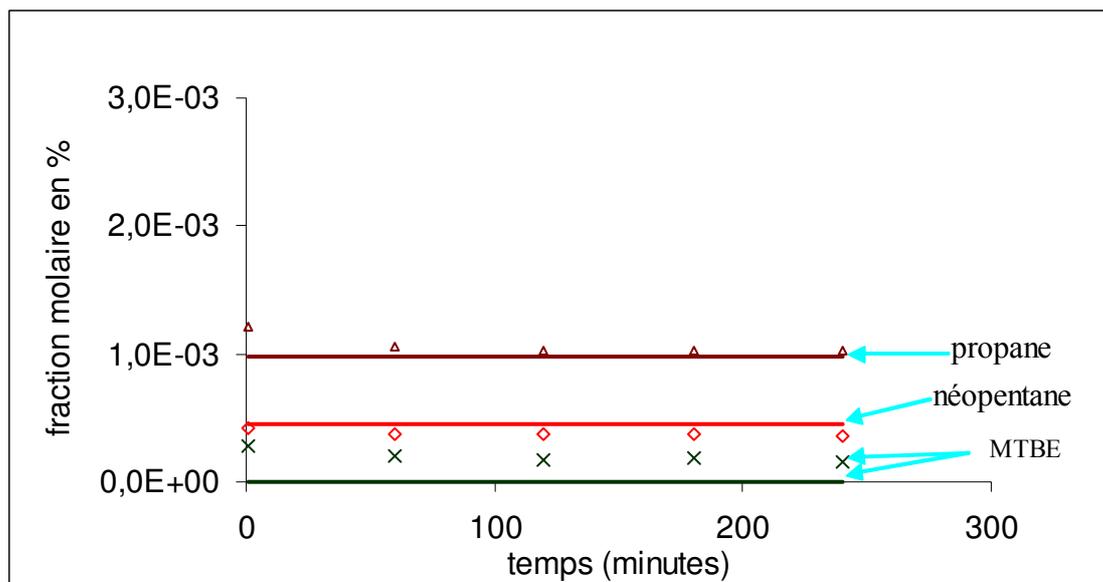


Figure 5-7- Fractions molaires (en %) expérimentales et simulées des produits de pyrolyse du Tertiobutylhydroperoxyde à 450°C. Pression initiale de TBHP  $P_i = 0,315$  Torr et pression totale  $P_t = 1200$  Torr.

Un manque de MTBE signifie que les concentrations des radicaux tBuO. et /ou CH<sub>3</sub>. sont trop faibles. Or ces grandeurs sont directement liées aux formations, respectivement, d'acétone [processus (2)] et de méthane [processus (15), (16), (28), (29), (34) et (70)], composés qui sont correctement représentés par la simulation.

Nous n'avons pas d'explication à cette quasi-absence de MTBE simulé. Peut-être est-il de formation secondaire (compatible avec le fait que TBHP est totalement consommé dès 1 minute de pyrolyse) ?

Les figures 5-8 et 5-9 représentent, à 250°C, respectivement les flux principaux de **formation** et de **consommation** des principales espèces moléculaires et radicalaires. Ces flux sont exprimés en %. Par exemple, sur la figure 5-8, CH<sub>4</sub> provient, à 46% de CH<sub>3</sub>. [processus (15) et (16)] et 45,2% de C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. (+CH<sub>3</sub>.) [processus (70)]. De même, sur la figure 5-9, tC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>. est consommé à 7,5% pour donner le néopentane [processus (24)], à 17,6% pour conduire à l'octane ramifié [processus (23)], à 6,7% pour former l'isobutane [processus (11) et (12)] et à 67,4% pour conduire à l'isobutène [processus (10)].

La figure 5-9 montre qu'à 250°C, la disparition de TBHP se fait à 81,9% par l'amorçage 1. C'est bien l'illustration que, même à basse température, la réaction est en

chaîne courte. A 450°C, un calcul identique indique que TBHP disparaît à quasi 100% par l'amorçage : le raccourcissement – voire l'inexistence – de la chaîne est encore accentué par l'augmentation de la température.

Sur la figure 5-8 on peut vérifier que, pour chaque constituant (molécule ou radical libre) la somme des % est comprise entre 85 et 100%, indiquant par là-même que les principales voies de formation sont prises en compte sur cette figure.

La somme des flux de consommation (fig 5-9), pour chaque radical libre et pour TBHP, n'est pas toujours proche de 100% car :

- pour les radicaux libres, toutes les terminaisons ne sont pas représentées sur la figure
- pour TBHP les processus de métathèse contribuent, pour 18,1%, à la consommation de ce composé [100% - 81,9% par l'amorçage].

A 450°C, on obtient des diagrammes de flux voisins des précédents mais beaucoup moins clairs car, l'avancement étant supérieur, de nombreux processus inverses rentrent en jeu et l'analyse des flux perd de son intérêt. On notera que ces processus sont bien pris en compte dans le mécanisme de l'Annexe 5-4 : ils sont repérés par le signe =, au lieu de la flèche => pour les processus non équilibrés [ex : processus (9) et (-9) avec le signe =].

Une étude, très sommaire, de la pyrolyse du TBHP a été menée par *P. Mulder et R. Louw (1984)*, dans un réacteur ouvert parfaitement agité, entre 200 et 300°C, en mélange dans de l'azote (1% molaire de TBHP), sous la pression atmosphérique. La figure A5-8, en Annexe 5-5, représente la conversion en TBHP en fonction de la température, pour des temps de passage compris entre 180 et 200 s. On voit que la courbe simulée à partir de notre mécanisme rend bien compte des résultats expérimentaux obtenus par les deux auteurs, et ceci **sans aucun ajustement de constantes de vitesse**. Ce bon accord est une preuve supplémentaire de la validité de notre mécanisme.





## **CHAPITRE 6**

# **PYROLYSE DU n-OCTANE EN PRESENCE DE TERTIOBUTYLHYDROPEROXYDE**

## **6-1- RESULTATS EXPERIMENTAUX**

### **6-1-1- Conditions expérimentales**

L'étude expérimentale de la pyrolyse du n-octane en présence de TBHP a été menée en réacteur fermé, pour des pressions partielles  $P_{\text{octane}} = 0,80$  Torr et  $P_{\text{TBHP}} = 0,32$  Torr soit un rapport TBHP/octane = 0,4. La pression totale étant de 1200 Torr (argon), les titres molaires initiaux des deux réactifs étaient, respectivement :

$$x_{\text{octane}} = 6,67 \cdot 10^{-4} \text{ soit } 6,7 \cdot 10^{-2} \%$$

$$x_{\text{TBHP}} = 2,67 \cdot 10^{-4} \text{ soit } 2,7 \cdot 10^{-2} \%$$

La réaction a été étudiée à 250°C et 450°C.

### **6-1-2- Formation des produits à 250°C**

L'analyse, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse, des produits de réaction, conduit, à 250°C, à la liste suivante (par ordre d'importance décroissante) :

acétone, éthane, isobutène, méthane, isobutane, **1-pentène**, **1-butène**, **propane**, **éthylène**, 2,2,3,3-tétraméthylbutane, **néopentane**, **1-hexène**, **1-heptène** et MTBE. (cf Annexe 6-1).

A 250°C aucune décomposition thermique du n-octane **pur** n'a été observée (cf chapitre 3). En revanche TBHP, lui, se pyrolyse à cette basse température (cf § 5-1-2). C'est pourquoi ont été écrits en gras, dans la liste ci-dessus, les produits qui ne figurent **pas** à cette température dans la pyrolyse de l'inducteur seul et qui, donc, ne peuvent provenir que de la réaction thermique du mélange.

Les figures 6-1 à 6-7 montrent l'évolution des fractions molaires (en %) du n-octane et de 6 produits (1-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>, 1-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et CH<sub>4</sub>) en fonction du temps, à 250°C, pour le mélange binaire défini plus haut ( $x_{\text{octane}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \%$ ,  $x_{\text{TBHP}} = 2,7 \cdot 10^{-2} \%$ )

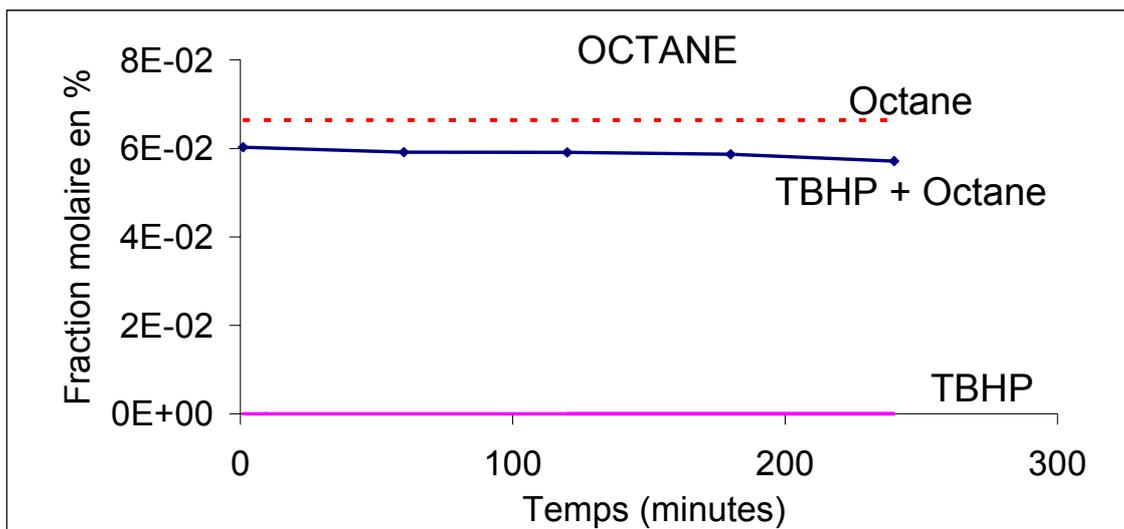


Figure 6-1

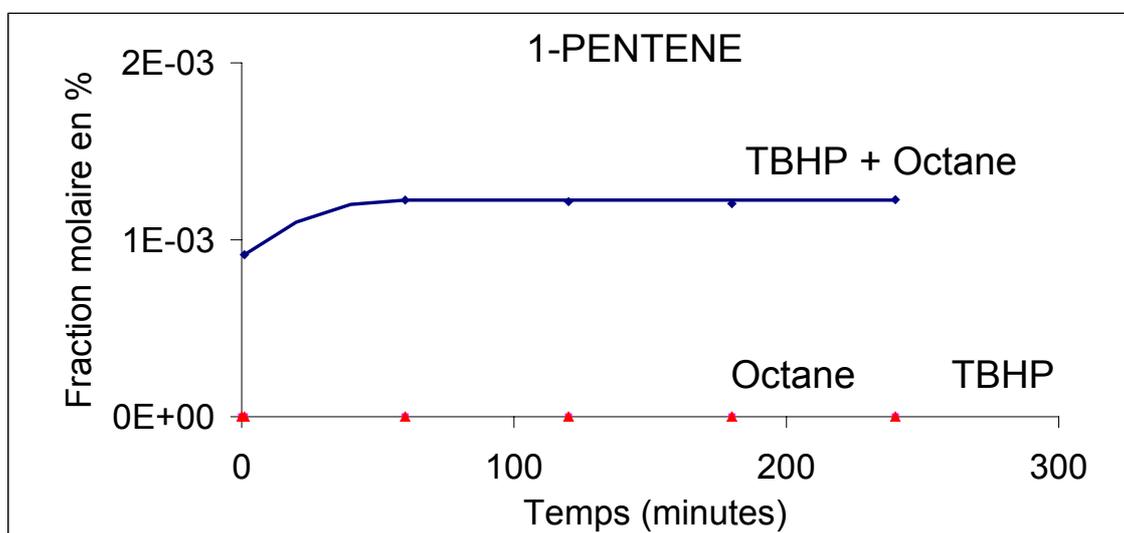


Figure 6-2

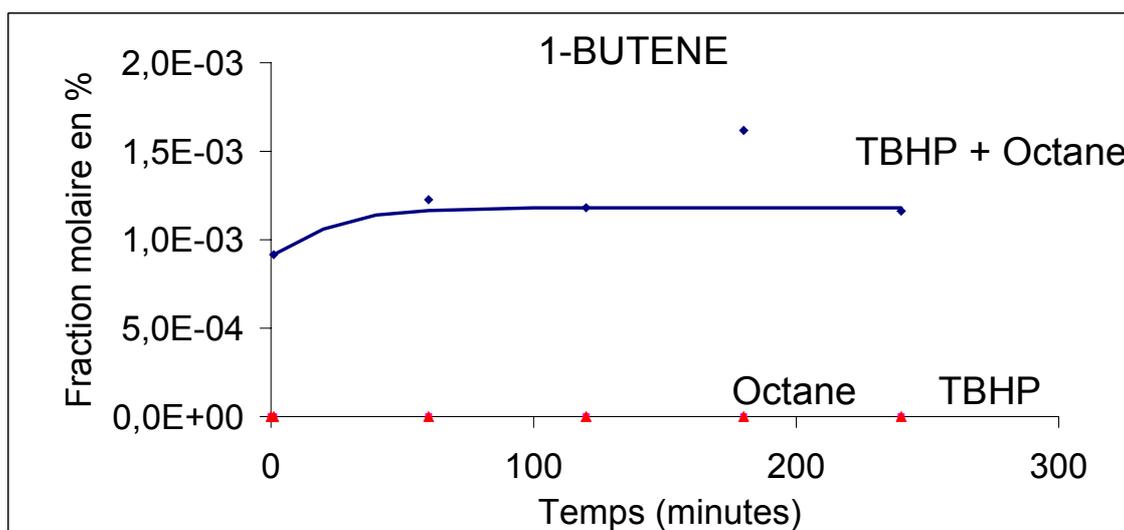


Figure 6-3

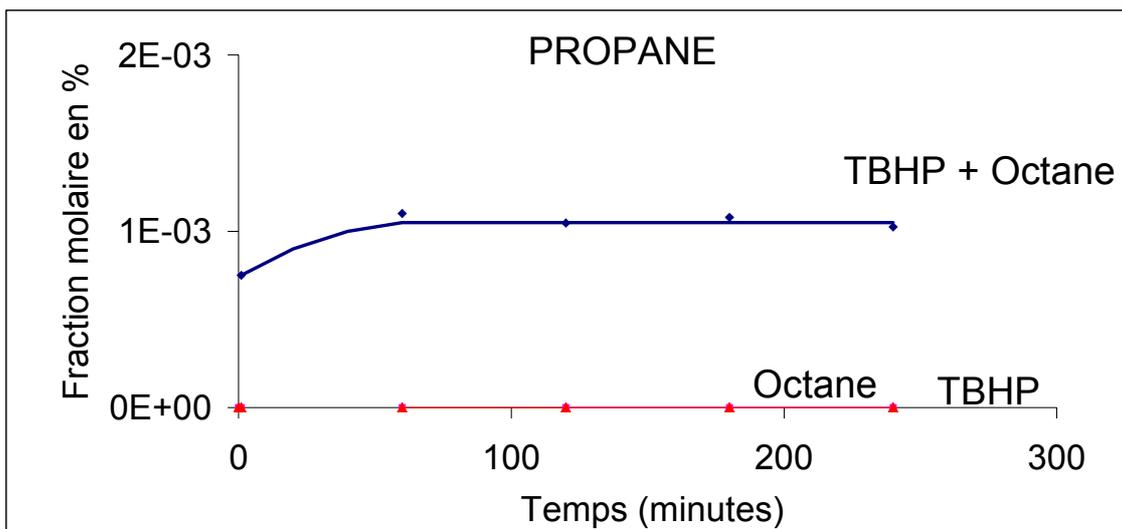


Figure 6-4

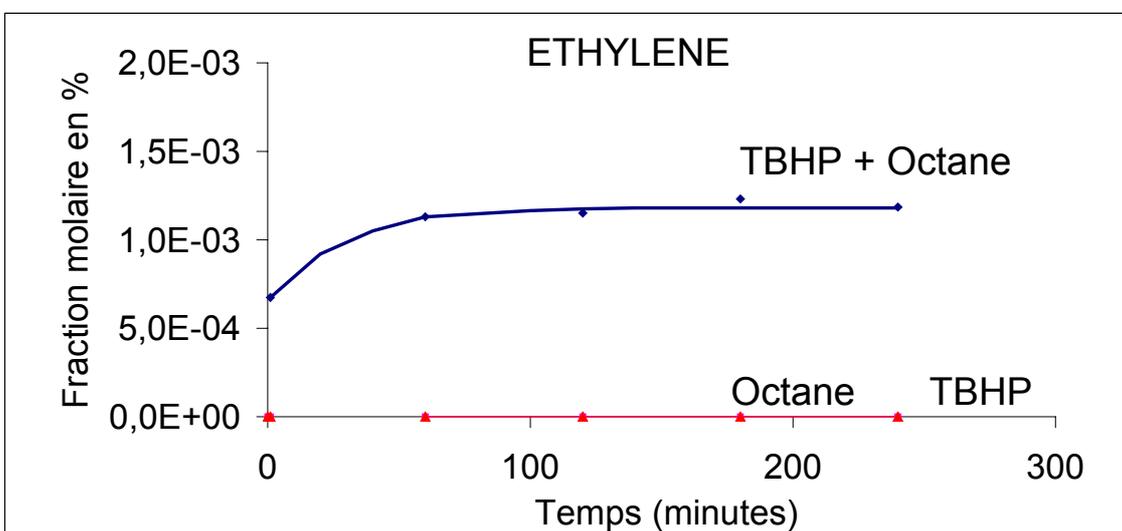


Figure 6-5

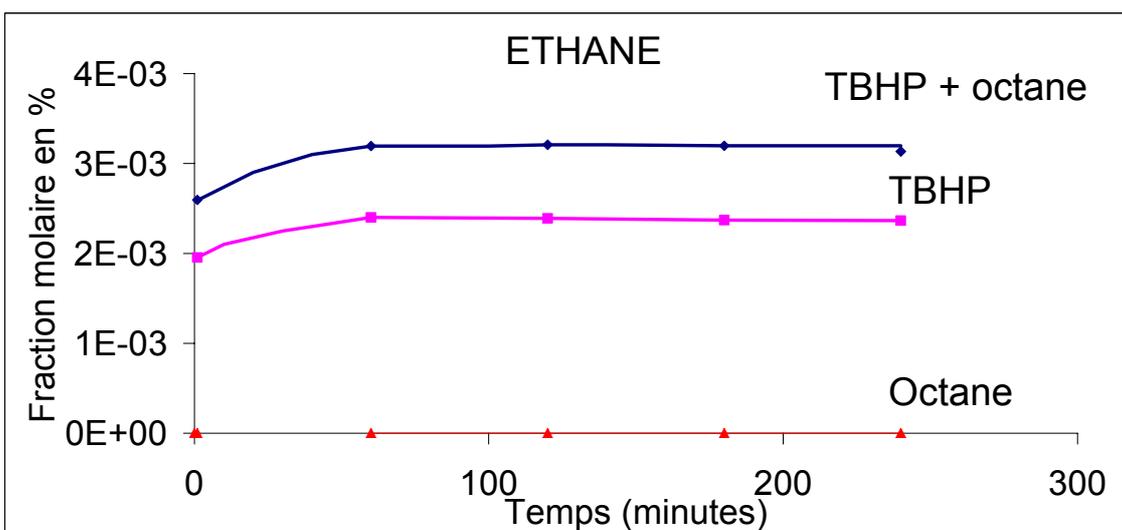


Figure 6-6

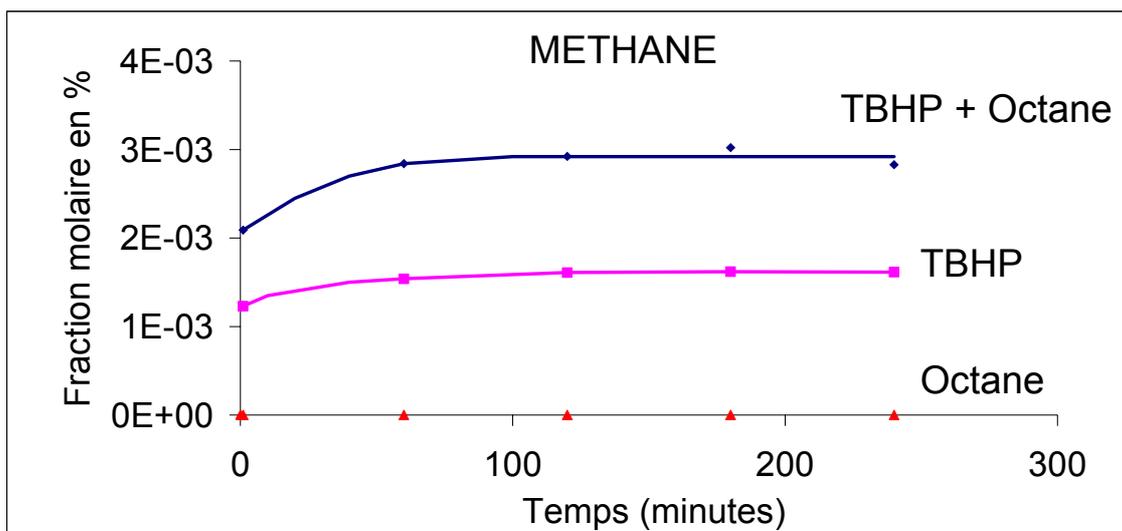


Figure 6-7

Figures 6-1 à 6-7- Evolution en fonction du temps des fractions molaires lors de pyrolyses à 250°C du n-octane, du TBHP, et du mélange binaire

Sur la figure 6-1 l'horizontale à  $x = 6,7 \cdot 10^{-2} \%$  rappelle que le n-octane ne se décompose pas, seul, à 250°C. En présence de TBHP on observe une consommation, faible, mais notable. Le premier point, à  $6 \cdot 10^{-2} \%$ , correspond à  $t = 1 \text{ min}$ , temps pour lequel tout le TBHP a déjà disparu, en accélérant la pyrolyse du n-octane, d'où le décalage entre la courbe et l'horizontale. Les points sur l'axe des temps rappellent qu'il ne se forme pas de n-octane dans la pyrolyse de TBHP pur.

Les figures 6-2 à 6-5 montrent **une forte accélération** de la production, respectivement, de  $1\text{-C}_5\text{H}_{10}$ , de  $1\text{-C}_4\text{H}_8$ , de  $\text{C}_3\text{H}_8$  et de  $\text{C}_2\text{H}_4$  provenant, évidemment, de la pyrolyse induite du n-octane, ces 4 produits étant absents, à la fois dans la pyrolyse du n-octane pur et dans celle du TBHP pur (rappelé par les points "octane", "TBHP" sur l'axe des temps).

Pour  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{CH}_4$ , (figures 6-6 et 6-7) présents dans la décomposition de TBHP pur, les fractions molaires dans la pyrolyse du mélange sont très nettement supérieures à la "référence" TBHP, ce qui indique, là aussi, que la pyrolyse du n-octane est induite par TBHP.

L'Annexe 6-1 présente le tableau de valeurs ayant servi à construire toutes ces courbes.

### 6-1-3- Formation des produits à 450°C

On retrouve, à 450°C, dans la pyrolyse du même mélange binaire, les mêmes produits qu'à 250°C plus 5 autres :  $C_3H_6$ ,  $n-C_4H_{10}$ ,  $n-C_5H_{12}$ ,  $n-C_6H_{14}$  et  $n-C_7H_{16}$ .

La liste est ainsi la suivante (par ordre d'importance décroissante) :  
acétone, éthylène, **propène**, éthane, propane, **1-butène**, **1-pentène**, MTBE, **1-hexène**, isobutane, méthane, isobutène, **1-heptène**, néopentane, **n-pentane**, **n-hexane**, 2,2,3,3-tétraméthylbutane, **n-heptane** et **n-butane**. [cf Annexe 6-2].

A 450°C on sait que le n-octane se décompose (cf chapitre 3). Il en est de même pour le TBHP (cf § 5-1-2). C'est pourquoi on a fait figurer en caractères gras, dans la liste ci-dessus, les produits **réellement spécifiques du n-octane** (absents dans la pyrolyse du TBHP).

Les figures 6-8 à 6-14 qui suivent, montrent l'évolution des fractions molaires (en %) du n-octane et de 6 produits ( $C_3H_6$ ,  $1-C_6H_{12}$ ,  $n-C_5H_{12}$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CH_4$ ) en fonction du temps, à 450°C, dans la pyrolyse du mélange binaire défini plus haut ( $x_{\text{octane}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \%$ ,  $x_{\text{TBHP}} = 2,7 \cdot 10^{-2} \%$ ).

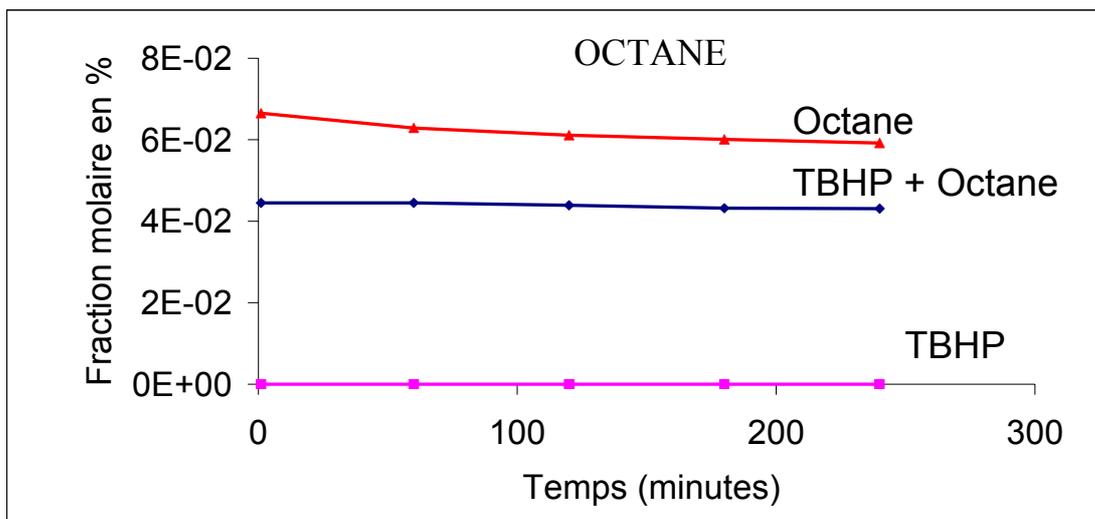


Figure 6-8

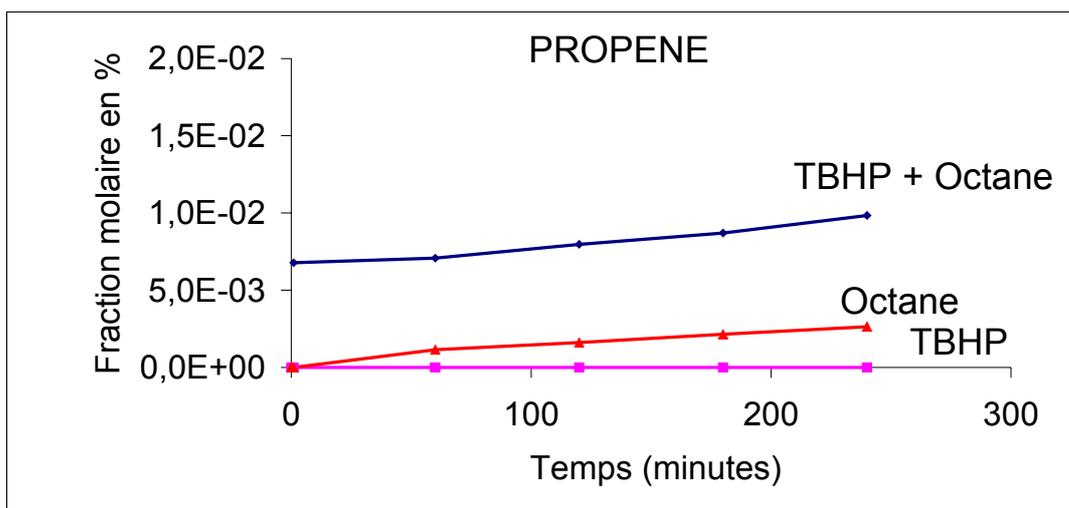


Figure 6-9

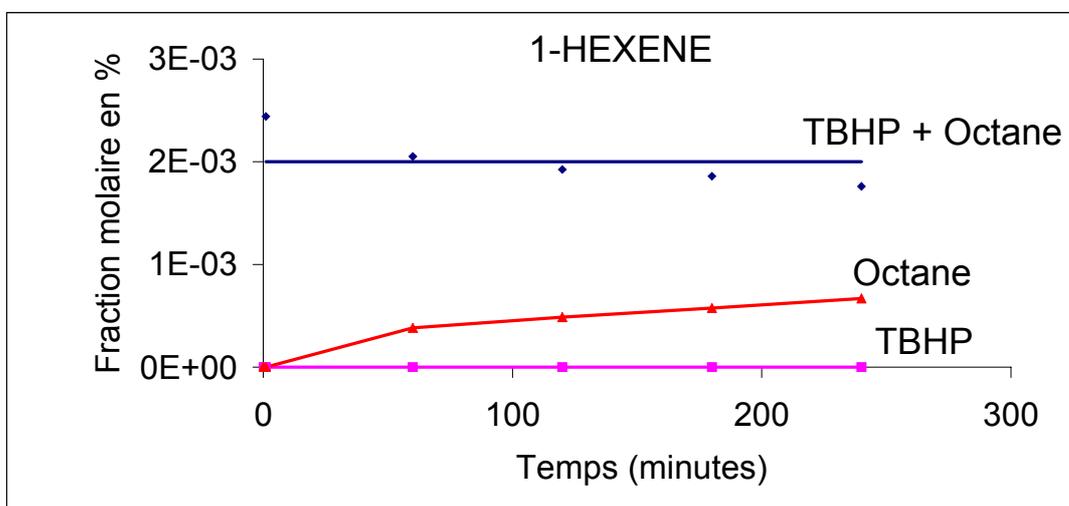


Figure 6-10

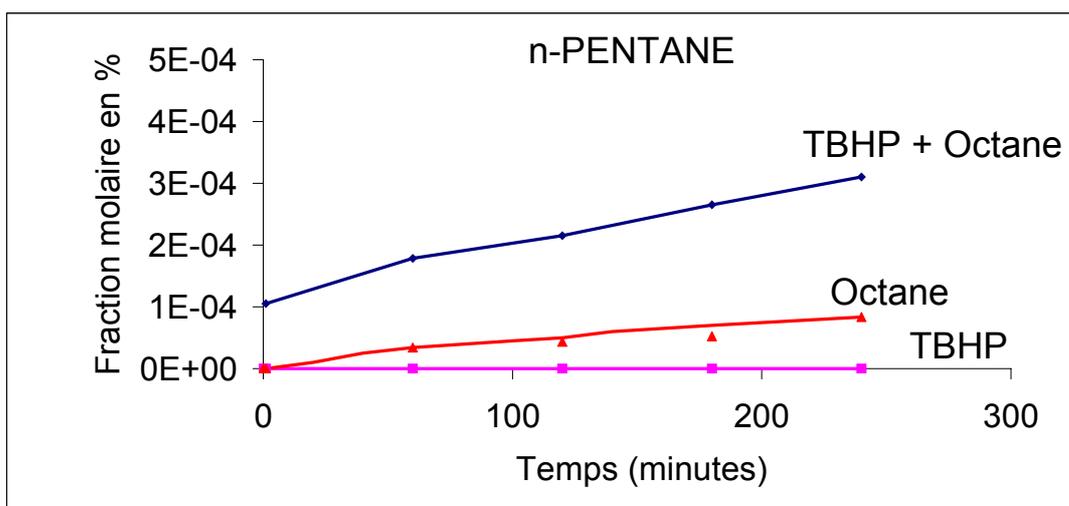


Figure 6-11

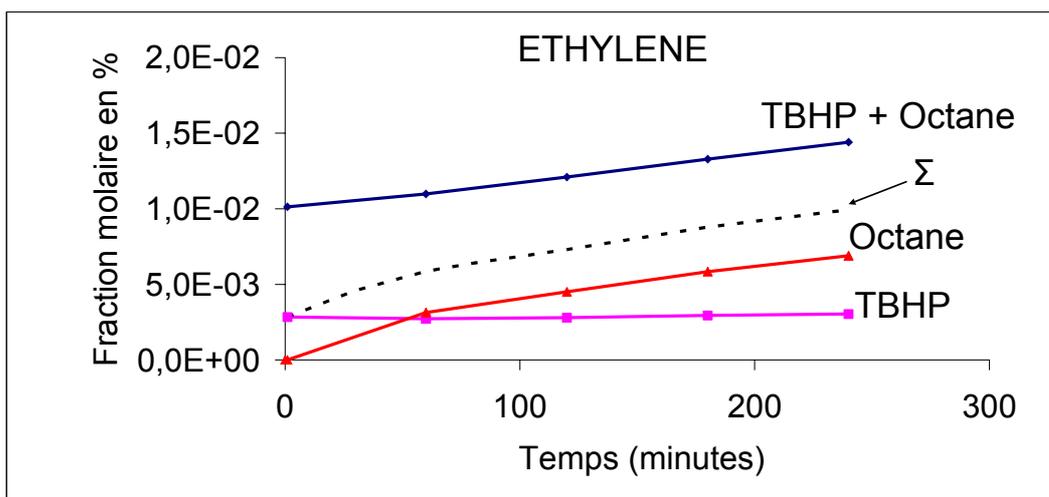


Figure 6-12

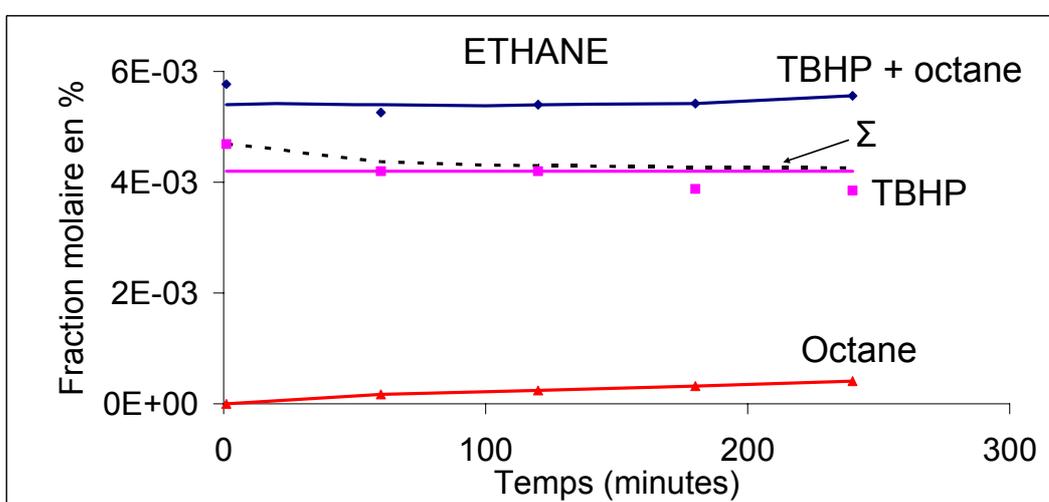


Figure 6-13

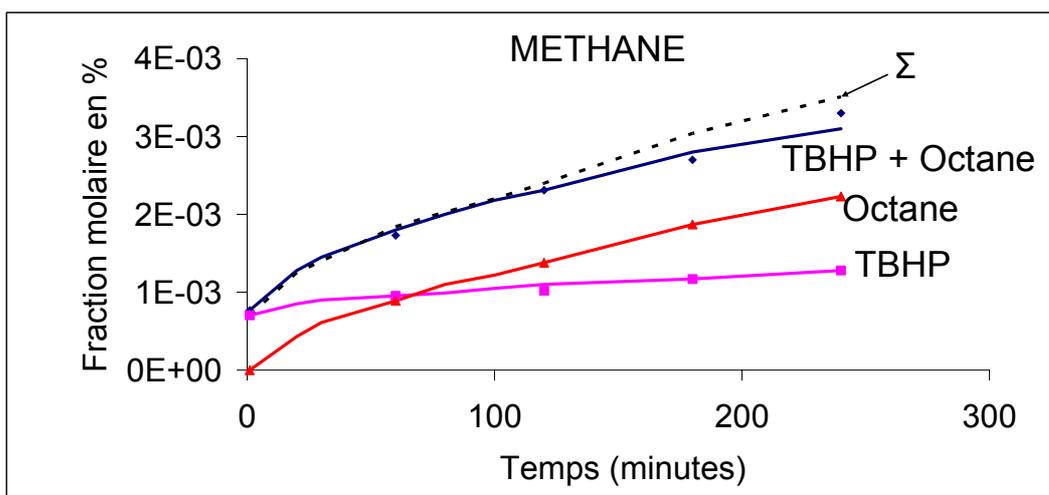


Figure 6-14

Figures 6-8 à 6-14- Evolution en fonction du temps des fractions molaires lors de pyrolyses à 450°C du n-octane, du TBHP, et du mélange binaire

La figure 6-8 montre la forte accélération de la pyrolyse du n-octane en présence de TBHP. Les commentaires quant aux valeurs à  $t = 1$  min sont les mêmes qu'à  $250^{\circ}\text{C}$ .

Les figures 6-9 à 6-11 concernent 3 **produits spécifiques** de la pyrolyse du n-octane :  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $1\text{-C}_6\text{H}_{12}$  et  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$ . Les fractions molaires dans la décomposition du mélange binaire sont nettement supérieures à celles obtenues avec l'octane pur, indiquant, là aussi, une **forte accélération due à la présence de l'inducteur TBHP**.

Les 3 produits suivants :  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{CH}_4$  sont formés à la fois dans la réaction du n-octane pur et dans celle du TBHP seul. Leurs courbes de formation, à partir de chacun de ces réactifs, sont représentées sur les figures 6-12 à 6-14. On a tracé également, sur ces figures, la "courbe somme"  $\Sigma$ , telle qu'on l'obtiendrait si, dans le binaire, les 2 réactifs se décomposaient indépendamment l'un de l'autre. Cette courbe  $\Sigma$  est comparée aux valeurs expérimentales réelles. Pour  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ , ces valeurs expérimentales sont nettement supérieures à celles de la courbe  $\Sigma$ , confirmant l'induction de la pyrolyse du n-octane par TBHP. On notera que, pour  $\text{CH}_4$  (figure 6-14),  $\Sigma$  passe quasiment par les points expérimentaux. La formation de cet hydrocarbure n'est donc pas accélérée, globalement, par la présence de TBHP.

C'est le seul hydrocarbure dans ce cas, comme le montrent, en Annexe 6-2, les figures A6-1 à A6-7. Ces figures correspondent à  $\text{C}_3\text{H}_8$  (figure A6-1) et aux produits spécifiques du n-octane (autres que  $\text{C}_3\text{H}_6$ ,  $1\text{-C}_6\text{H}_{12}$  et  $n\text{-C}_5\text{H}_{12}$  vus plus haut), à savoir :  $1\text{-C}_4\text{H}_8$ ,  $1\text{-C}_5\text{H}_{10}$ ,  $1\text{-C}_7\text{H}_{14}$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$  et  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$ . La formation de tous ces produits est également accélérée.

#### **6-1-4- Influence de la température**

On peut représenter l'**effet accélérateur**, dû à la présence de TBHP, sur la formation d'un produit  $j$ , par le rapport :

Facteur d'accélération :

$$FA_j = \frac{x_{j \text{ mélange}}}{x_{j \text{ référence}}}$$

où  $x_{j \text{ référence}}$  correspond à :

\*  $x_{j \text{ octane}}$  si le produit  $j$  est formé dans la pyrolyse du n-octane seul et **pas** dans celle de TBHP seul.

\*  $x_{j \Sigma}$  lorsque  $j$  est formé **à la fois** dans la décomposition du n-octane pur et dans celle du TBHP seul.  $\Sigma$  est la somme des 2  $x_j$ , comme vu plus haut.

Le n-octane ne se décomposant pas à 250°C lorsqu'il est seul, on ne peut définir de FA à cette température.

A 450°C le calcul est possible et conduit aux courbes de variation de FA en fonction du temps, pour quelques uns des produits importants dans la pyrolyse du mélange binaire [Figures 6-15 et 6-16]. Pour la quasi-totalité des produits, **FA est supérieur à 1**, parfois nettement et la tendance générale est la diminution de FA avec le temps. Seuls 3 composés ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$  et  $\text{n-C}_7\text{H}_{16}$ ) possèdent un FA légèrement inférieur à 1. On notera que, sur ces figures, les points pour  $t = 1$  min n'apparaissent pas à cause des valeurs quasiment nulles de  $x_j$  référence, lorsque j n'est formé que dans la pyrolyse du n-octane seul.

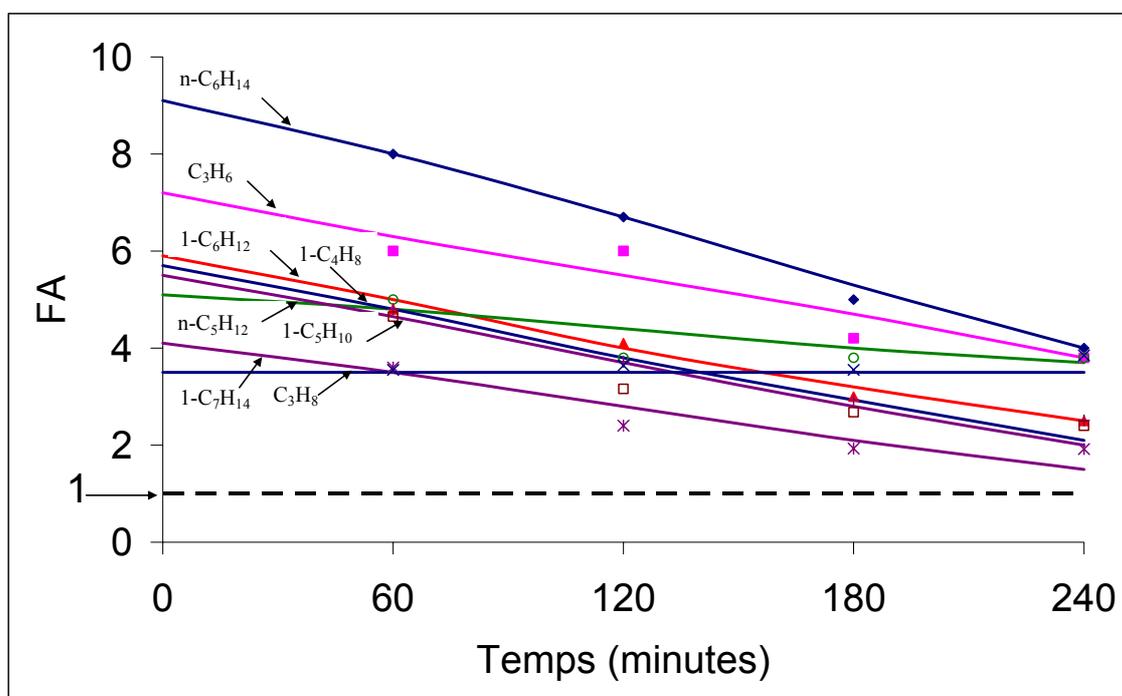


Figure 6-15

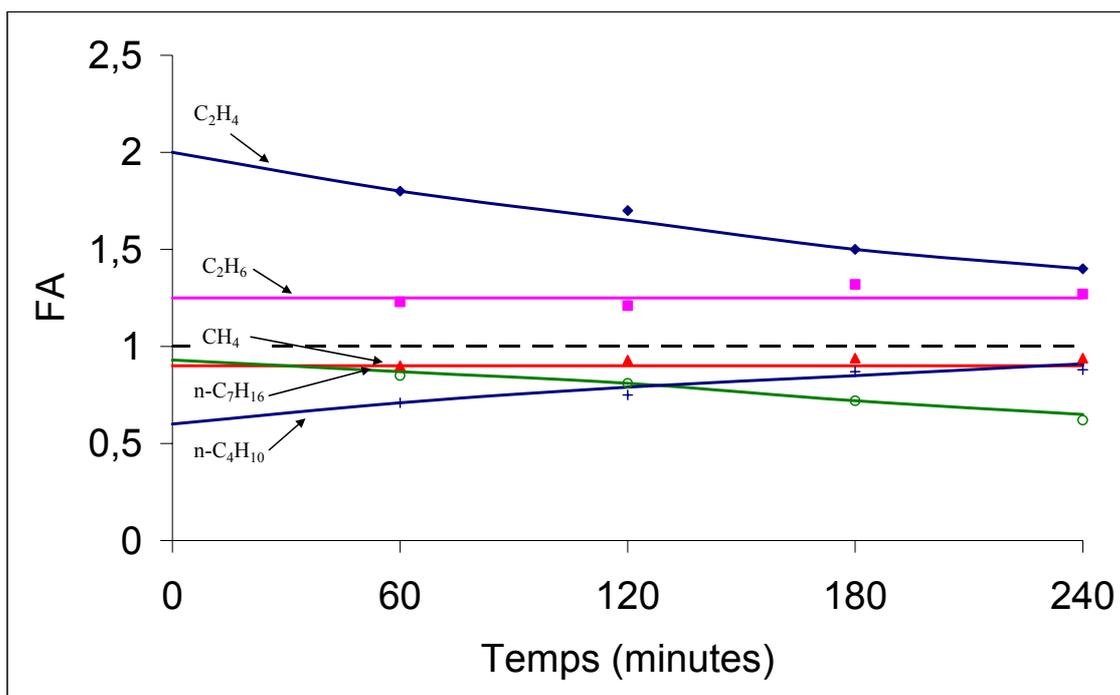


Figure 6-16

Si, pour un produit donné, la comparaison quantitative des FA, aux deux températures, n'est pas possible, il est toutefois certain que, **qualitativement**, l'influence accélératrice de TBHP est bien supérieure à 250°C qu'à 450°C. A titre d'exemple, à 450°C,  $FA_{C_2H_4}$  est de l'ordre de 2 (Figure 6-16). Sur la figure 6-5, à 250°C, la valeur, non mesurable, de  $x_{C_2H_4}$  venant de l'octane **seul** est, **au maximum**, de l'ordre de  $10^{-5}$  % ce qui correspondrait à un  $FA > 10^2$ . Il en est de même avec les autres produits.

On retrouve bien, expérimentalement, **l'influence de la température sur l'effet inducteur**, prévue au chapitre 4 (§ 4-1).

#### **6-1-5- Influence de la teneur en inducteur**

La figure 6-17 montre l'évolution de la fraction molaire du n-octane, à 450°C, en fonction du temps, pour 3 teneurs relatives différentes de TBHP :

$$\frac{x_{TBHP}}{x_{n-octane}} = 38 \%, 19 \%, \text{ et } 9,6 \%, \text{ respectivement.}$$

On voit clairement que **l'accélération de la pyrolyse du n-octane est d'autant plus forte que la teneur en inducteur est plus grande**. On retrouve, ici également, les conclusions de l'étude théorique du chapitre 4 (§ 4-1).

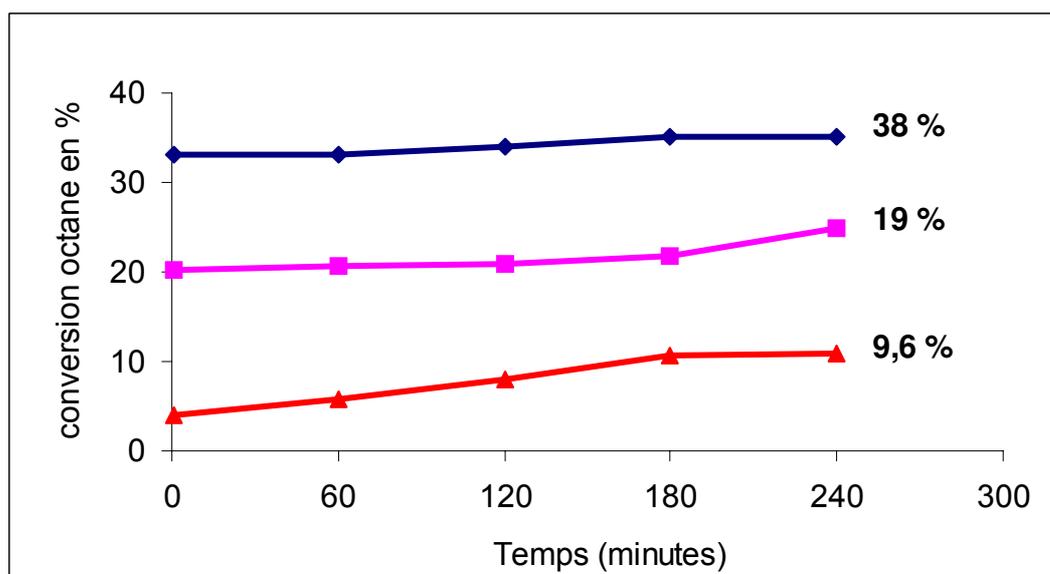


Figure 6-17- Evolution, en fonction du temps, des conversions de l'octane, dans le mélange binaire octane-tertiobutylhydroperoxyde, pour trois teneurs en tertiobutylhydroperoxyde, à 450°C.

#### **6-1-6- Influence du TBHP sur la sélectivité des produits**

Il est important de savoir si la présence de TBHP modifie ou pas la répartition des produits dans la pyrolyse induite, par rapport à celle dans la pyrolyse du n-octane seul.

Pour ce faire, on raisonnera sur les **produits spécifiques de la décomposition du n-octane (seul)**, c'est-à-dire ceux figurant en caractères gras, en tête du § 6-1-3.

On définit la sélectivité  $S_j$  d'un produit  $j$  de la façon suivante :

$$S_j = \frac{C_j}{\sum_j C_j}$$

où la somme au dénominateur correspond aux concentrations de **tous les produits spécifiques** en question.

Le but étant de comparer, pour chacun de ces produits, la sélectivité  $S_j$  dans la pyrolyse de l'octane seul et celle dans le mélange binaire, on ne peut travailler qu'à 450°C.

Sur les figures 6-18 à 6-25 qui suivent, on porte, à 450°C, pour chaque produit  $j$  :  $S_{j \text{ mélange}}$  en fonction de  $S_{j \text{ octane pur}}$  et ceci pour 4 valeurs du temps. La première bissectrice est également tracée.

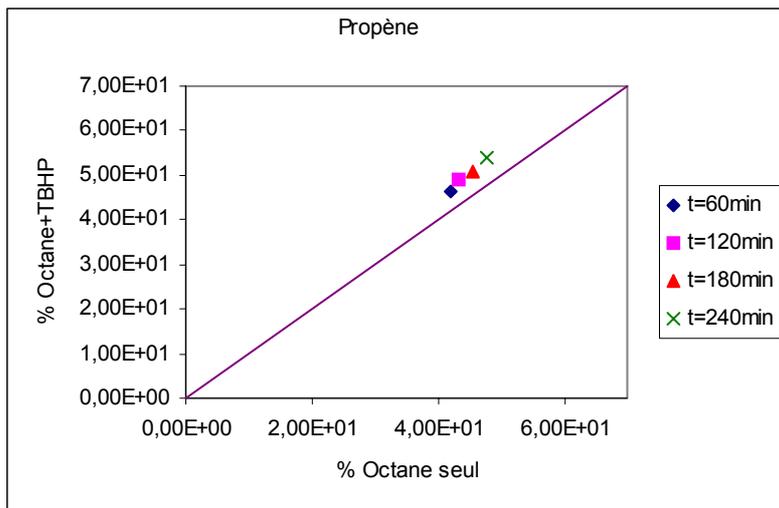


Figure 6-18

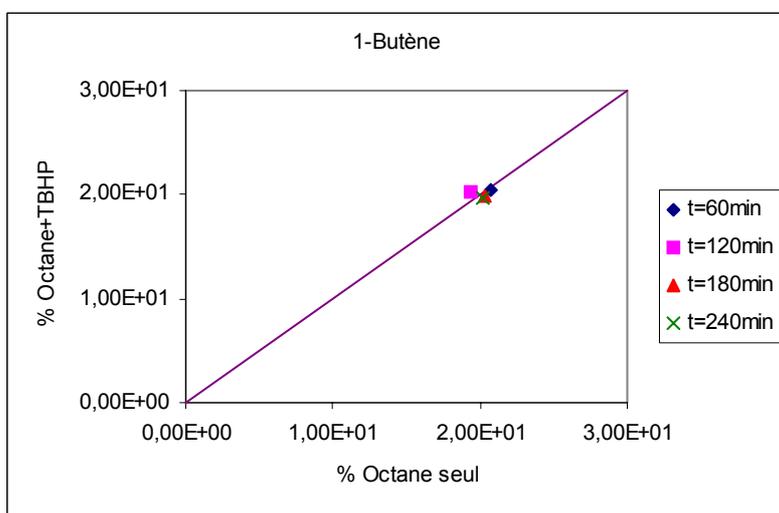


Figure 6-19

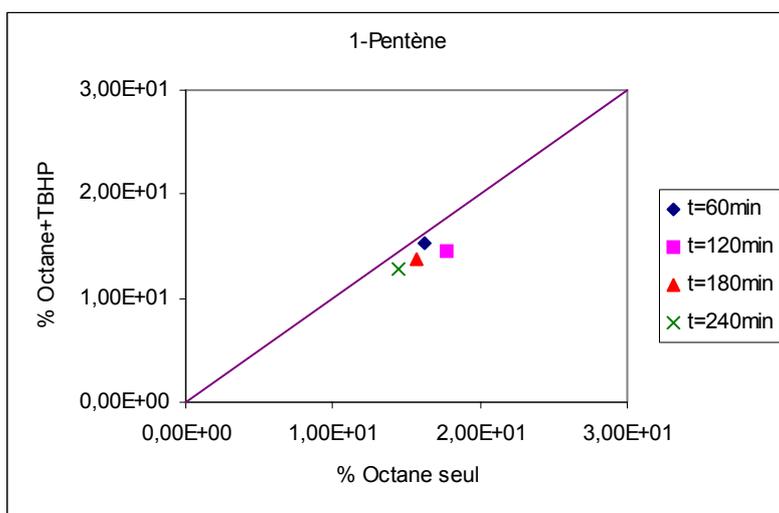


Figure 6-20

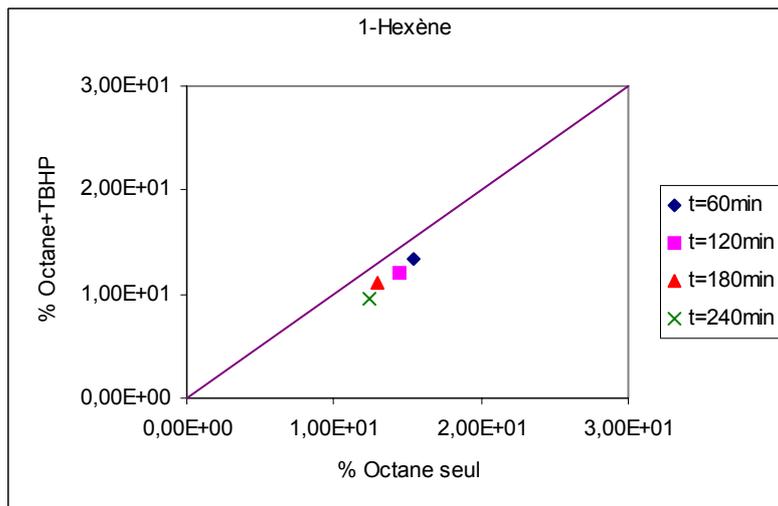


Figure 6-21

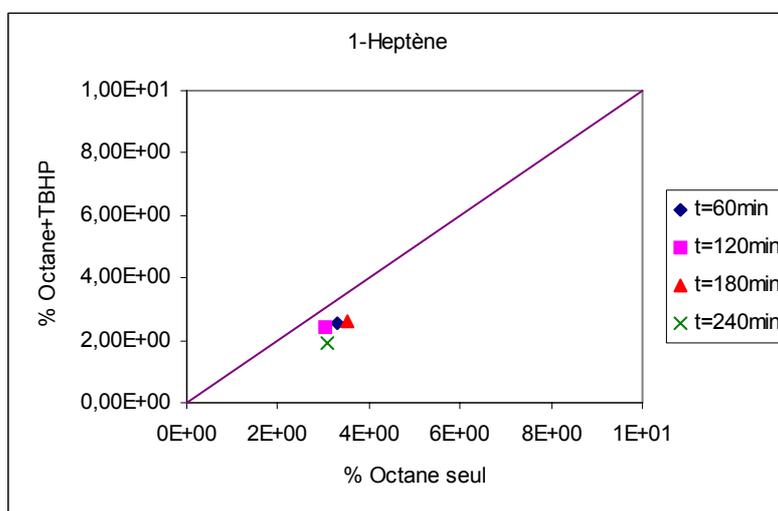


Figure 6-22

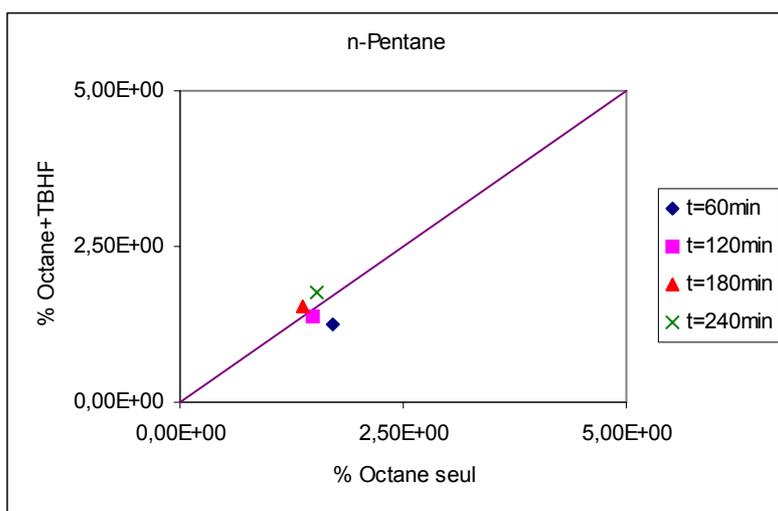


Figure 6-23

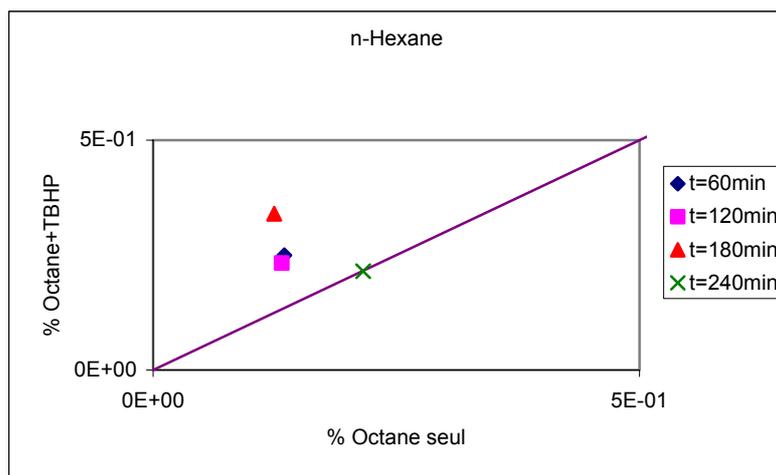


Figure 6-24

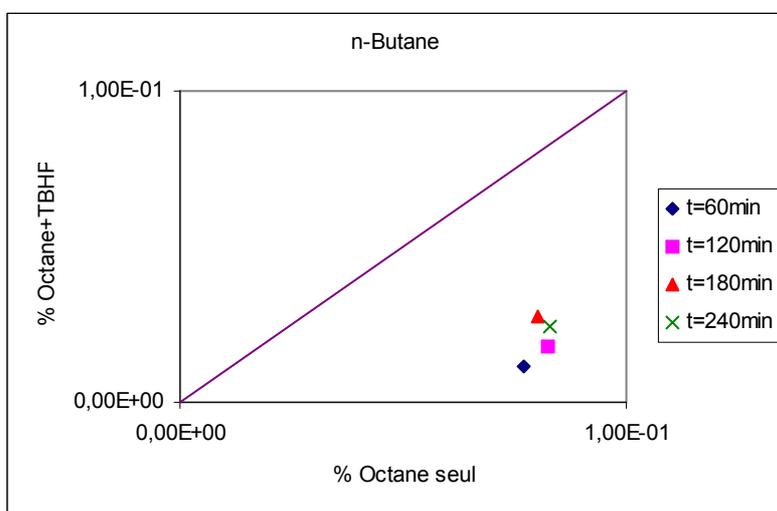


Figure 6-25

Figures 6-18 à 6-25- Comparaison de la sélectivité des produits dans la pyrolyse de l'octane seul et dans celle du mélange binaire octane-tertibutylhydroperoxyde, pour 4 temps de pyrolyse, à 450°C.

Pour les 6 premiers produits ( $C_3H_6$ ,  $1-C_4H_8$ ,  $1-C_5H_{10}$ ,  $1-C_6H_{12}$ ,  $1-C_7H_{14}$  et  $n-C_5H_{12}$ ) on voit que les points expérimentaux sont extrêmement proches de la bissectrice : **leur sélectivité n'est donc que très peu modifiée par l'effet accélérateur de l'inducteur.**

Pour  $n-C_6H_{14}$  (Figure 6-24) et  $n-C_4H_{10}$  (Figure 6-25) les points s'éloignent de la bissectrice, mais il faut souligner que ces deux produits sont en très faible quantité et donc que les valeurs expérimentales sont imprécises. On n'attachera donc pas grande importance à ces deux figures.

La présence de l'inducteur ne modifie donc pas, de façon significative, à 450°C, la sélectivité des différents produits spécifiques importants de la pyrolyse du n-octane. On peut supposer – sans pouvoir le prouver expérimentalement, bien sûr ! – qu'il en est de même à 250°C, puisque **le mécanisme d'action de l'inducteur est identique** aux deux températures. Ceci signifie que l'on a accès **aux sélectivités dans la pyrolyse du n-octane à 250°C** (qui demanderait des temps "géologiques") à partir des sélectivités dans la **réaction thermique du n-octane induite par TBHP**, à la même température.

En revanche on n'accède pas, même indirectement, aux **vitesses** de formation des produits à basse température. Seule une **simulation numérique** le permet, comme le montre le paragraphe suivant.

## **6-2- MODELISATION MECANISTIQUE**

### **6-2-1- Principe**

Le mécanisme détaillé de pyrolyse du mélange binaire n-octane-TBHP est composé de 3 sous-mécanismes :

- ▶ le mécanisme détaillé de décomposition thermique du n-octane seul impliquant 180 processus élémentaires [cf Annexe 3-4]
- ▶ le mécanisme détaillé de pyrolyse du TBHP comprenant 73 processus élémentaires [cf Annexe 5-4]

Remarquons dès maintenant que 8 processus élémentaires sont communs aux 2 mécanismes précédents et ne devront pas être écrits 2 fois lors de la réunion de ces mécanismes. Le mécanisme, partiel, résultant de cette réunion contient donc 245 processus (et non 253).

▶ des processus dits de "**croisement**" qui correspondent aux réactions des radicaux impliqués dans le mécanisme de pyrolyse du réactif 1 sur le réactif 2 et réciproquement.

On écrit ainsi :

- \* 28 processus de métathèse des radicaux du TBHP sur le n-octane
- \* 38 processus de métathèse des radicaux du n-octane sur le TBHP
- \* 131 processus de terminaison nouveaux

soit, au total, **197 processus de croisement**.

Pour être exhaustif, le mécanisme du n-octane **pur** a été complété au niveau des **terminaisons** ; ainsi **203** processus de recombinaison ou dismutation radicalaires sont venus s'ajouter aux 7 terminaisons préexistantes.

Donc le mécanisme censé représenter la pyrolyse du mélange binaire comprend :

- \* 245 processus : réunion des deux mécanismes
- 400 { \* 203 nouveaux processus de terminaison pour le mécanisme du n-octane pur
- \* 197 processus de croisement

Total : 645 processus.

On trouvera, en Annexe 6-3, les 400 processus numérotés de 246 à 645, complétant les 2 mécanismes des Annexes 3-4 et 5-4.

### **6-2-2- Résultats des simulations**

Les simulations de la décomposition du mélange binaire : octane-TBHP correspondent aux conditions suivantes :

- fractions molaires initiales :  $x_{\text{octane}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \%$   
 $x_{\text{TBHP}} = 2,7 \cdot 10^{-2} \%$
- pression totale : 1200 Torr
- températures : 250°C et 450°C.

Les figures 6-26 à 6-35 montrent l'évolution des fractions molaires, en %, des produits les plus représentatifs de la pyrolyse du mélange binaire à 250°C.

On remarque que les ordres de grandeur des fractions molaires simulées (courbes) sont, généralement, en bon accord avec les valeurs expérimentales (points). Les écarts sont plus importants pour l'isobutène, le 1-pentène et le 1-hexène. Quant au MTBE, on retrouve le même problème que dans la pyrolyse de TBHP pur : la simulation conduit à des quantités extrêmement faibles de cet éther, sans que l'on en comprenne la raison....

Les figures 6-36 à 6-42 correspondent aux simulations à 450°C. Les conclusions sont voisines de celles à 250°C. On retrouve le même problème avec le 1-pentène et le MTBE.

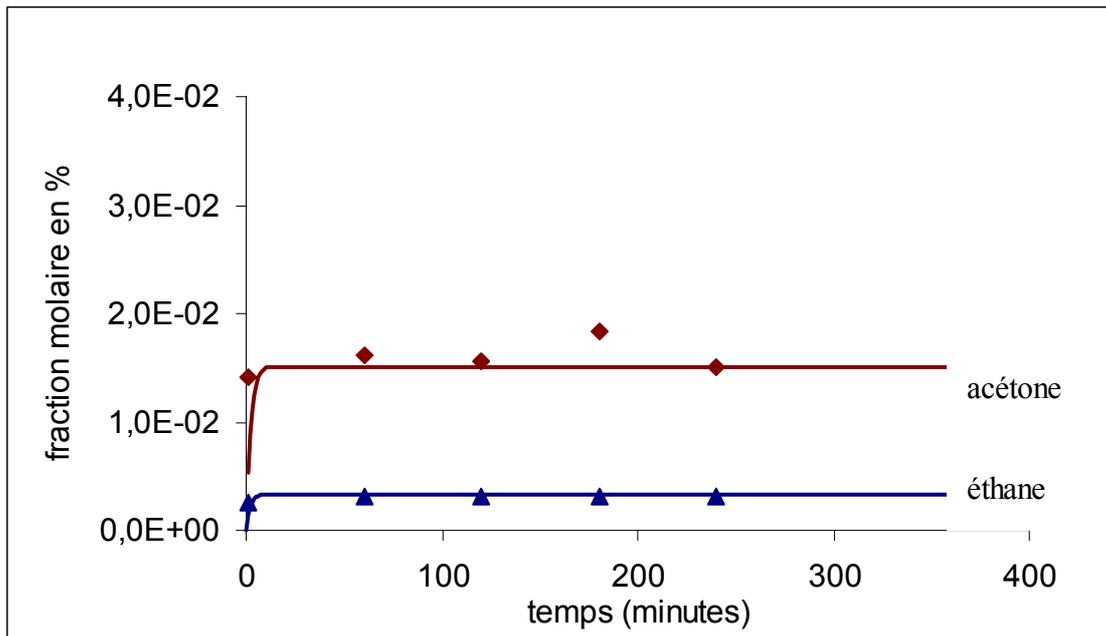


Figure 6-26

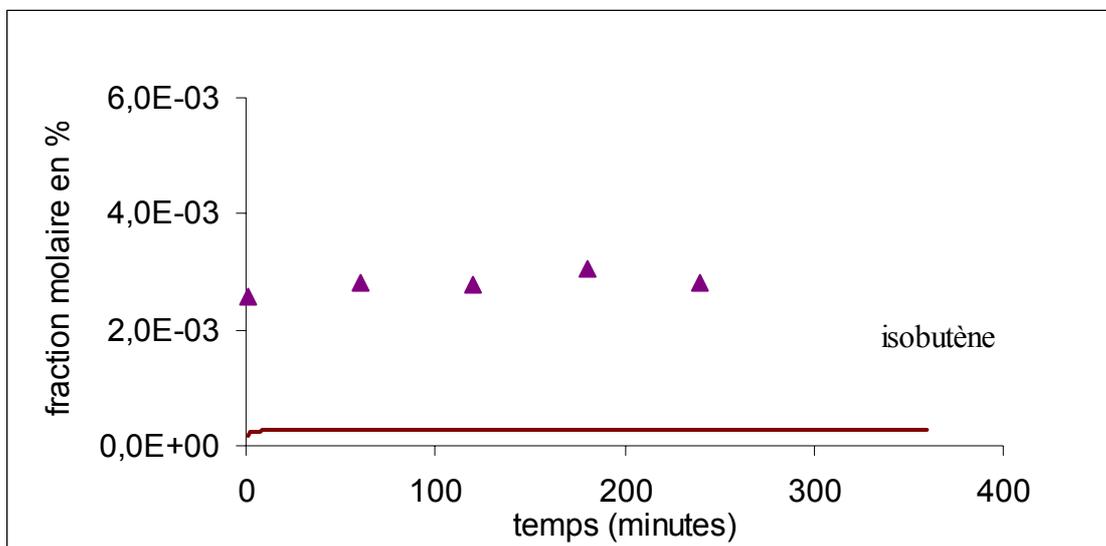


Figure 6-27

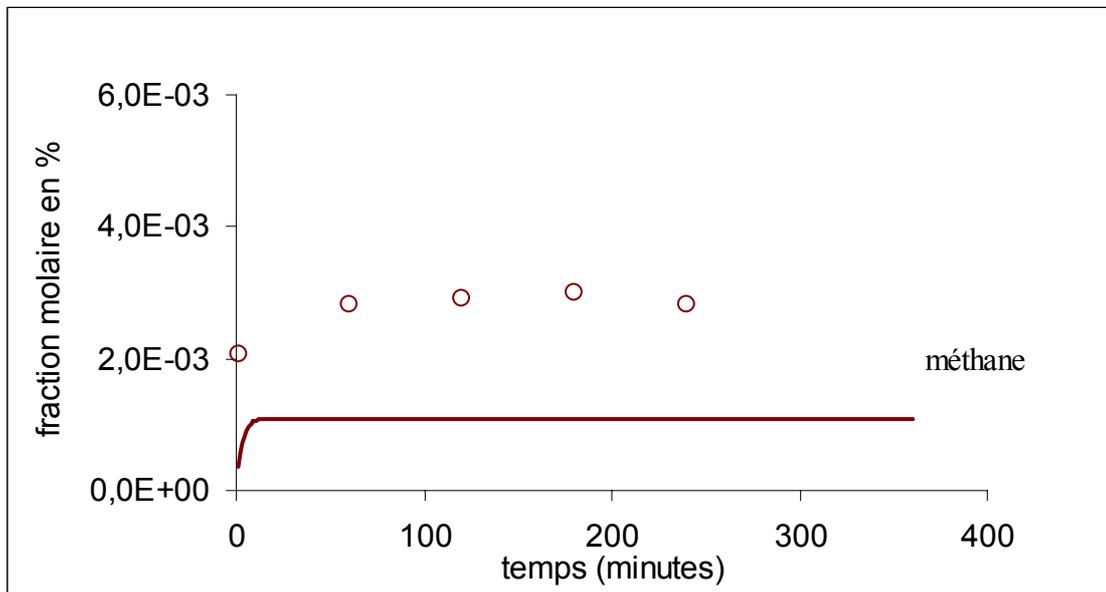


Figure 6-28

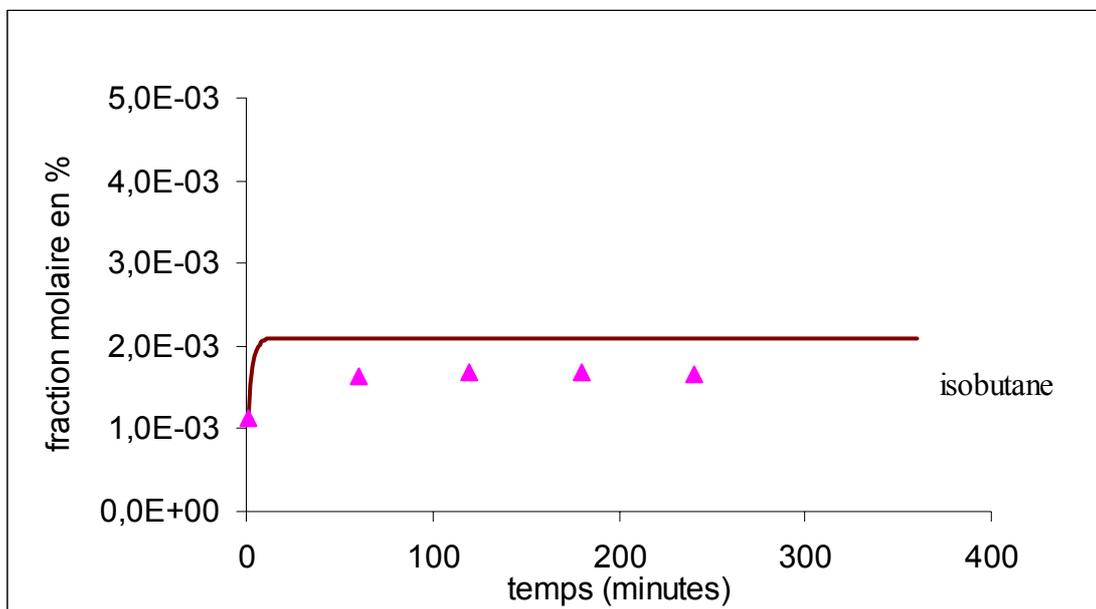
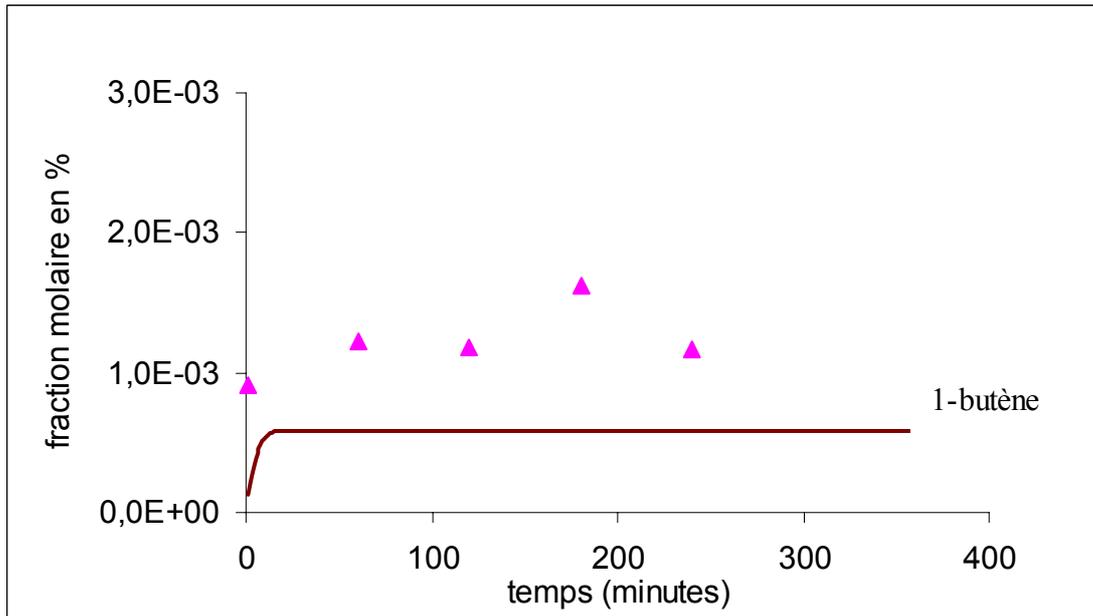
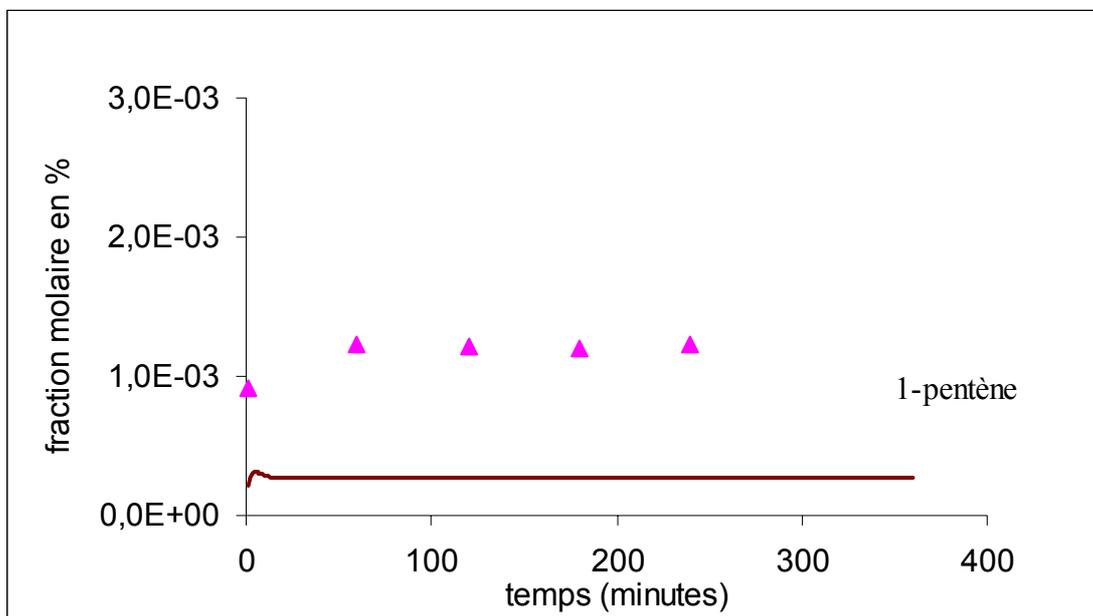


Figure 6-29

*Figure 6-30**Figure 6-31*

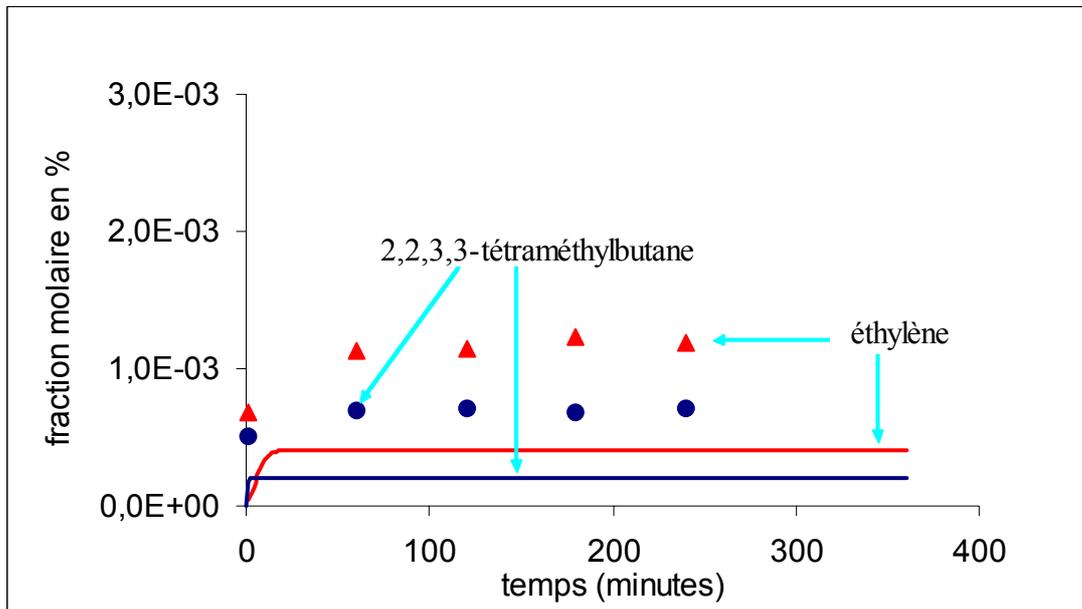


Figure 6-32

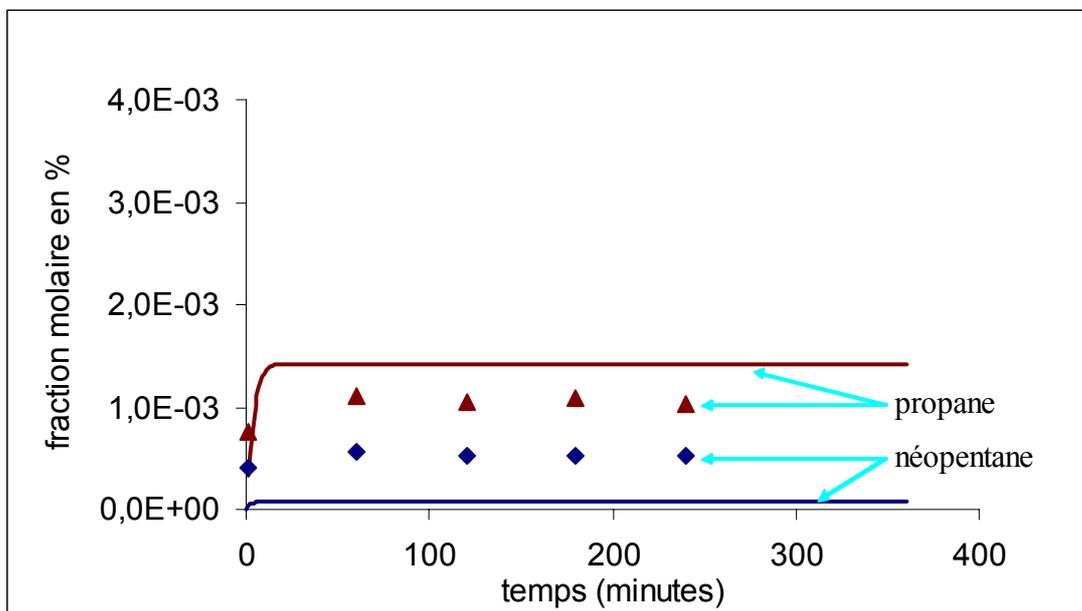


Figure 6-33

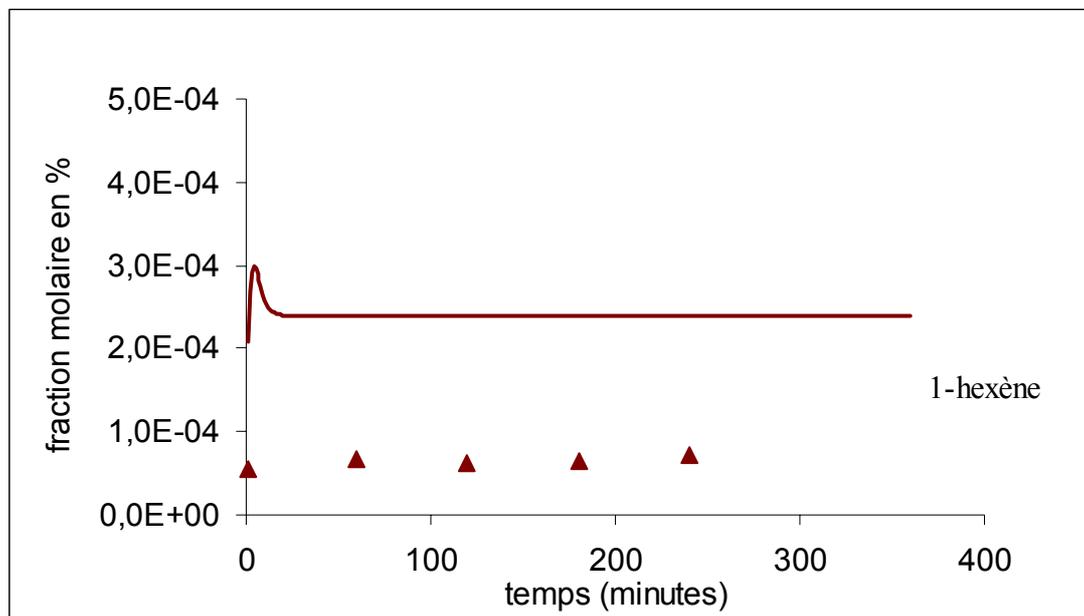


Figure 6-34

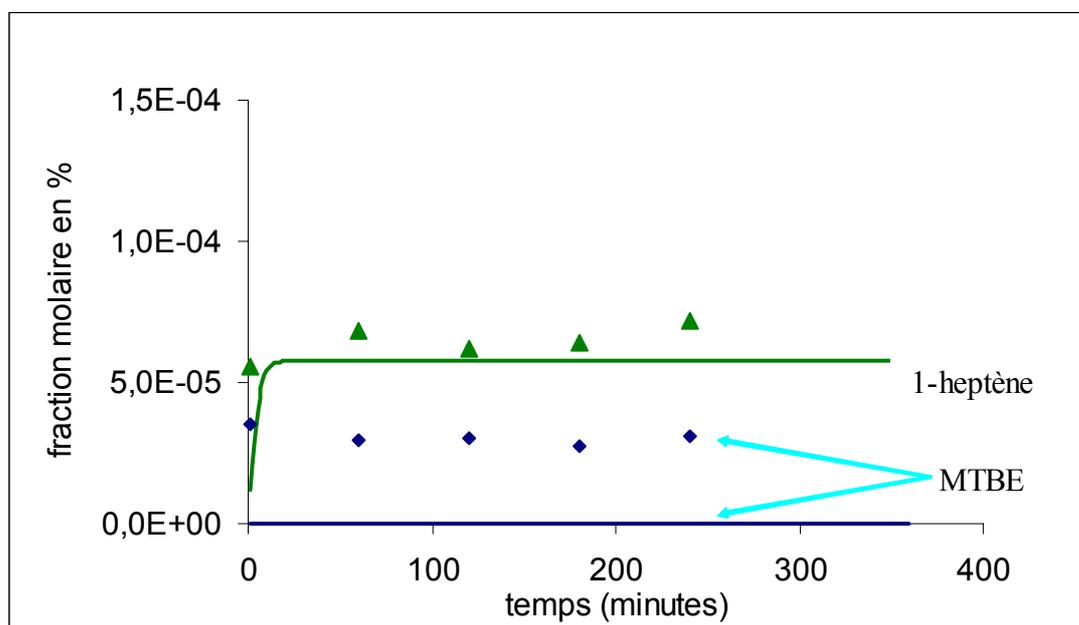


Figure 6-35

Figures 6-26 à 6-35- Fractions molaires (en %) expérimentales (points) et simulées (courbes) des produits de pyrolyse du mélange binaire octane-tertiobutylhydroperoxyde, à 250°C.  $x_{\text{octane}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \%$  et  $x_{\text{TBHP}} = 2,7 \cdot 10^{-2} \%$

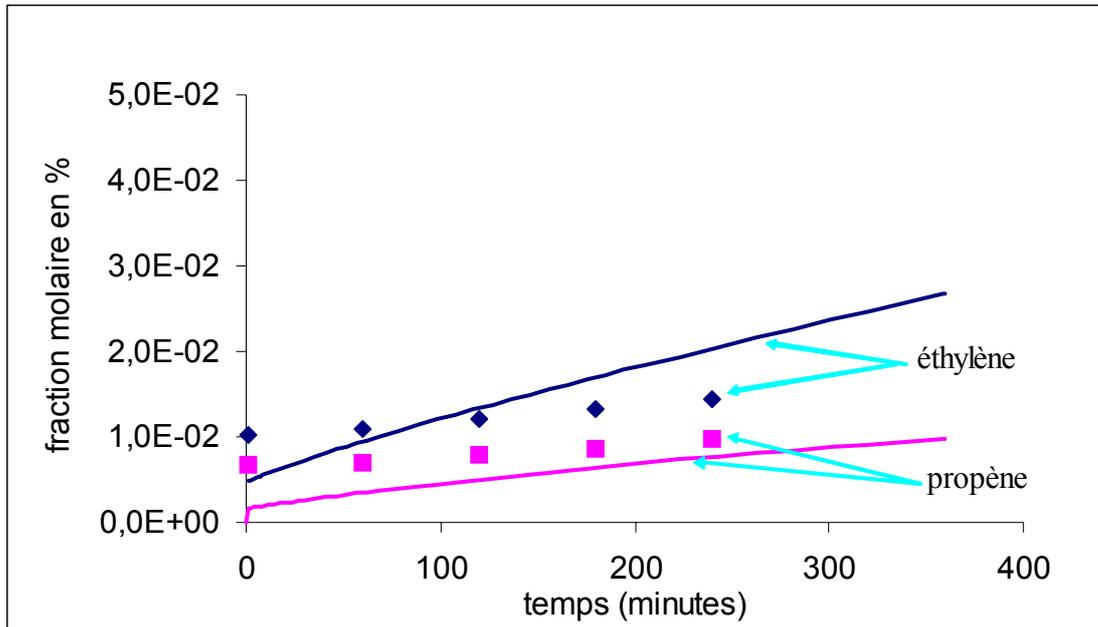


Figure 6-36

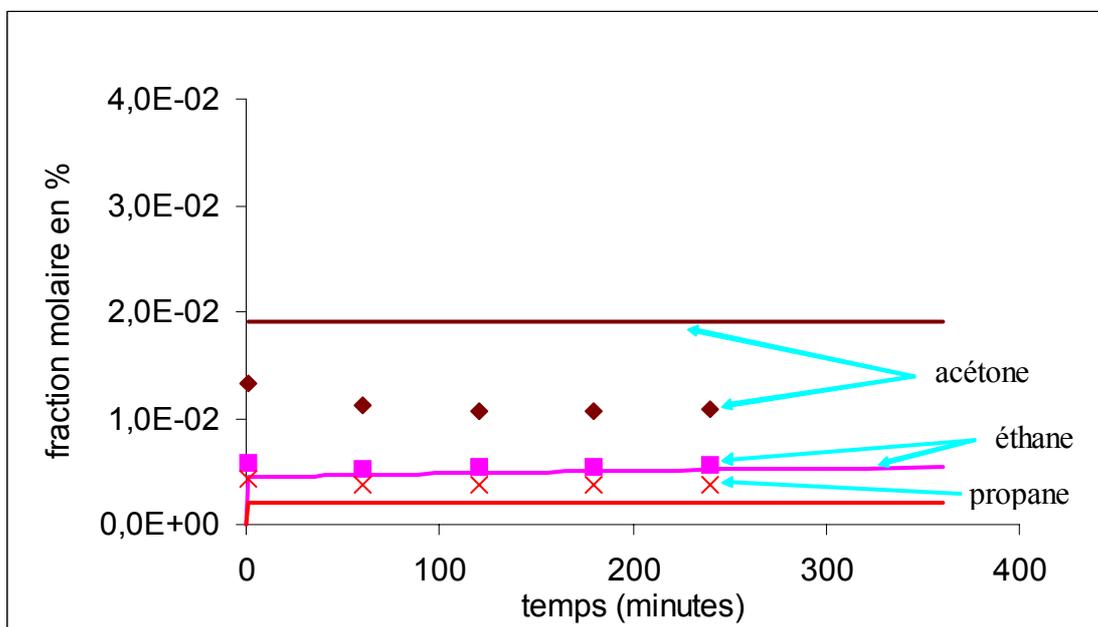


Figure 6-37

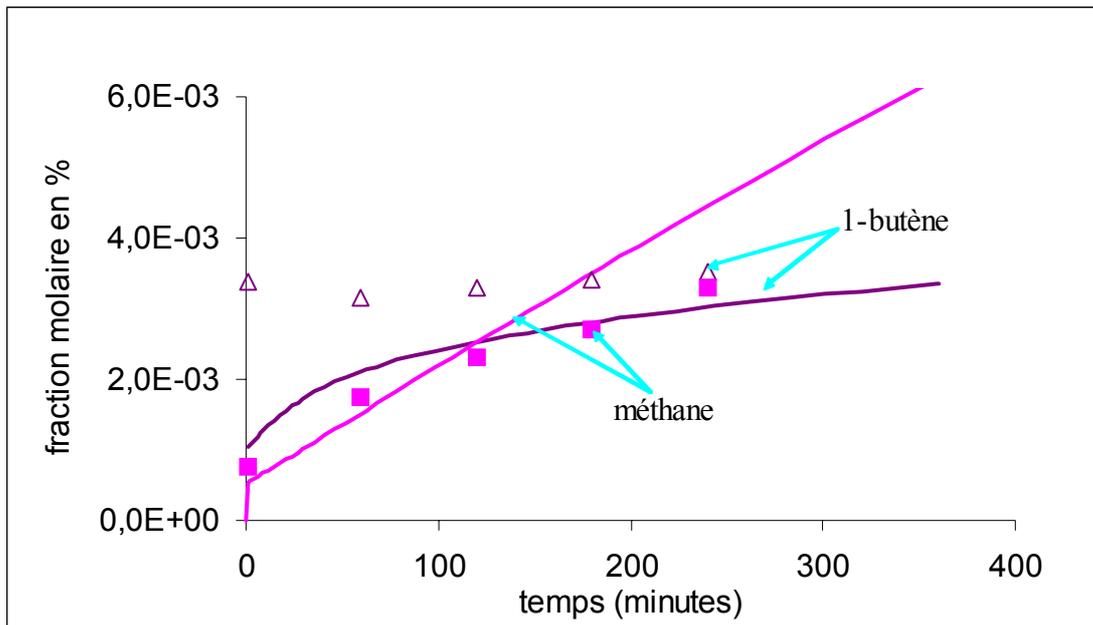


Figure 6-38

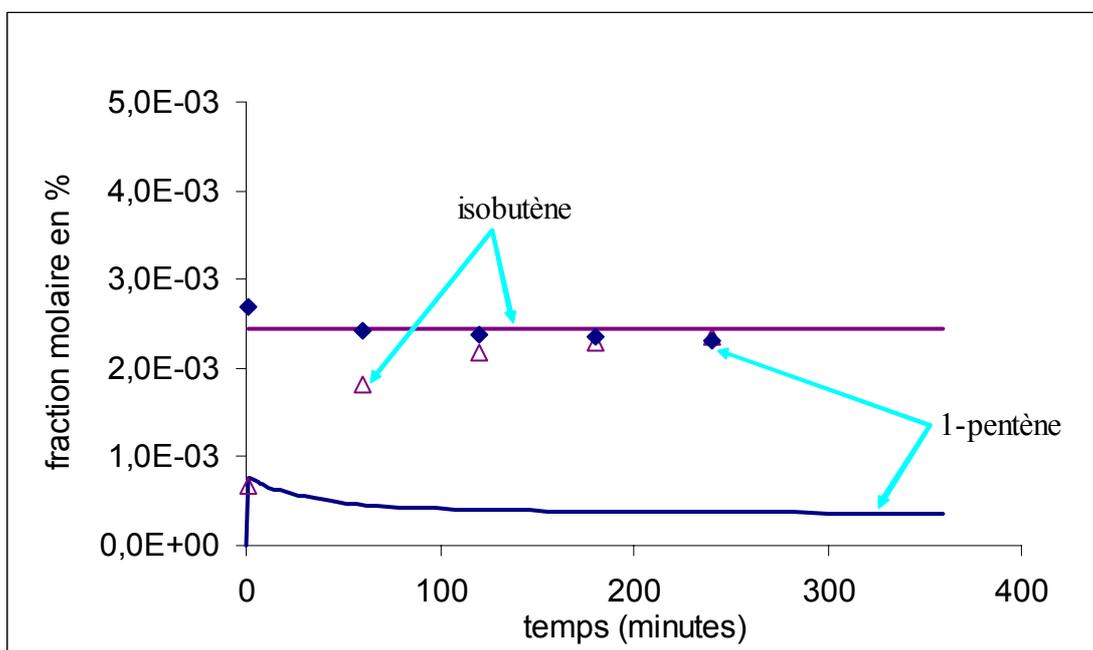


Figure 6-39

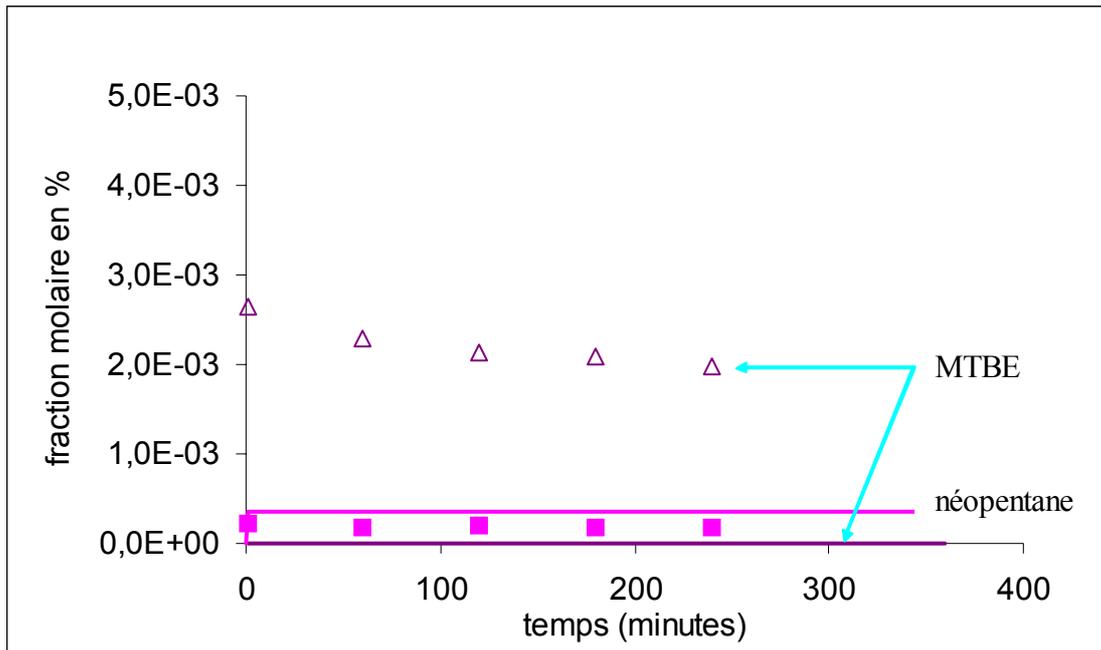


Figure 6-40

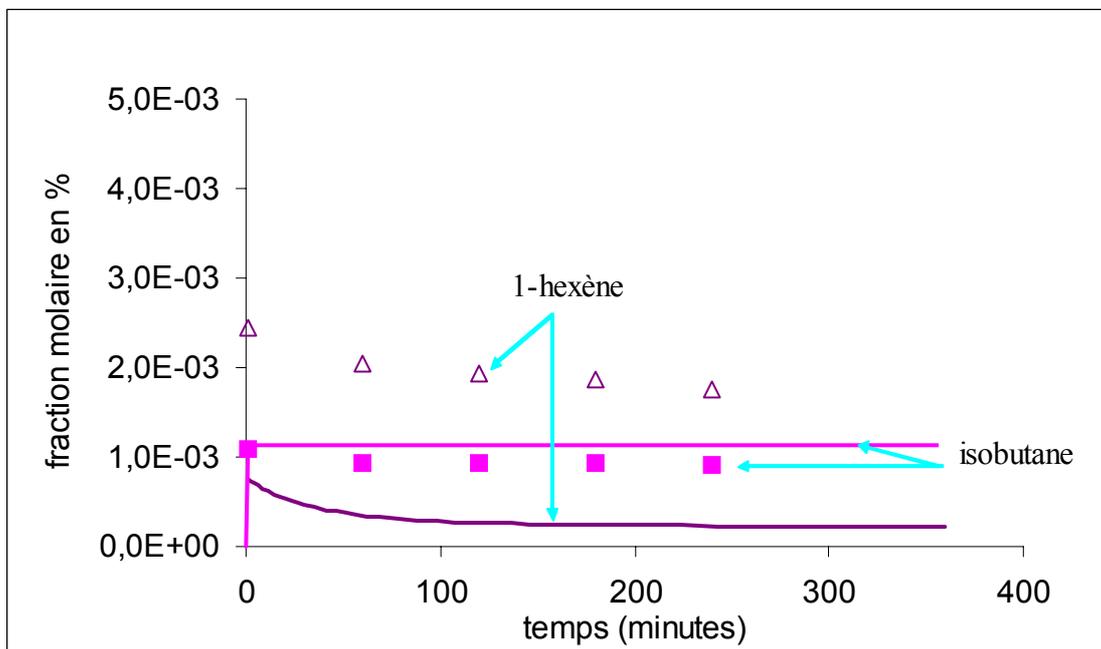


Figure 6-41

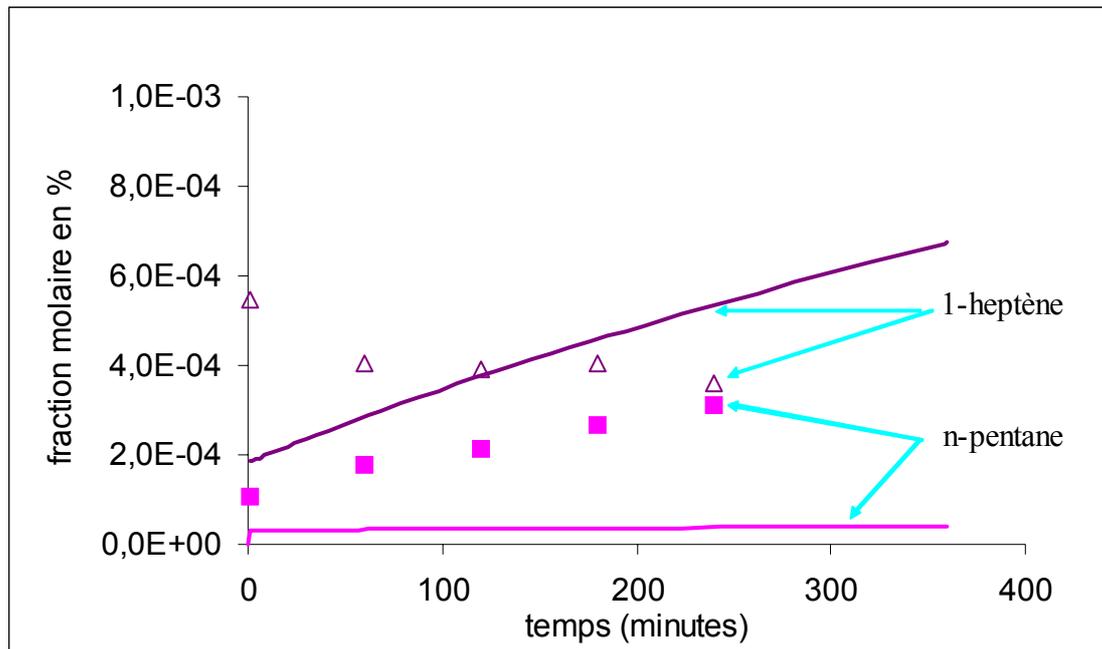


Figure 6-42

Figures 6-36 à 6-42- Fractions molaires (en %) expérimentales (points) et simulées (courbes) des produits de pyrolyse du mélange binaire octane-tertiobutylhydroperoxyde, à 450°C.  $x_{\text{octane}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \%$  et  $x_{\text{TBHP}} = 2,7 \cdot 10^{-2} \%$

## **Conclusion**

L'étude de la réaction thermique du mélange binaire n-octane-TBHP montre que le **tertiobutylhydroperoxyde accélère fortement** la décomposition de l'alcane. Cet effet est d'autant plus marqué que **la teneur en inducteur est élevée** et que **la température est basse**.

La **sélectivité** des produits représentatifs de la pyrolyse de l'octane est **la même**, à 450°C, **en absence ou en présence de l'inducteur**. Le mécanisme cinétique d'action de cet additif étant le même à 250°C ou 450°C, on peut penser qu'à 250°C également, la sélectivité n'est pas modifiée par la présence de TBHP. On peut ainsi accéder – indirectement – à la **sélectivité dans la pyrolyse du n-octane pur, à 250°C, par étude de la réaction induite**.

Le mécanisme radicalaire regroupant les sous-mécanismes de pyrolyse du **n-octane seul**, du **TBHP pur** et les **réactions de croisement** entre ces deux sous-mécanismes (au total 645 processus élémentaires) permet de rendre compte, par simulation, de l'essentiel des résultats expérimentaux, tant à 250°C qu'à 450°C.

## **CHAPITRE 7**

### **PYROLYSES A HAUTE PRESSION**

Nous avons montré que le TBHP accélérât fortement la pyrolyse de l'octane dans nos conditions de "Basse Pression" (cf chapitre 6). En particulier, nous avons pu suivre, en présence d'inducteur, des pyrolyses à 250°C, température pour laquelle l'octane ne se pyrolyse que pour des temps géologiques.

Dans ce chapitre, nous allons explorer les possibilités d'emploi d'un inducteur et ses effets lors de **pyrolyses à haute pression (700 bar)** pour nous rapprocher des conditions géologiques.

Nous étudierons tout d'abord la pyrolyse de **l'octane en présence de TBHP** à 450 et 250°C, puis nous testerons l'influence de l'inducteur sur une **huile naturelle** riche en alcanes, une huile du Kazakhstan.

### **7-1- CONDITIONS EXPERIMENTALES**

Les techniques expérimentales, les méthodes d'analyse ainsi que le mode opératoire ont été présentés dans le chapitre 2. Les pyrolyses sont réalisées en réacteur fermé à pression fixe et volume variable, en tubes en or scellés. Ces expériences ont été effectuées au G2R en collaboration avec Frédéric Lannuzel. Les pyrolyses ont été réalisées dans les conditions suivantes :

- pression du réacteur : 700 bar, ainsi que 100 et 10 bar pour quelques pyrolyses
- quantité de réactifs : 6 à 12,5 µl à 700 bar (2,5 µl à 10 bar)
- température : 250 et 450°C
- temps de réaction : 1 h et 3 h

Les systèmes réactionnels étudiés sont :

- l'octane pur,
- le mélange octane-TBHP dans un rapport molaire de 2,5 (soit 40 % d'inducteur ajouté)
- le mélange huile-TBHP dans un rapport volumique de 5 / 1,5 µl

Les mélanges sont réalisés lors du remplissage du réacteur par introductions successives des réactifs à l'aide d'une seringue microlitre. Pour chaque condition, plusieurs tubes identiques (3) sont pyrolysés et nous effectuons la moyenne des analyses.

## 7-2- PYROLYSES A 700 BAR ET 450°C

### 7-2-1- Pyrolyse de l'octane pur

La pyrolyse de l'**octane pur** à haute pression est beaucoup plus rapide qu'à basse pression ; en effet, à 450°C et pour des temps de réaction de 1 h et 3 h, on observe une conversion de 70 et 90 %, à comparer aux 4 et 9 % obtenus pour environ 1 Torr (cf § 3-3). Les produits de réaction sont par ordre d'importance :

- les alcanes :  $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ , ...
- les alcènes, en quantité bien inférieure aux alcanes.

On obtient donc une répartition des produits très différente de celle observée à très basse pression (cf § 3) ; tous les alcanes sont majoritaires par rapport aux alcènes et en particulier  $\text{C}_2\text{H}_4$ . Cette chimie à haute pression est comparable à celle observée par Valérie Burklé [2001] dans les mêmes conditions, pour la pyrolyse de l'hexadécane.

Le détail des résultats expérimentaux est présenté dans le paragraphe 7-2-3 avec ceux du mélange octane-TBHP.

### 7-2-2- Pyrolyse du TBHP pur

Les produits principaux de la **pyrolyse du TBHP à 700 bar** sont : (méthane + éthane), propane, isobutane, néopentane, 2,2,3,3 tétraméthylbutane, acétone. On retrouve certains des produits observés à basse pression, mais l'étude à 700 bar n'a pas été détaillée. La figure 7-1 montre que la conversion est déjà totale dès 1 h, comme c'est le cas à basse pression.

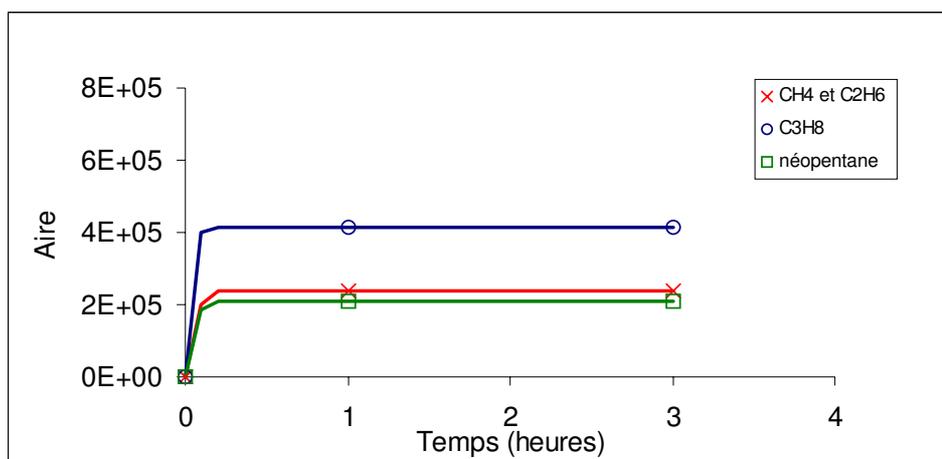


Figure 7-1- Formation de quelques produits de pyrolyse du TBHP, à 700 bar et 450°C

### 7-2-3- Pyrolyse de mélanges octane + TBHP

Nous avons réalisé des pyrolyses, à 450°C, de mélanges contenant la même quantité d'octane que dans la pyrolyse de l'octane pur, auquel on a ajouté l'inducteur (40% molaire / octane). La figure 7-2 présente les résultats obtenus avec **l'octane pur** et **en mélange avec le TBHP**. On constate un petit effet accélérateur du TBHP sur la formation de CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> et, de façon moins sensible, de C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>. Il faut noter que seul ce dernier est un produit réellement spécifique du n-octane. L'effet de l'inducteur n'est pas sensible sur la concentration de l'octane et donc la conversion, mais cela peut être dû aux fortes conversions. On peut en conclure, qu'à **haute pression**, l'inducteur a un **effet accélérateur assez faible** sur la pyrolyse de l'octane, contrairement aux résultats obtenus à faible pression.

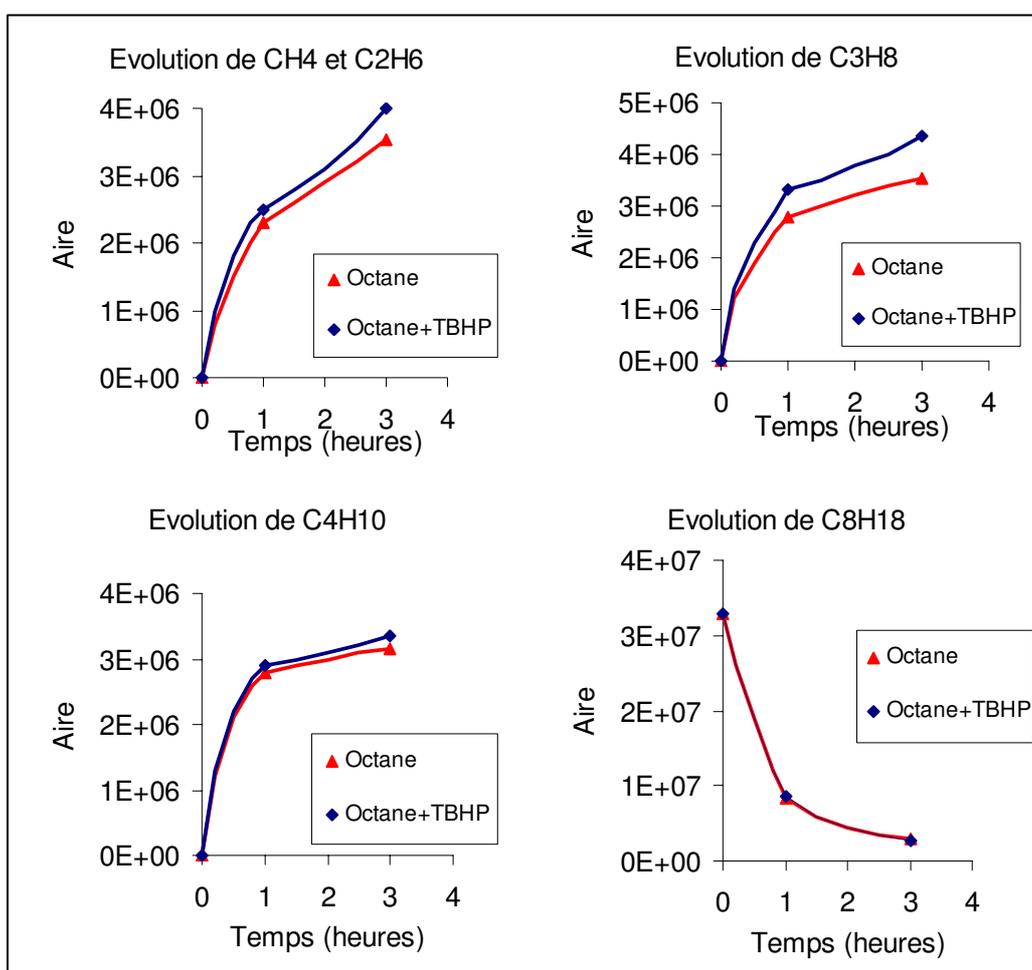


Figure 7-2- Influence du TBHP (40% molaire ajouté) sur la pyrolyse de l'octane à 700 bar et 450°C

### 7-3- INFLUENCE DE LA PRESSION SUR LA PROLYSE DE MELANGES

L'effet accélérateur de l'inducteur sur la pyrolyse de l'octane est très différent à basse pression (1 Torr) ou haute pression (700 bar). Les techniques expérimentales utilisées étant différentes, afin de faire la part entre l'influence de la pression sur l'effet de l'inducteur et l'influence éventuelle des techniques expérimentales, nous avons étudié, avec la même technique (tube en or scellé), la pyrolyse du mélange à d'autres pressions : 100 bar et environ 10 bar.

#### 7-3-1-Résultats obtenus à 100 bar

Nous avons répété à 100 bar les mêmes expériences qu'à 700 bar en pyrolysant l'octane pur et en mélange, à 450°C et 1 heure (cf figure 7-3). Un seul temps de pyrolyse a été étudié; c'est pourquoi les courbes tracées avec seulement deux points, sont a priori.

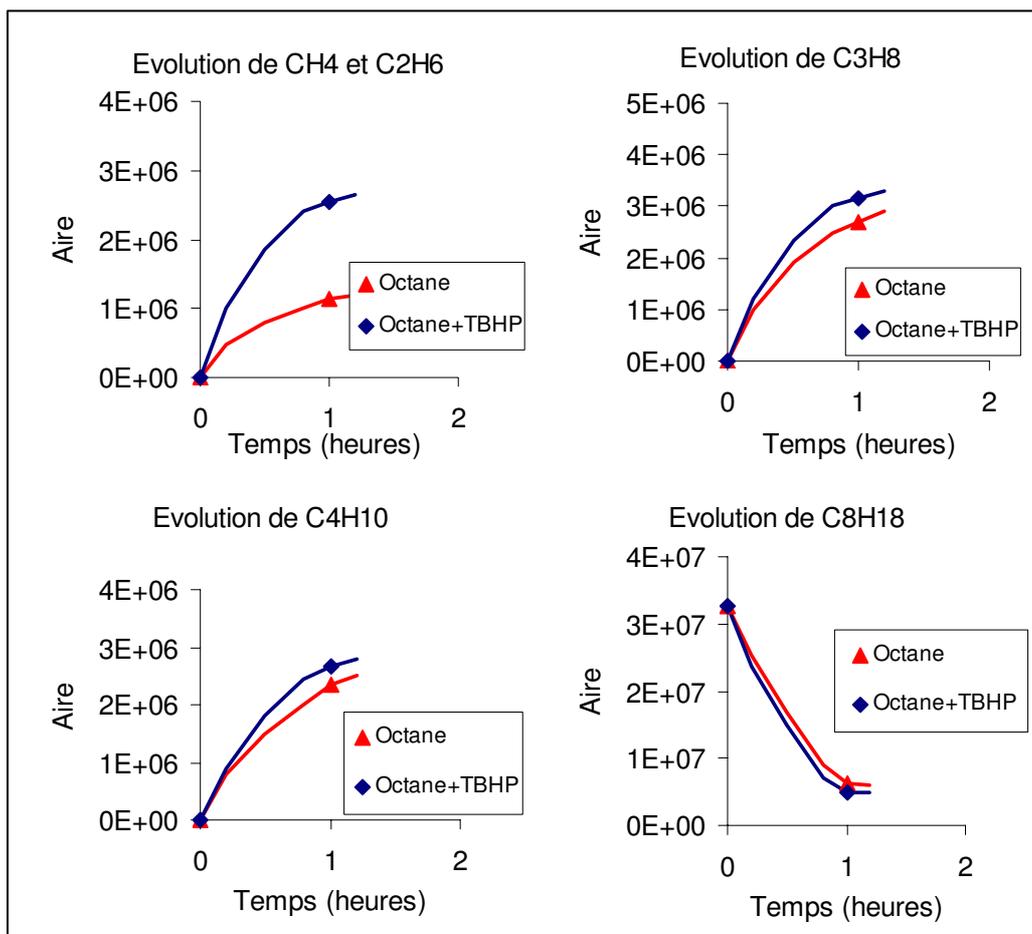


Figure 7-3- Influence du TBHP (40% molaire ajouté) sur la pyrolyse de l'octane à 100 bar et 450°C

A 450°C, le taux de conversion de l'octane semble passé par un maximum puisque les valeurs observées pour 1 heure de réaction sont les suivantes :

- environ 4 % à basse pression (~ 1 Torr)
- environ 81 % à 100 bar
- environ 74 % à 700 bar

Ce phénomène a déjà été signalé dans le cas de la pyrolyse du nC<sub>25</sub> [Béhar *et al* 1996].

On constate **un effet accélérateur du TBHP** plus fort à 100 bar qu'à 700 bar, toutes choses égales par ailleurs.

### **7-3-2-Résultats pour une pression entre 5-10 bar**

En utilisant la technique de pyrolyse en milieu confiné, on ne peut pas atteindre les basses pressions voisines de 1000 torr utilisées dans les chapitres 3 à 6. Les pressions les plus basses sont obtenues en mettant directement les tubes réacteurs dans un four à 450°C, à pression atmosphérique, sans contre pression extérieure. Dans ces conditions la pression de la réaction est estimée entre 5 et 10 bar, compte tenu de la quantité de réactif introduite dans le réacteur et de son volume. Cette quantité est limitée à 2,5 µl pour éviter l'explosion des capsules lors de la mise en température sans contre pression ; les aires ne sont donc pas comparables avec celles des autres séries d'expériences.

Nous avons ainsi pyrolysé, à 450°C, vers 10 bar et 1 heure, l'**octane pur** et en **mélange** (rapport octane/TBHP = 2,5 ). Les résultats sont présentés figure 7-4. On observe une accélération de la formation des différents alcanes plus importante qu'à 100 bar.

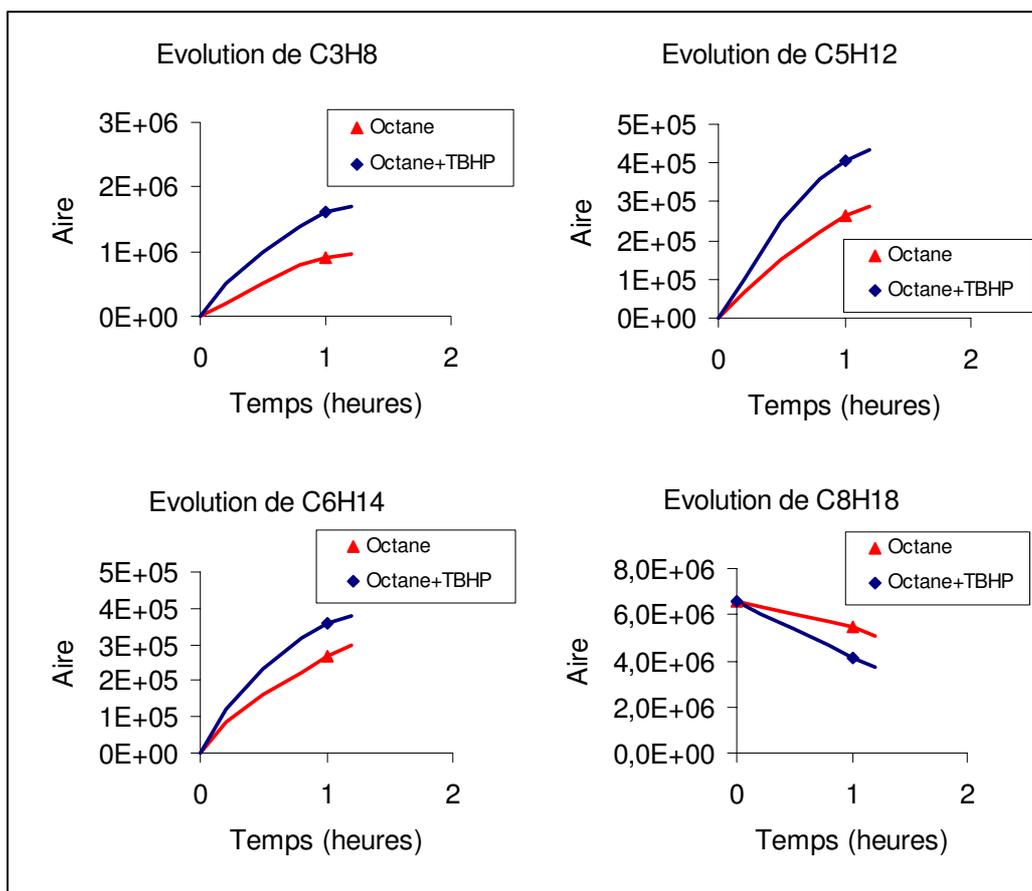


Figure 7-4- Influence du TBHP (40% molaire ajouté) sur la pyrolyse de l'octane vers **10 bar** et **450°C**

### 7-3-3- Conclusion sur l'effet de la pression

On a donc observé un **effet accélérateur du TBHP** sur la pyrolyse de l'octane qui **diminue fortement quand la pression augmente de 10 bar à 700 bar**, alors que cela n'était pas attendu au vu du mécanisme d'accélération. Cette limitation des co-réactions en réacteur confiné, quand la pression augmente, pourrait être due à des phénomènes physiques tels que :

- effet cage
- ségrégation ou mauvais micro-mélange
- séparation de phases.

Nous reviendrons sur ces hypothèses dans la conclusion.

Notons qu'un phénomène semblable est observé pour **l'inhibition de la pyrolyse de l'octane par le toluène, inhibition très limitée à 700 bar** [F. Lannuzel 2006], alors que le toluène est un puissant inhibiteur, bien connu, des réactions radicalaires. Nous avons donc réalisé une **étude complémentaire sur l'inhibition par le toluène** de la pyrolyse de l'octane dans nos conditions de basse

pression (vers 1 Torr d'octane). Cette étude est présentée dans l'Annexe 7-1. Comme dans les conditions "classiques", nous retrouvons bien une inhibition de la pyrolyse de l'octane par le toluène, alors qu'à 700 bar, cette inhibition disparaît pratiquement.

#### 7-4- INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR L'EFFET ACCELERATEUR

A **basse pression** (cf chapitre 6), on a vu que l'effet accélérateur du TBHP est beaucoup plus important à 250°C qu'à 450°C. Nous avons donc réalisé des pyrolyses à haute pression (700 bar) à 250°C ; ces résultats sont présentés figure 7-5. On observe la formation des différents alcanes ainsi qu'une conversion de l'octane proche de 10% alors que l'octane ne se pyrolyse pas à 250°C pour des durées accessibles en laboratoire (en heures ou jours). On obtient donc une **accélération importante** de la pyrolyse de l'octane par l'inducteur à 250°C et 700 bar, alors que l'effet était très faible à 450°C. Le phénomène physique qui limiterait les co-réactions à 700 bar et 450°C paraît donc diminuer ou disparaître à 250°C.

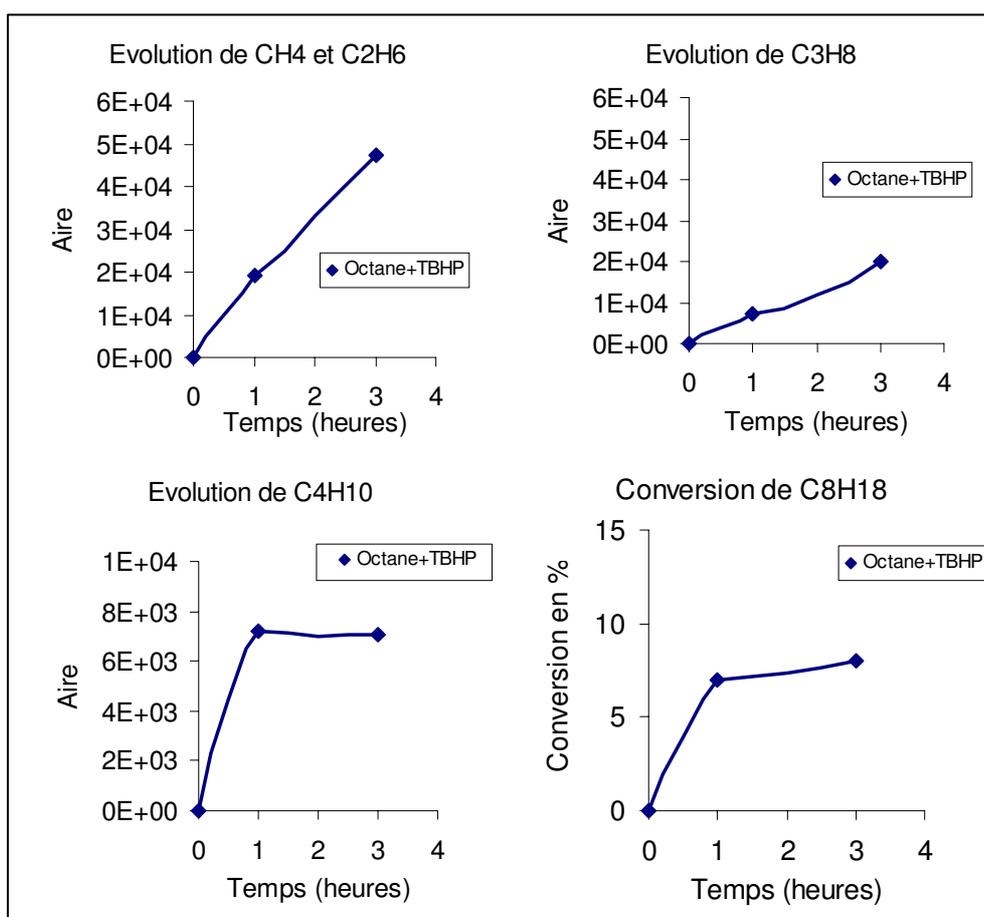


Figure 7-5- Influence du TBHP (40% molaire ajouté) sur la pyrolyse de l'octane à 700 bar et 250°C

### 7-5- ESSAIS EXPLORATOIRES DE PYROLYSE D'UNE HUILE EN PRESENCE DE TBHP

Nous avons pyrolysé une **huile naturelle riche en alcanes** (huile du Kazakhstan), pure et en mélange avec le TBHP. Cette huile contient principalement les alcanes légers (inférieurs à l'octane) suivants : **isobutane, butane, pentane, hexane et heptane**.

La figure 7-6 montre les résultats de pyrolyse obtenus à 450°C. Dans le cas d'une huile, qui est un mélange complexe, il n'est pas possible de définir la conversion. Nous analyserons donc l'influence du TBHP sur la **formation des alcanes légers**. On observe **un effet accélérateur modéré** à 700 bar et 450°C.

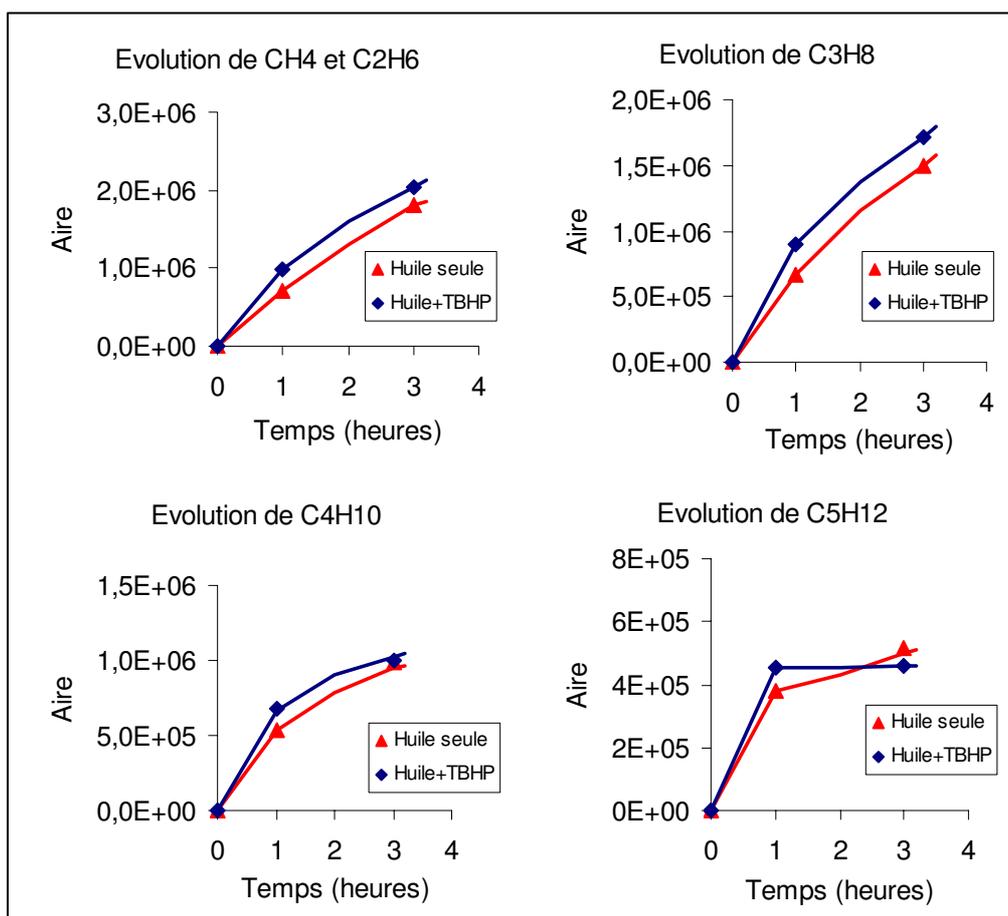


Figure 7-6 - Influence du TBHP (30% volumique ajouté) sur la pyrolyse d'une huile à 700 bar et 450°C

Une étude identique a été réalisée à 250°C. La pyrolyse de l'huile seule ne se fait pas à cette température pour des temps de 1 h ou 3 h. Par contre, en mélange avec le TBHP, on observe la formation de méthane ou éthane, de propane ce qui correspond à **une forte accélération** (figure 7-7). Le butane et le pentane sont déjà présents dans l'huile et sont donc, à la fois, réactifs et produits ; leur évolution est donc difficilement interprétable. On ne constate pas d'effet du temps de réaction, ce qui est normal car le TBHP est totalement converti avant 1h et la réaction sans inducteur a une vitesse pratiquement nulle.

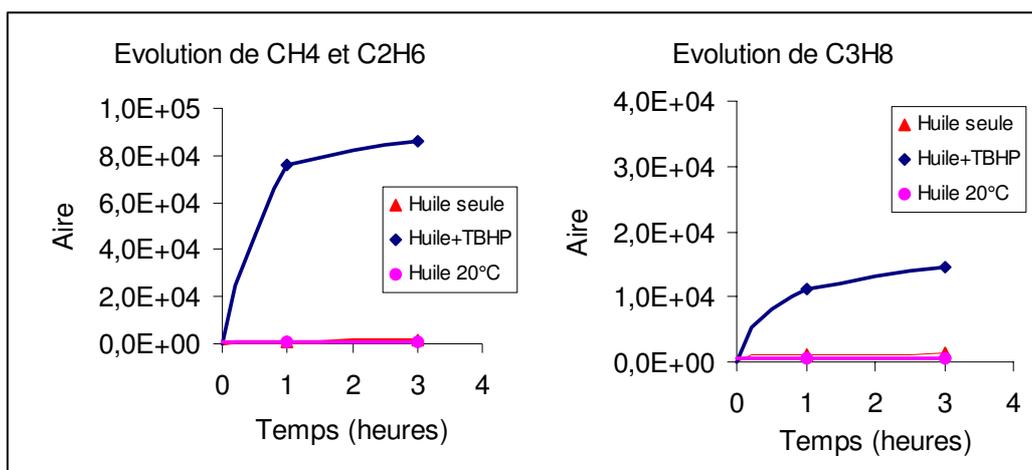


Figure 7-7- Influence du TBHP (30% volumique ajouté) sur la pyrolyse de l'octane à 700 bar et 250°C

## Conclusion

Rappelons que nous avons montré que le TBHP accélérât fortement la pyrolyse de l'octane dans nos conditions de "Basse Pression" (vers 1 Torr). En particulier, nous avons pu suivre, en présence d'inducteur, des pyrolyses à 250°C, température pour laquelle l'octane ne se pyrolyse que pour des temps géologiques. Dans ce chapitre, nous avons exploré les possibilités d'emploi d'un inducteur et ses effets lors de **pyrolyses à haute pression (700 bar)**, en tube en or scellé, pour se rapprocher des conditions géologiques.

A 450°C, on a observé qu'à **haute pression, l'inducteur (TBHP) a un effet accélérateur assez faible sur la pyrolyse de l'octane**. L'effet accélérateur de l'inducteur sur la pyrolyse de l'octane est donc très différent à basse pression (1 Torr) ou haute pression (700 bar).

Avec la même technique de tubes en or scellés, nous avons étudié la pyrolyse du mélange à d'autres pressions : 100 bar et environ 10 bar. On a observé un **effet accélérateur du TBHP sur la pyrolyse de l'octane qui diminue fortement quand la pression augmente** de 10 bar à 700 bar, alors que cela n'est pas prévu par le mécanisme réactionnel. Cette limitation, quand la pression augmente, des co-réactions en réacteur confiné pourrait être due à des phénomènes physiques tels que :

- effet cage
- ségrégation ou mauvais micro-mélange
- séparation de phases.

Il faut noter qu'un phénomène semblable est observé pour l'**inhibition** de la pyrolyse de l'octane à haute pression par le toluène [*F. Lannuzel 2006*], bien que les mécanismes d'inhibition et d'accélération soient différents.

A 250°C et basse pression, on a vu que l'effet accélérateur du TBHP est beaucoup plus important que celui observé à 450°C. **A 250°C et 700 bar, on obtient une accélération notable de la pyrolyse de l'octane par l'inducteur**, alors que l'effet était très faible à 450°C. Le phénomène physique qui limiterait les co-réactions à 700 bar et 450°C paraît donc diminuer ou disparaître à 250°C.

Nous avons testé l'influence de l'inducteur sur une **huile naturelle** riche en alcanes, une huile du Kazakhstan. . On observe un **effet accélérateur** modéré à 700 bar et 450°C. Par contre, à 250°C, on observe la formation des alcanes légers absents de l'huile : méthane, éthane et propane alors que l'huile ne réagit pas dans ces conditions, ce qui correspond donc à une **forte accélération**.

## **CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES**

## **CONCLUSIONS et PERSPECTIVES**

Les recherches développées dans le cadre de ce travail concernent la pyrolyse des alcanes accélérée par la présence d'inducteurs. Le domaine d'application visé est la géochimie pétrolière, et plus particulièrement *l'évolution thermique des pétroles dans les gisements*.

Nous avons fait le choix d'étudier les pyrolyses de mélanges hydrocarbures / inducteurs en réacteur fermé *en phase gazeuse à basse pression* (environ 1 Torr de réactif), les réactifs étant liquides dans les conditions normales. Les temps de réaction sont de quelques heures et les températures sont comprises entre 200 et 450°C. Un montage expérimental spécifique a été mis au point pour cette étude. Pour représenter les alcanes, nous avons choisi le *n-octane* et comme inducteur, le *tertiobutylhydroperoxyde*. Nous avons étudié la pyrolyse de ces deux composés purs avant d'en étudier le mélange.

Lors de la pyrolyse de l'octane pur à basse pression à 450°C, les trois produits principaux de pyrolyse observés sont, pour 4 h et environ 10% de conversion, par ordre d'importance décroissante, l'éthylène, le propène et le méthane, suivis des autres alcènes et de l'éthane, alors que les autres alcanes sont en quantité très inférieures. La chimie de pyrolyse de l'octane observée dans ces conditions de basse pression ne correspond pas à celle généralement observée. Ces résultats particuliers sont dus à la très faible pression de réactif qui défavorise les réactions bimoléculaires (métathèses) au profit des réactions unimoléculaires (décompositions). Lorsqu'un radical est formé dans ces conditions, tant qu'une  $\beta$ -scission par rupture d'une liaison C-C est possible, sa décomposition est toujours prépondérante par rapport à la réaction par métathèse. Une modélisation de la pyrolyse de l'octane par un mécanisme radicalaire détaillé rend compte, de ces résultats en utilisant des paramètres cinétiques fondamentaux et confirme ainsi l'analyse cinétique de cette réaction en chaînes longues. Ce domaine d'étude particulier, intermédiaire entre la VLPP (Very Low Pressure Pyrolysis) et les conditions « normales » de pression, ne permet pas de comparer directement nos résultats avec d'autres travaux de la littérature.

L'étude de la pyrolyse du tertiobutylhydroperoxyde pur montre que ce composé se décompose selon une *réaction radicalaire en chaîne courte* et que cet hydroperoxyde est *totalelement décomposé dès une minute de pyrolyse*, aussi bien à 250°C qu'à 450°C. Un mécanisme radicalaire, impliquant 73 processus élémentaires, permet de rendre compte des résultats expérimentaux, à l'exception du MTBE, le produit le moins important de tous les produits de la réaction.

L'étude de la réaction thermique du mélange binaire n-octane-TBHP montre que le **tertiobutylhydroperoxyde accélère fortement** la décomposition de l'alcane. Cet effet est d'autant plus marqué que la teneur en inducteur est élevée et que la température est basse. La **sélectivité** des produits représentatifs de la pyrolyse de l'octane à 450°C paraît peu influencée par la présence de l'inducteur. Le mécanisme cinétique d'action de cet additif étant le même à 250°C qu'à 450°C, on peut penser qu'à 250°C également, la sélectivité n'est pas ou peu modifiée par la présence de TBHP. On pourrait ainsi accéder – indirectement – à la **sélectivité dans la pyrolyse du n-octane pur, à 250°C, par étude de la réaction induite**. Le mécanisme radicalaire regroupant les sous-mécanismes de pyrolyse du **n-octane seul**, du **TBHP pur** et les **réactions de croisement** entre ces deux sous-mécanismes (au total 645 processus élémentaires) permet de rendre compte, par simulation, de l'essentiel des résultats expérimentaux, tant à 250°C qu'à 450°C.

Nous avons donc montré que le TBHP accélérât fortement la pyrolyse de l'octane dans nos conditions de "Basse Pression" (vers 1 Torr). En particulier, nous avons pu suivre en présence d'inducteur, des pyrolyses à 250°C, température pour laquelle l'octane ne se pyrolyse que pour des temps géologiques. Nous avons alors exploré les possibilités d'emploi d'un inducteur et ses effets lors de pyrolyses à **haute pression (700 bar)** en tube en or scellé, pour se rapprocher des conditions géologiques. A 450°C, on a observé qu'à **haute pression, l'inducteur (TBHP) a un effet accélérateur assez faible sur la pyrolyse de l'octane**. L'effet accélérateur de l'inducteur sur la pyrolyse de l'octane est donc très différent à basse pression (1 Torr) ou haute pression (700 bar). Avec la même technique de tubes en or scellés, nous avons étudié la pyrolyse du mélange à d'autres pressions : 100 bar et environ 10 bar. On a

alors observé un effet **accélérateur du TBHP sur la pyrolyse de l'octane qui diminue fortement quand la pression augmente** de 10 bar à 700 bar, alors que cela n'est pas expliqué par le mécanisme réactionnel. Cette limitation, quand la pression augmente, des co-réactions en réacteur confiné pourrait être due à des phénomènes physiques tels que : effet cage, ségrégation ou mauvais micro-mélange, séparation de phases, ... sinon par l'effet de réactions non écrites qui prendraient de l'importance avec la pression. Il faut noter qu'un phénomène semblable est observé pour l'**inhibition** de la pyrolyse de l'octane à haute pression par le toluène [F. Lannuzel 2006] bien que les mécanismes d'inhibition et d'accélération soient différents.

A 250°C et basse pression, on a vu que l'effet accélérateur du TBHP est beaucoup plus important que celui observé à 450°C. **A 250°C et 700 bar, on obtient une accélération notable de la pyrolyse de l'octane par l'inducteur**, alors que l'effet était très faible à 450°C. Le phénomène qui limiterait les co-réactions à 700 bar et 450°C paraît donc diminuer ou disparaître à 250°C.

Nous avons testé l'influence de l'inducteur sur une **huile naturelle** riche en alcanes, une huile du Kazakhstan. . On observe un **effet accélérateur** modéré à 700 bar et 450°C. Par contre, à 250°C, on observe la formation d'alcanes légers, absents de huile : méthane, éthane et propane alors que l'huile seule ne réagit pas dans ces conditions, ce qui correspond donc à une **forte accélération**. En raison de la complexité du mélange réactionnel, il n'est pas possible de suivre la conversion car une espèce est à la fois produit et réactif (l'ajout d'hydrocarbure marqué (C<sup>13</sup>) pourrait permettre de suivre les réactions dans ce mélange).

Pour exploiter cette approche avec un inducteur sur une huile naturelle, il faudra auparavant étudier l'influence d'un inducteur sur les autres familles telles que les cyclanes, les hydrocarbures aromatiques,...

Ces premiers résultats permettent d'envisager l'étude expérimentale du craquage d'une huile naturelle directement dans les conditions de réservoir (par exemple : 150°C et 700 bar). Une telle approche permettrait de s'affranchir des difficultés d'extrapolation entre les expériences à haute température (350-450°C) et les conversions estimées à température géologiques (100-200°C). Ces résultats obtenus avec inducteur, nous renseignent sur la **chimie à basse température** ce qui permet de contrôler la validité

des modèles utilisés pour l'extrapolation haute température-basse température. Par contre, un modèle restera indispensable pour déterminer la conversion de l'huile dans le réservoir (en effet, la **conversion** qui est imposée par l'inducteur, ne permet pas de remonter à la conversion sans inducteur).

En combinant l'approche de cinétique mécanistique sur les études à haute température avec des expériences utilisant l'inducteur à basse température, on serait ainsi en mesure de renseigner quantitativement et qualitativement le craquage d'une huile dans le réservoir géologique. On pourrait obtenir ainsi des paramètres géochimiques tels que le GOR (Gas Oil Ratio), les proportions de fraction « gasoline », la nature et la distribution des hydrocarbures (signature géochimique) en fonction de la maturité thermique d'une huile.

## BIBLIOGRAPHIE

[Ács, 1980]

G. Ács, A. Péter, P. Huhn

“*Rate Coefficients of Decomposition of azoethane and azoisopropane*”

International Journal of Chemical Kinetics, 1980, vol.12, p.993-999

[Baronnet, 1970]

F. Baronnet

« *La pyrolyse du neopentane, son inhibition et son auto-inhibition* »

Thèses de doctorat, Faculté des sciences, Nancy

[Baronnet, 1972]

F. Baronnet, R. Martin, M. Niclause

« *Inhibition de la pyrolyse du néopentane par le propène* ».

Journal de Chimie Physique, 1972, vol.2, p.236-244

[Batt, 1994]

L. Batt, M.A. Khan, T. J. Mitchell.

“*Reaction of hydroperoxy t-butyl radicals and t-butyl peroxy t-butyl radicals in Relation to chain propagation in combustion*”.

Twenty fifth Symposium International on combustion,

The Combustion Institute, 1994, p.793-800

[Behar, 1996]

F. Behar, M. Vandenbroucke,

“*Experimental Determination of the Rate Constants of the n-C25 Thermal Cracking at 120, 400, and 800 bar: Implications for High-Pressure/High-Temperature Prospects*”

Energy and Fuels, 1996, vol.10, p.932-940

[Benson, 1968]

S.W. Benson and G. N. Spokes

“*Very Low Pressure Pyrolysis. III t-butyl hydroperoxide in Fused Silica and Stainless Steel Reactors*”.

The Journal of Physical Chemistry, 1968, vol.72, p.1182-1186

[Benson, 1970]

S.W. Benson and H. E. O’Neal,

“*Kinetics Data on Gas Phase Unimolecular Reactions*”,

NSRDS-NBS 21, U.S. Government Printing Office, D.C, 1970

[Blackham, 1962]

A. U. Blackham, N. L. Eatough

“*Thermal Decomposition of 1,1’-Azobutane, 1,1’-Azoisobutane, 2,2’-Azobutane and 2,2’-Azoisobutane*”,

J. Am. Chem. Soc., 1962, vol.84, p.2922-2930

[Bordenave, 1993]

M. L. Bordenave

“*Applied petroleum geochemistry*”,  
Editions technip, Paris, 1993

[Bounaceur, 2001]

R. Bounaceur

“*Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements*”.  
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001

[Bounaceur, 2002]

R. Bounaceur, V. Warth, P. M. Marquaire, G. Scacchi, F. Dominé, D. Dessort, B. Pradier, O. Brevart

“*Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms*”.

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2002, vol.64, p.103-122

[Brandrup, 1999]

J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke,

“*Polymers Handbook*”, 4<sup>th</sup> Edition, 1999

[Buckingham, 1982]

Buckingham J. and Donaghy S.M.

“*Dictionary of organic compounds: fifth edition*”, 1982, vol.1

[Burklé, 2001]

V. Burklé

« *Etude expérimentale et modélisation cinétique de la pyrolyse d'hydrocarbures présents dans les pétroles. Extrapolation aux conditions géologiques* ».

Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 2001

[Burklé, 2004]

V. Burklé, R. Michels, G. Scacchi, P.M. Marquaire, D. Dessort, B. Pradier, O. Brevart

« *Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions* ».

Organic Geochemistry, 2004, vol.35, p.3-31

[Dixon, 1999]

K. W. Dixon,

“*Decomposition rates of organic Free radical initiators*”.

“*Polymers Handbook*”, J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, 4<sup>th</sup> Edition, 1999

[Dominé, 1989]

F. Dominé

“*Kinetics of Hexane Pyrolysis at Very High Pressures. 1. Experimental Study*”.

Energy Fuels, 1989, vol.3, p.89-96

[Dominé, 1990]

F. Dominé, P. M. Marquaire, C. Muller, G. M. Côme.

*“Kinetics of Hexane Pyrolysis at Very High Pressures. 2. Computer Modeling”*.

Energy Fuels, 1990, vol.4, p.2-10

[Dominé, 1998]

F. Dominé, D. Dessort, O. Brevart

*“Towards a new method of geochemical kinetic modelling: implications for the stability of crude oils”*.

Organic Geochemistry, 1998, vol.28, p.597-612

[Dominé, 2002]

F. Dominé, R. Bounaceur, G. Scacchi, P.M. Marquaire, D. Dessort, B. Pradier, O. Brevart

*“Up to what temprature is petroleum stable ? New insights from a 5200 free radical reactions model”*.

Organic Geochemistry, 2002, vol.33, p.1487-1499

[Doolan, 1983]

K. R. Doolan, J. C. Mackie.

*“Kinetics of Pyrolysis of Octane in Argon-Hydrogen Mixtures”*.

Combustion and Flame, 1983, vol. 50, p.29-39

[Engel, 1957]

Engel J., Combes A., Letort M., Niclause M.

*“Etude expérimentale de l'influence accélératrice de trace d'oxygène sur la pyrolyse en phase gazeuse de quelques hydrocarbures saturés”*.

Revue de l'IFP, 1957, vol.5, p.627-644

[Fleming, 1983]

William W. Fleming and Scott A. MacDonald,

*“Quantitative analysis of a mixture of tert-butyl hydroperoxide, tert-butyl peroxide and tert-butyl alcohol by carbon-13- Nuclear Magnetic resonance spectrometry”*.

Analytical Chemistry, 1983, vol.55, p.1625-1626

[Glaude, 1998]

P. A. Glaude, V. Warth, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, G. M. Côme

*“Modeling of the Oxidation of n-Octane and n-Decane. Using an Automatic Generation of Mechanisms”*.

International Journal of Chemical Kinetics, 1998, vol.30, p.949-959

[Hiatt, 1968]

R. Hiatt, T. Mill, K. C. Irwin, J. K. Castleman.

*“Homolytic Decompositions of Hydroperoxides. II Radical-Induced. Decompositions of t-Butyl Hydroperoxide”*.

The Journal of Organic Chemistry, 1968, vol. 33

[Hunt, 1996]

J. M. Hunt

*“Petroleum Geochemistry and Geology”*.

2nd ed, W. H. Freeman and Co., 1996, p.743

[Kee,1989]

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 National Laboratories Report SAND89-8009

[Kiraly, 1999]

Z. Kiraly, Mgorgényi, L. Seres

*“A Kinetic study of the reaction between CH<sub>3</sub> radicals and azoisopropane , reactions of the radicals CH<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN=NCH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHNN(CH<sub>3</sub>)CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>”*

Journal de Chimie-Physique, 1999, vol. 96, p.591-609

[Kressmann, 1991]

Kressmann S.

*“Craquage thermique de mélanges d’hydrocarbures à haute pression: étude cinétique expérimentale et modélisation numérique, implications pour la géochimie pétrolière.”.*

Mémoire de thèse d’Etat, 1991, Université Pierre et Marie Curie

[Lannuzel, 2006]

F. Lannuzel

*« Etude expérimentale et modélisation cinétique de la pyrolyse d’hydrocarbures présents dans les pétroles. Extrapolation aux conditions géologiques ».*

Thèse de l’Institut National Polytechnique de Lorraine, 2006

[Lefebvre, 1978]

G. Lefebvre

*“Chimie des hydrocarbures”.*

Edition Technip, Paris, 1978

[Martin, 1964]

Martin R., Dzierzynski M., Niclause M.

*“La décomposition du propane. II- Etude expérimentale de la pyrolyse du propane en présence de traces d’oxygène”.*

J. Chim. Phys., 1964, vol. 55, p.790

[Morse, 1957]

B. Kathleen. Morse

*“Kinetic studies on the thermal decomposition of t-butyl hydroperoxide in dodecane solution”.*

J. Am. Chem. Soc.,1957, vol. 79, p.3375-3380

[Mulder, 1984]

Peter Mulder, Robert Louw.

*“Gas-phase thermolysis of tertbutyl hydroperoxide in a nitrogen atmosphere. The effect of added Toluene”.*

Recl. Trav. Chim., 1984, vol.103, p.148-152

[Niclause, 1965]

Niclause M., Martin R., Combes A., Dzierzynski M.

*“La pyrolyse du propane et l’isopentane: influence de traces d’oxygène et effets de parois”*

Can. J. Chem., 1965, vol.43, p.1120

[Niclause, 1966]

Niclause M., Martin R., Baronnet F., Scacchi G.

*“Etude théorique d’un mécanisme d’accélération ou d’inhibition de réactions en chaînes de décomposition”*

Revue de l’Institut Français du pétrole, XXI, 11, 1966, p. 1724-1760

[Niklos, 1993]

Niklos. Gorgényi and Tamás Körtvélyesi, László Seres

*“Reaction of Methyl Radicals with Azoethane”*

J. Chem. Soc. Faraday Trans. , 1993, vol.89, p.447-450

[Ohme, 1968]

Roland Ohme, Helmut Preuschhof, Justus Liebig,

*“Azoethane”*.

Organic Syntheses, CV 6, 78, 1968

[Perona, 1973]

M. J. Perona, P. C. Beadle and D. M. Golden

*“Very Low-Pressure Pyrolysis. IX The Decomposition of azoethane, azoisopropane, and 2,2’-Azoisobutane”*

International Journal of Chemical Kinetics, 1973, vol. 5, p.495-513

[Péter (a), 1984]

A. Péter, G.Acs, P. Huhn

*“Thermal Decomposition of azoethane”*

International Journal of Chemical Kinetics, 1984, vol.16, p.753-766

[Péter (b), 1984]

A. Péter, G. Acs, P. Huhn

*“Thermal Decomposition of Azoisopropane- I Primary Decomposition Processes”*

International Journal of Chemical Kinetics, 1984, vol.16, p.767-779

[Péter (c), 1984]

A. Péter, G. Acs, P. Huhn

*“Thermal Decomposition of Azoisopropane- II Secondary Decomposition Processes”*

International Journal of Chemical Kinetics, 1984, vol.16, p.781-792

[Sandhu, 1968]

H.S. Sandhu

*“Thermal Decomposition of azoethane”*

The Journal of Physical Chemistry, 1968, vol.72, p.1857-1864

[Sahetchian, 1992]

K. A. Sahetchian, R. Rigny and J. Tardieu de Maleissye, L.Batt, M. Anwar Khan, S. Mathews.

*“The pyrolysis of organic hydroperoxides (ROOH)”*,

Twenty-Fourth Symposium International on Combustion,

The Combustion Institute, 1992, p.637-643

[Szirovicza, 1975]

L. Szirovicza and F. Márta

*“Kinetics of the decomposition of neo-pentane sensitised by azoisopropane”*

Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1975, vol 3, p.9-15

[Tissot, 1984]

Tissot, B. P., Welte, D. H.,

*“Petroleum formation and occurrence”*,

2nd ed, Springer: Berlin, 1984, p.699

[Ungerer, 1987]

P. Ungerer et B. Durand

*La géochimie organique pétrolière*

Bull. Soc. Géol. France, 1987, vol.8, p.1343-1356

[Van Krevelen, 1961]

D. W. Van Krevelen

*“Coal. Typology – Chemistry – Physics – Constitution”*.

1st ed, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands 1961, p.514

[Vrábel, 1997]

Imrich Vrábel, Stanislav Biskupič, Andrej Staško

*“Theoretical study of thermal decomposition of azomethane”*

Theoretica Chimica Acta, 1997, vol.95, p.201-213

[Wauquier, 1994]

J. P. Wauquier

*“Pétrole brut, produits pétroliers, schema de fabrication”*.

Editions technip, Paris, 1994

# **ANNEXES**

## LISTE DES ANNEXES

### Chapitre 3

<b><i>Annexe 3-1</i></b>	1
Pyrolyse de l'octane à 450°C.	
<b><i>Annexe 3-2</i></b>	3
Pyrolyse de l'octane à 400°C.	
<b><i>Annexe 3-3</i></b>	8
Espèces moléculaires et radicalaires impliqués dans les mécanismes générés partiellement par EXGAS pour les chapitres 3, 5 et 6.	
<b><i>Annexe 3-4</i></b>	28
Mécanisme radicalaire détaillé de pyrolyse de l'octane à basse pression, généré automatiquement par EXGAS.	

### Chapitre 4

<b><i>Annexe 4-1</i></b>	33
Pyrolyse de l'azotertbutane.	

### Chapitre 5

<b><i>Annexe 5-1</i></b>	34
Influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse du TBHP.	
<b><i>Annexe 5-2</i></b>	37
Résultats de pyrolyse du TBHP à 250°C.	
<b><i>Annexe 5-3</i></b>	38
Résultats de pyrolyse du TBHP à 450°C.	
<b><i>Annexe 5-4</i></b>	40
Mécanisme cinétique détaillé de la pyrolyse de tertiobutylhydroperoxyde.	
<b><i>Annexe 5-5</i></b>	44
Résultats de pyrolyse du TBHP de Mulder et al.	

### Chapitre 6

<b><i>Annexe 6-1</i></b>	45
Pyrolyse du mélange binaire à 250°C.	
<b><i>Annexe 6-2</i></b>	46
Pyrolyse du mélange binaire à 450°C.	

<b><i>Annexe 6-3</i></b>	50
Mécanisme cinétique détaillé de la pyrolyse du mélange binaire octane- tertiobutylhydroperoxyde.	

## **Chapitre 7**

<b><i>Annexe 7-1</i></b>	58
Inhibition de la pyrolyse de l'octane par le toluène	

**Annexe 3-1-  
Pyrolyse de l'octane à 450°C**

Temps de pyrolyse (minutes)	1	60	120	180	240
CH <sub>4</sub>	0	9,40E-4	1,39E-3	1,87 E-3	2,25E-3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	2,40E-4	3,21E-4	4,06E-4	5,32E-4
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	3,28E-3	4,79E-3	6,31E-3	7,56E-3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	8,07E-6	1,01E-5	9,46E-6	1,31E-5
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	1,32E-3	1,94E-3	2,65E-3	3,22E-3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	3,23E-6	4,90E-6	4,71E-6	5,27E-6
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0	6,56E-4	8,85E-4	1,16E-3	1,40E-3
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	4,04E-5	5,34E-5	6,51E-5	1,09E-4
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0	5,18E-4	7,50E-4	8,74E-4	9,61E-4
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0	4,34E-6	4,72E-6	5,61E-6	8,77E-6
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0	4,94E-4	6,43E-4	7,50E-4	8,60E-4
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0	1,98E-5	2,07E-5	2,08E-5	2,13E-5
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0	1,02E-4	1,43E-4	2,16E-4	2,02E-4
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	6,65E-2	6,49 E-2	6,31E-2	6,21E-2	6,11E-2

**Fractions molaires (en %) des produits de pyrolyse du n-octane à 450°C. Pression initiale d'octane  $P_i = 0,8$  Torr et pression totale  $P_t = 1200$ Torr,  $x_{C_8H_{18}} = 6,65 \cdot 10^{-2}$  %**

Temps de pyrolyse (minutes)	Bilan massique (%)	Conversion massique (%)	Rapport C/H
60	102	3,95	0,47
120	100	5,60	0,47
180	101	7,23	0,47
240	100	8,55	0,47

**Bilan massique, conversion du n-octane et rapport C/H**

Les formules utilisées pour les calculs, dans la pyrolyse de l'octane, sont les suivantes :

$$Bilan\ massique(\%) = 100 \frac{(\sum x_i M_i) + x_{C_8} M_{C_8}}{x_{C_8}^0 M_{C_8}}$$

$$\text{Conversion: } X (\%) = 100 \frac{\sum x_i M_i}{x_{C8}^0 M_{C8}}$$

avec  $x_i$  : fraction molaire des produits (i) de pyrolyse au temps t

$M_i$  : masse molaire des produits (i)

$x_{C8}$  : fraction molaire du réactif (octane) au temps t

$x_{C8}^0$  : fraction molaire initiale du réactif (octane)

$M_{C8}$  : masse molaire du réactif (octane)

**Annexe 3-2-**  
**Pyrolyse de l'octane à 400°C**

Temps de pyrolyse (minutes)	1	165	240	2670	2830	4020	4300
CH <sub>4</sub>	0	2,74E-4	2,89E-4	1,07E-3	1,20E-3	1,80E-3	2,10E-3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0	9,83E-5	1,27E-4	1,41E-3	1,47E-3	2,28E-3	2,61E-3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0	2,12E-4	3,25E-4	2,20E-3	2,13E-3	3,19E-3	3,27E-3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0	1,31E-4	1,38E-4	1,04E-3	1,03E-3	1,46E-3	1,73E-3
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	0	0	0	4,47E-4	5,35E-4	6,59E-4	5,47E-4
C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	0	0	0	2,74E-4	3,78E-4	4,81E-4	4,10E-4
C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	0	2,83E-5	3,88E-5	3,03E-4	3,24E-4	4,24E-4	4,64E-4
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0	0	0	0	0	0	0
C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	0	1,57E-5	1,70E-5	7,40E-5	7,74E-5	1,07E-4	1,09E-4
C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	6,22E-2	5,87E-2	5,87E-2	5,94E-2	5,51E-2	5,11E-2	5,01E-2

**Fractions molaires (en %) des produits de pyrolyse du n-octane à 400°C. Pression initiale d'octane  $P_i = 0,75$  Torr et pression totale  $P_t = 1200$  Torr,  $x_{C_8H_{18}} = 6,22 \cdot 10^{-2}$  %**

Temps de pyrolyse (minutes)	Bilan massique (%)	Conversion massique (%)	Rapport C/H
165	95	0,32	0,40
240	95	0,40	0,41
2670	99	3,41	0,44
2830	92	3,63	0,44
4020	87	5,14	0,43
4300	86	5,43	0,43

**Bilan massique, conversion du n-octane et rapport C/H**

## Figures A3-1 à A3-9

Comparaison de l'évolution des fractions molaires (en %) expérimentales et simulées des produits de pyrolyse du n-octane à 400°C.  $P_i = 0,75$  Torr et  $P_t = 1200$ Torr,  $x_{C_8H_{18}} = 6,22 \cdot 10^{-2}$  %

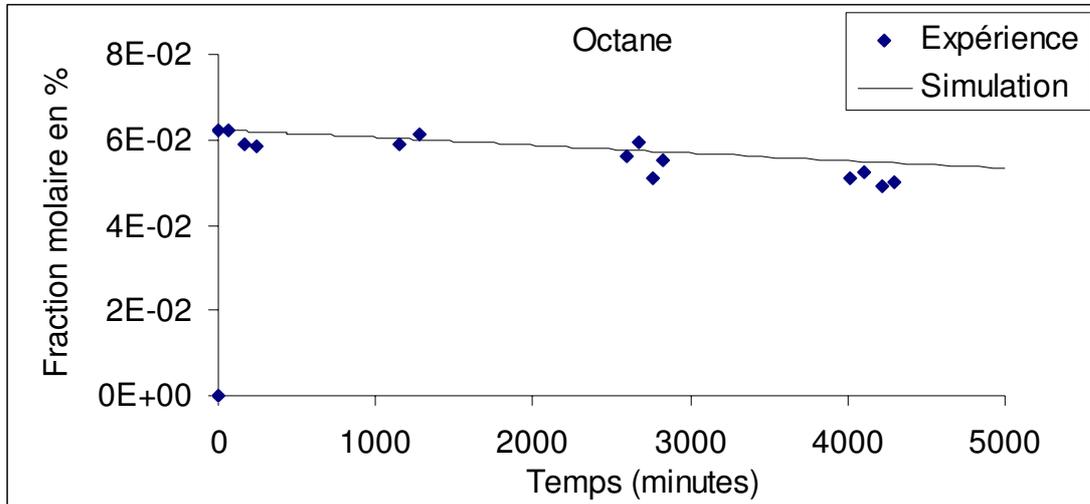


Figure A3-1

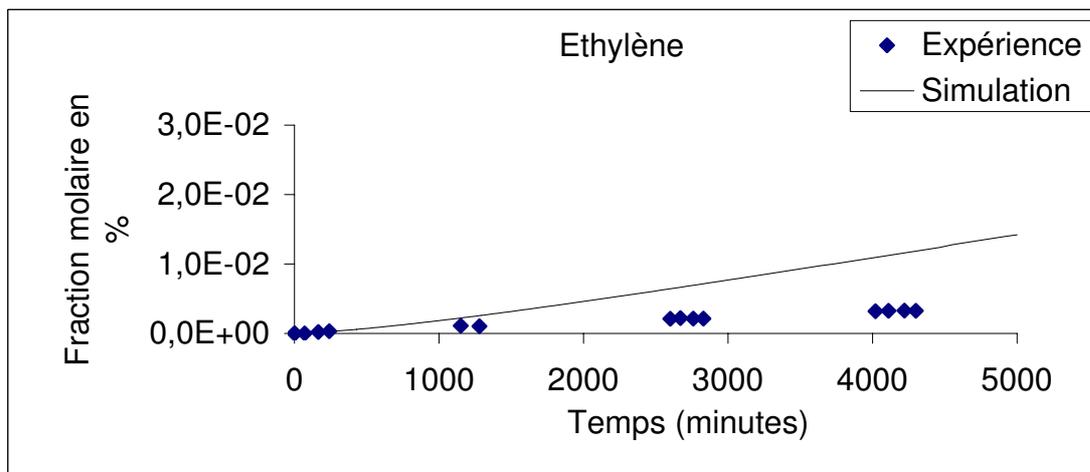


Figure A3-2

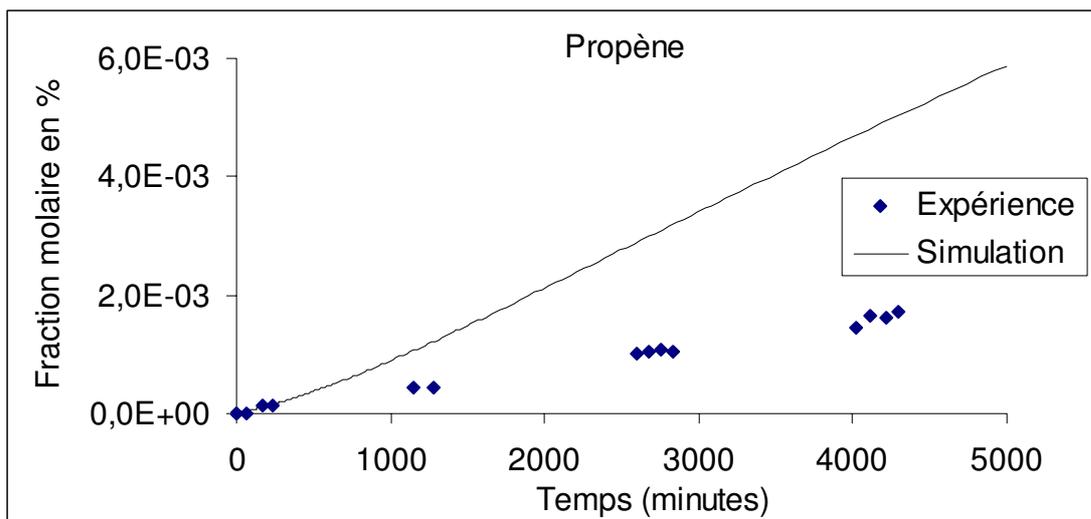


Figure A3-3

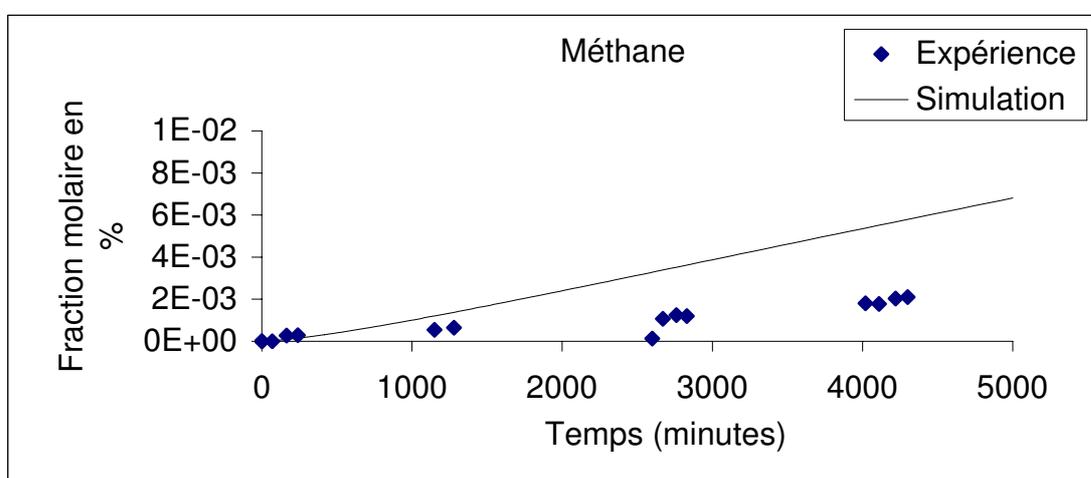


Figure A3-4

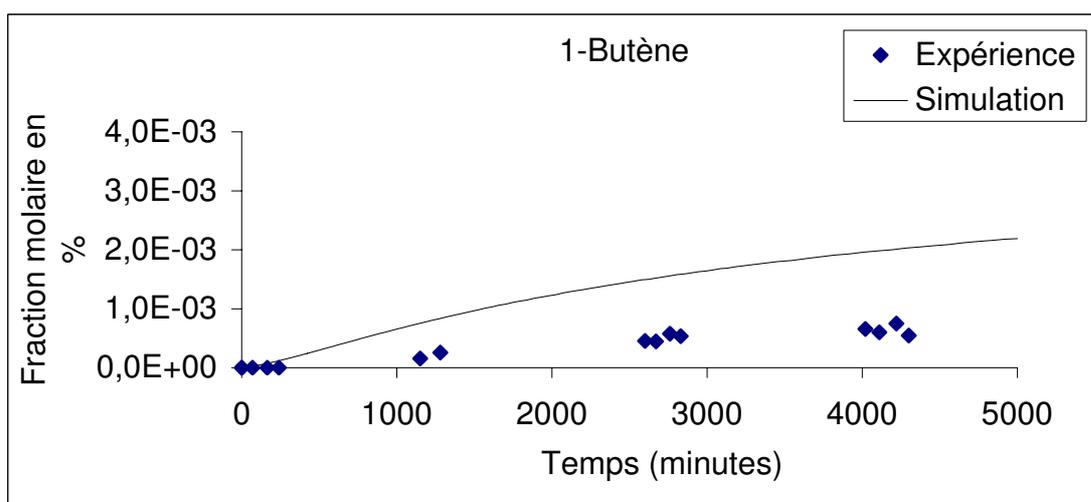


Figure A3-5

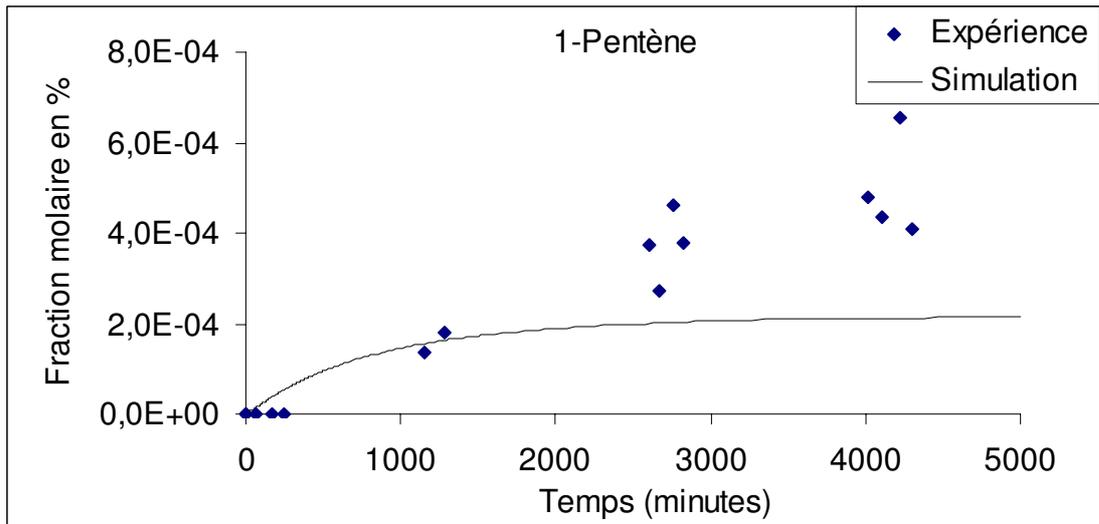


Figure A3-6

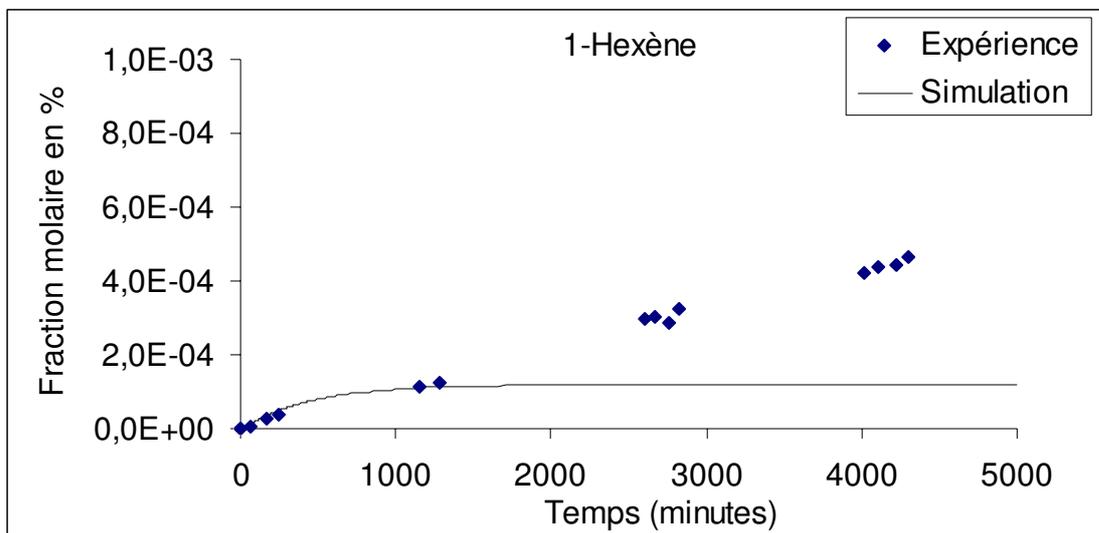


Figure A3-7

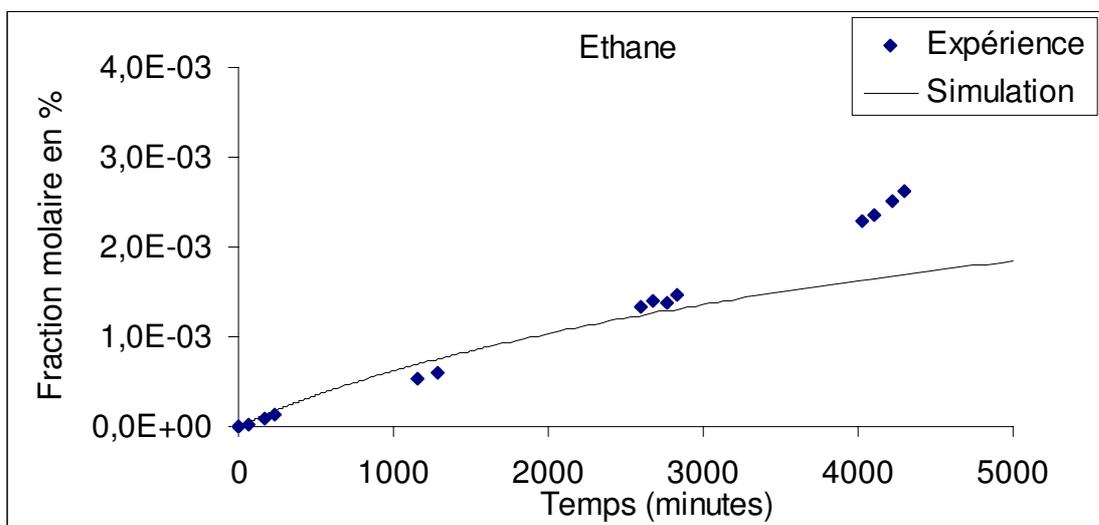
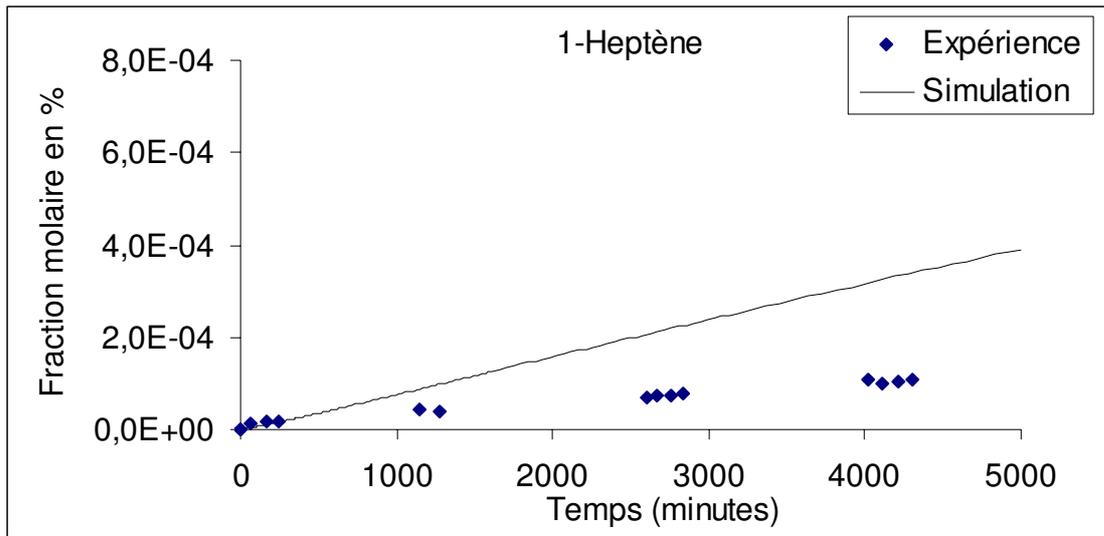
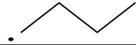
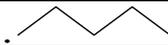
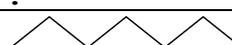
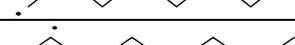
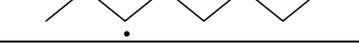


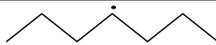
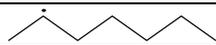
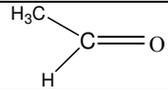
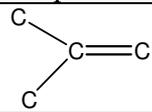
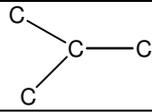
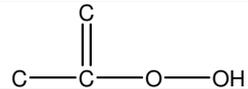
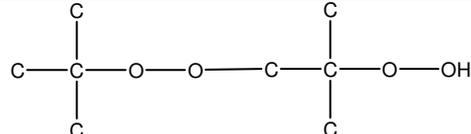
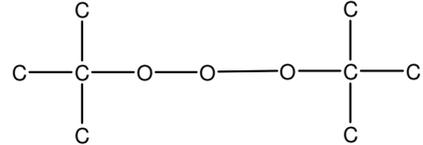
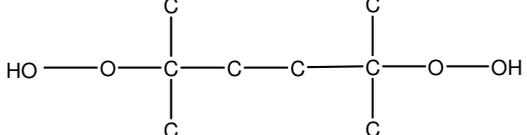
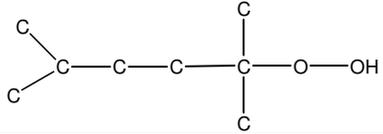
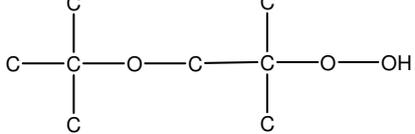
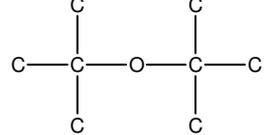
Figure A3-8

*Figure A3-9*

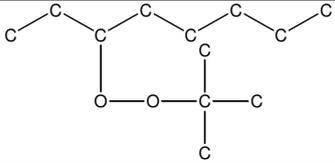
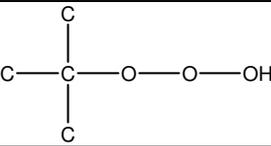
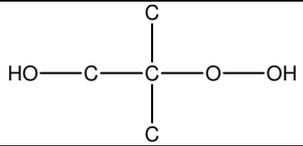
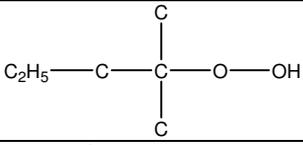
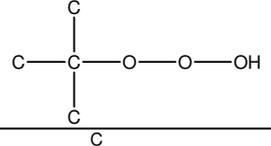
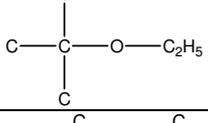
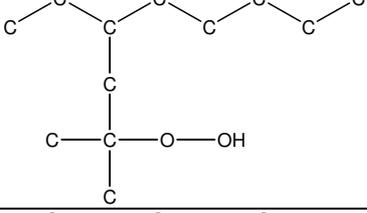
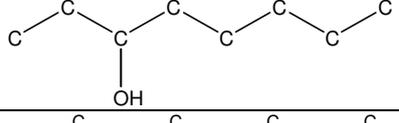
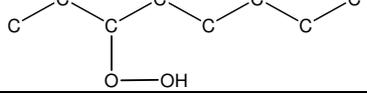
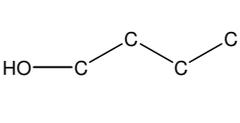
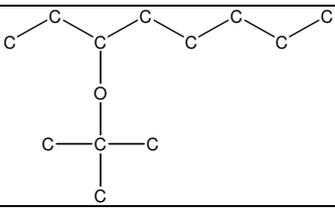
## Annexe 3-3-

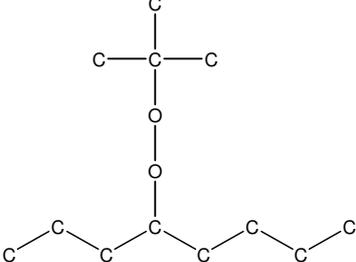
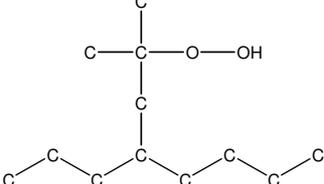
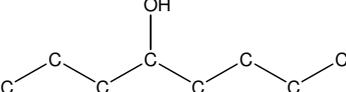
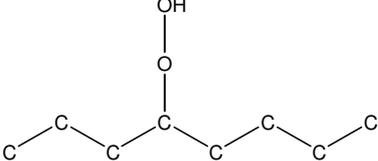
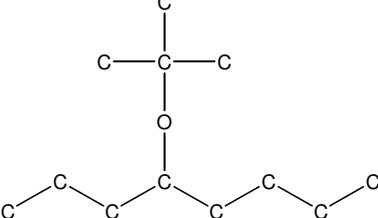
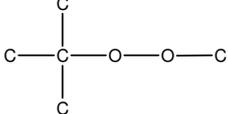
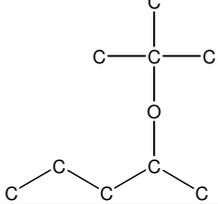
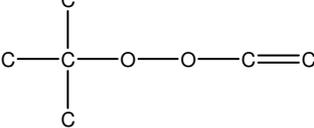
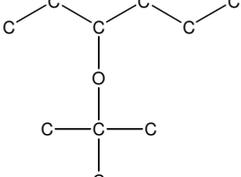
**Espèces moléculaires et radicalaires impliquées dans les mécanismes générés partiellement par EXGAS pour les chapitres 3, 5 et 6.**

Nomenclature mécanisme	Nomenclature réelle
C8H18-1	Octane
H2	Hydrogène
CH4	Méthane
C2H2T	Acétylène
C2H4Z	Ethène
C2H6	Ethane
C3H6Y	Propène
C3H8	Propane
C4H8Y	Butène
C4H10	Butane
C5H12	Pentane
C6H14	Hexane
C7H16	Heptane
C7H14Z	Heptène
C5H10Z	Pentène
C6H12Z	Hexène
R1H	H.
R4CH3	.CH3
R9C2HT	.C≡CH
R10C2H3V	.HC=CH2
R11C2H5	.C2H5
R19C3H7	
R20C4H9	
R21C5H11	
R22C6H13	
R23C7H15	
R24C8H17	
R25C8H17	
R26C8H17	
R27C8H17	
R28C4H9	
R29C5H11	
R30C5H11	
R31C6H13	
R32C6H13	
R33C7H15	

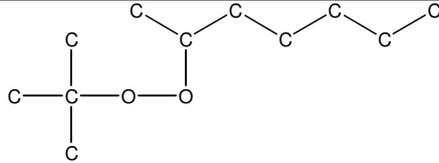
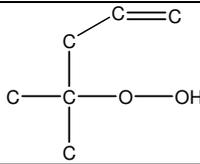
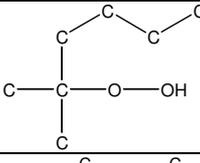
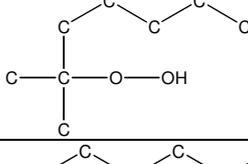
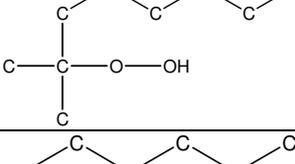
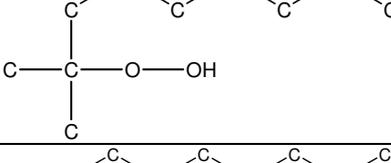
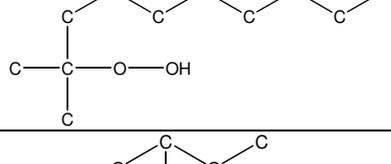
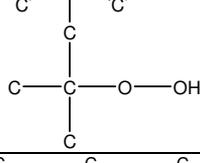
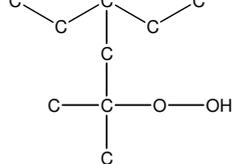
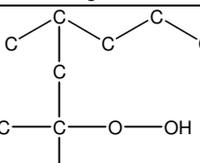
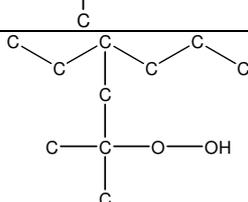
R34C7H15	
R35C7H15	
C4H9OOH-1	Tertiobutylhydroperoxyde
H2O	Eau
O2	Oxygène
H2O2	Eau oxygénée
CH3OH	Ethanol
CH3CHO	
C3H7OH	Propanol
C2H6CO	Acétone
neoC5H12	néopentane
iC4H8Y	
iC4H10	
C3H5OOHY	
C4H9OH	Tertiobutylalcool
C5H11OH	Pentanol
C5H12O	MTBE
C8H18	2,2,3,3Tétraméthylbutane
Produit1	
Produit2	
Produit3	
Produit4	
Produit5	
Produit6	



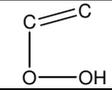
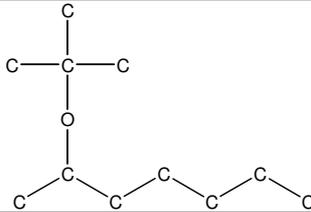
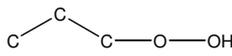
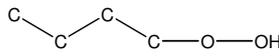
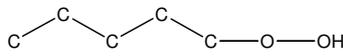
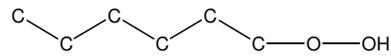
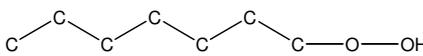
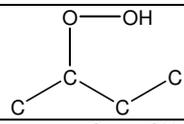
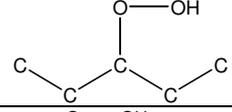
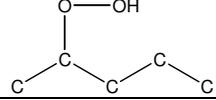
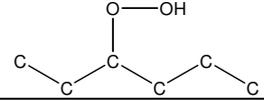
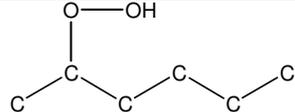
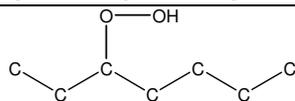
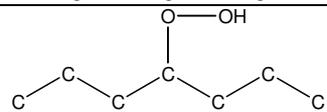
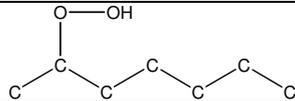
Produit20	
Produit21-1	
Produit22	
Produit23	
Produit24	
Produit25	
Produit26	
Produit27	
Produit28	
Produit29	
Produit30	

Produit31	
Produit32	
Produit33	
Produit34	
Produit35	
Produit36	
Produit37	
Produit38	
Produit39	

Produit40	
Produit41	
Produit42	
Produit43	
Produit44	
Produit45	
Produit46	
Produit47	
Produit48	
Produit49	
Produit50	

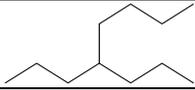
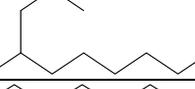
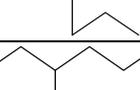
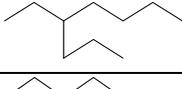
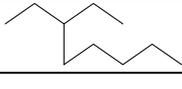
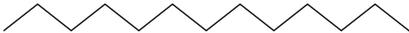
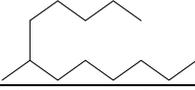
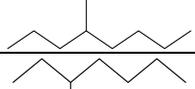
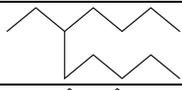
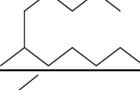
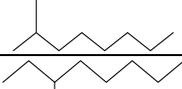
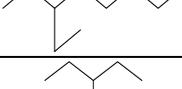
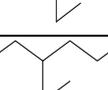
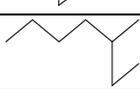
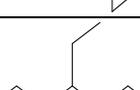
Produit51	
Produit52	
Produit53	
Produit54	
Produit55	
Produit56	
Produit57	
Produit58	
Produit59	
Produit60	
Produit61	

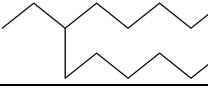
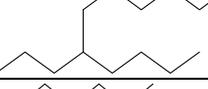
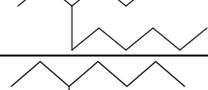
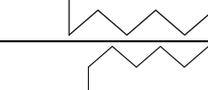
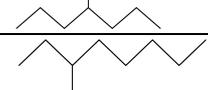
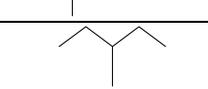
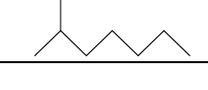
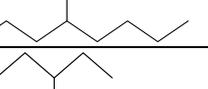
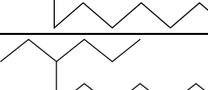
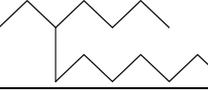
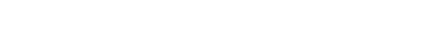
Produit62	
Produit63	
Produit64	
Produit65	
Produit66	
Produit67	
Produit68	
Produit69	
Produit70	
Produit71	
Produit72	
Produit73	
Produit74	

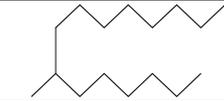
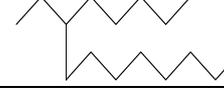
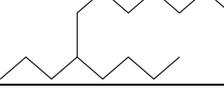
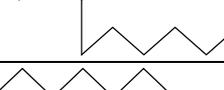
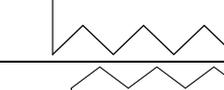
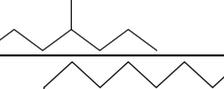
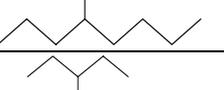
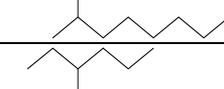
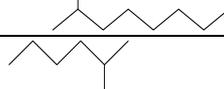
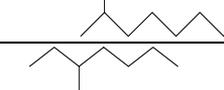
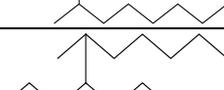
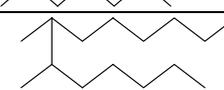
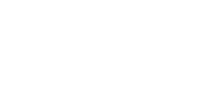
Produit75	
Produit76	
Produit77	
Produit78	
Produit79	
Produit80	
Produit81	
Produit82	
Produit83	
Produit84	
Produit85	
Produit86	
Produit87	
Produit88	
Produit89	

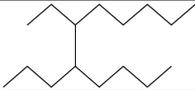
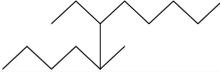
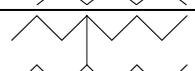
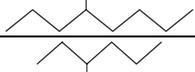
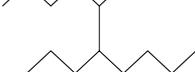
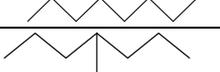
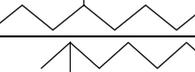
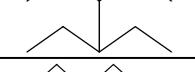
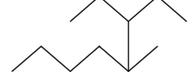
Produit90	
Produit91	
Produit92	
Produit93	
Produit94	
Produit95	
Produit96	
Produit97	
R2OH	.OH
R3OOH	.OOH
R21C4H9OO	
R22C4H8OOH	
R23C4H9	
R24C4H9O	

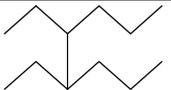
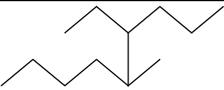
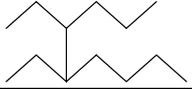
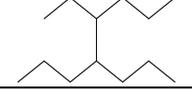
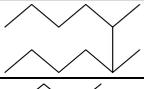
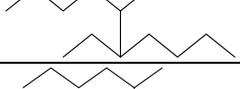
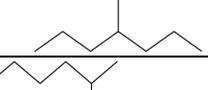
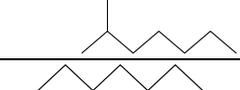
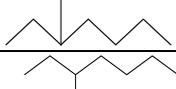
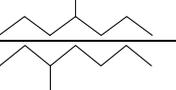
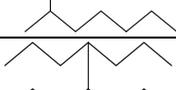
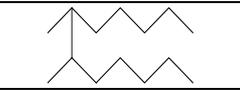
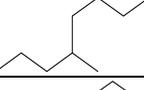
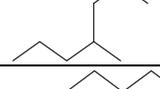
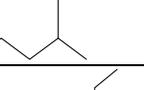
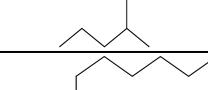
R21C5H11-r	
R27C8H17-r	
R28C4H9-r	
R29C5H11-r	
R31C6H13-r	
R33C7H15-r	
C4H10-r	
C5H12-r	
C6H14-r	
C7H16-r	
M15C9H20	
M16C10H22	
M17C11H24	
M18C12H26	
M19C12H26	
M20C12H26	
M21C12H26	
M22C9H20	
M23C10H22	
M24C10H22	
M25C11H24	

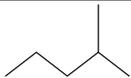
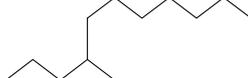
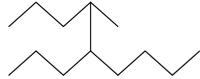
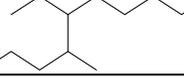
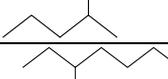
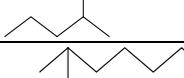
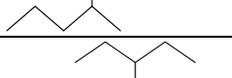
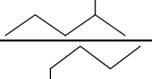
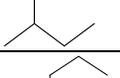
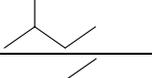
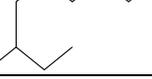
M26C11H24	
M27C11H24	
M28C11H24	
M29C11H24	
M30C8H18	
M31C9H20	
M32C10H22	
M33C10H22	
M34C13H28	
M35C13H28	
M36C13H28	
M37C13H28	
M38C12H26	
M39C12H26	
M40C10H22	
M41C10H22	
M42C7H16	
M43C8H18	
M44C8H18	
M45C9H20	
M46C9H20	
M47C14H30	

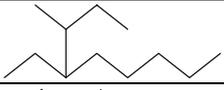
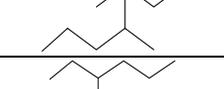
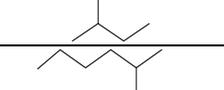
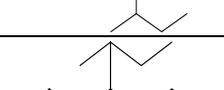
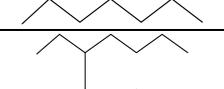
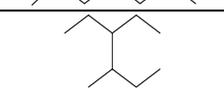
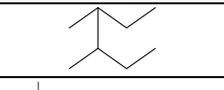
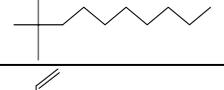
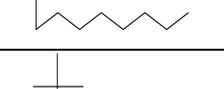
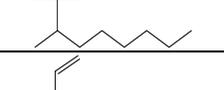
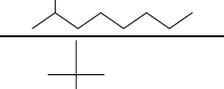
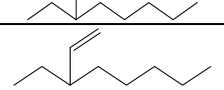
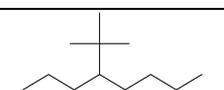
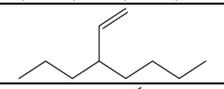
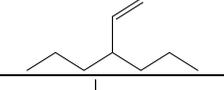
M48C14H30	
M49C14H30	
M50C14H30	
M51C12H26	
M52C13H28	
M53C13H28	
M54C9H20	
M55C6H14	
M56C7H16	
M57C8H18	
M58C15H32	
M59C15H32	
M60C15H32	
M61C15H32	
M62C12H26	
M63C13H28	
M64C13H28	
M65C14H30	
M66C14H30	
M67C14H30	
M68C16H34	

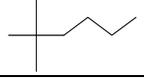
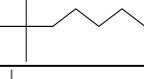
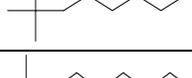
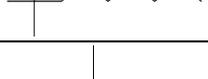
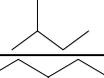
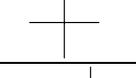
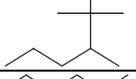
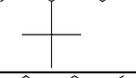
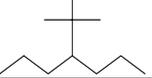
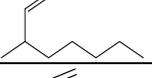
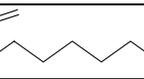
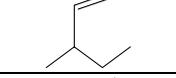
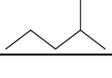
M69C16H34	
M70C16H34	
M71C16H34	
M72C13H28	
M73C14H30	
M74C14H30	
M75C15H32	
M76C15H32	
M77C15H32	
M78C16H34	
M79C16H34	
M80C16H34	
M81C13H28	
M82C14H30	
M83C14H30	
M84C15H32	
M85C15H32	
M86C15H32	
M87C16H34	

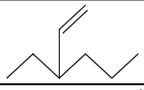
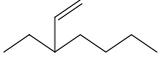
M88C16H34	
M89C13H28	
M90C14H30	
M91C14H30	
M92C15H32	
M93C15H32	
M94C15H32	
M95C16H34	
M96C13H28	
M97C14H30	
M98C14H30	
M99C15H32	
M100C15H32	
M101C15H32	
M102C10H22	
M103C11H24	
M104C11H24	
M105C12H26	
M106C12H26	
M107C12H26	

M108C12H26	
M109C12H26	
M110C13H28	
M111C13H28	
M112C13H28	
M113C12H26	
M114C13H28	
M115C13H28	
M116C13H28	
M117C14H30	
M118C14H30	
M119C14H30	
M120C14H30	
M121C14H30	
M122C14H30	
M123C9H20	
M124C8H18	
M125C10H22	
M126C7H16	
M127C11H24	

M128C6H14	
M129C12H26	
M130C13H28	
M131C13H28	
M132C13H28	
M133C13H28	
M134C10H22	
M135C11H24	
M136C11H24	
M137C12H26	
M138C12H26	
M139C12H26	
M140C10H22	
M141C8H18	
M142C7H16	
M143C9H20	
M144C6H14	
M145C10H22	
M146C5H12	
M147C11H24	
M148C12H26	

M149C12H26	
M150C12H26	
M151C12H26	
M152C9H20	
M153C10H22	
M154C10H22	
M155C11H24	
M156C11H24	
M157C11H24	
M158C9H20	
M159C8H18	
M160C12H26	
M161C10H20	
M162C12H26	
M163C10H20	
M164C12H26	
M165C10H20	
M166C12H26	
M167C10H20	
M168C9H18	
M169C6H14	
M170C6H12	

M171C7H16	
M172C8H18	
M173C9H20	
M174C10H22	
M175C11H24	
M176C8H18	
M177C9H20	
M178C9H20	
M179C10H22	
M180C10H22	
M181C11H24	
M182C11H24	
M183C11H24	
M184C9H18	
M185C5H10	
M186C6H12	
M187C7H14	
M188C8H16	
M189C9H18	
M190C6H12	
M191C7H14	
M192C7H14	

M193C8H16	
M194C8H16	
M195C9H18	

## Annexe 3-4-

## Mécanisme radicalaire détaillé de pyrolyse de l'octane à basse pression, génééré automatiquement par EXGAS

Les données cinétiques sont exprimées sous la forme :

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

(unités : A = mol, cm<sup>3</sup>, s et E = cal/mol)

Ce mécanisme radicalaire comporte :

- 180 processus élémentaires
- 24 molécules
- 27 radicaux

k<sub>a</sub> : k<sub>ajustée</sub>

k<sub>e</sub> : k<sub>estimée</sub>

### MECANISME PRIMAIRE

	A	E	k <sub>a</sub> /k <sub>e</sub>
<b>Amorçages</b>			
1. C8H18-1=>R20C4H9+R20C4H9	3.90E+17	83408.9	*10
2. C8H18-1=>R19C3H7+R21C5H11	6.40E+16	83837.2	
3. C8H18-1=>R11C2H5+R22C6H13	5.70E+16	83796.2	
4. C8H18-1=>R4CH3+R23C7H15	1.10E+17	85674.5	
<b>Isomérisations</b>			
5. R20C4H9=R28C4H9	5.60E+12	36233.0	
6. R21C5H11=R29C5H11	5.60E+12	36233.0	
7. R21C5H11=R30C5H11	9.70E+11	18533.0	
8. R22C6H13=R31C6H13	9.70E+08	36233.0	
9. R22C6H13=R32C6H13	1.70E+11	13233.0	
10. R23C7H15=R33C7H15	1.70E+11	36233.0	
11. R23C7H15=R34C7H15	9.70E+11	18533.0	
12. R23C7H15=R35C7H15	2.90E+10	18633.0	
13. R24C8H17=R26C8H17	2.90E+10	36233.0	
14. R24C8H17=R27C8H17	1.70E+11	18533.0	
15. R24C8H17=R25C8H17	4.90E+09	22133.0	
16. R25C8H17=R27C8H17	9.70E+11	36233.0	
17. R25C8H17=R26C8H17	1.70E+11	13233.0	
18. R26C8H17=R27C8H17	5.60E+12	36233.0	
19. R31C6H13=R32C6H13	5.60E+12	36233.0	
20. R33C7H15=R35C7H15	9.70E+11	18533.0	
21. R34C7H15=R35C7H15	1.10E+13	36233.0	
<b>Décompositions par β-scission</b>			
22. R19C3H7=>R4CH3+C2H4Z	2.00E+13	31000.0	
23. R20C4H9=>R11C2H5+C2H4Z	2.00E+13	28700.0	
24. R21C5H11=>R19C3H7+C2H4Z	2.00E+13	28700.0	
25. R22C6H13=>R20C4H9+C2H4Z	2.00E+14	28700.0	*10
26. R23C7H15=>R21C5H11+C2H4Z	2.00E+13	28700.0	
27. R24C8H17=>R22C6H13+C2H4Z	2.00E+13	28700.0	
28. R25C8H17=>R21C5H11+C3H6Y	2.00E+13	28700.0	

29.	R26C8H17=>R20C4H9+C4H8Y	2.00E+13	28700.0
30.	R26C8H17=>R4CH3+C7H14Z	2.00E+13	31000.0
31.	R27C8H17=>R19C3H7+C5H10Z	4.00E+13	28700.0
32.	R27C8H17=>R11C2H5+C6H12Z	4.00E+13	28700.0
33.	R28C4H9=>R4CH3+C3H6Y	2.00E+13	31000.0
34.	R29C5H11=>R4CH3+C4H8Y	2.00E+13	31000.0
35.	R30C5H11=>R11C2H5+C3H6Y	2.00E+13	28700.0
36.	R31C6H13=>R11C2H5+C4H8Y	2.00E+13	28700.0
37.	R31C6H13=>R4CH3+C5H10Z	4.00E+13	31000.0
38.	R32C6H13=>R19C3H7+C3H6Y	2.00E+13	28700.0
39.	R33C7H15=>R19C3H7+C4H8Y	2.00E+13	28700.0
40.	R33C7H15=>R4CH3+C6H12Z	4.00E+13	31000.0
41.	R34C7H15=>R11C2H5+C5H10Z	4.00E+13	28700.0
42.	R35C7H15=>R20C4H9+C3H6Y	2.00E+13	28700.0

**Métathèses**

43.	C8H18-1+R4CH3=>CH4+R24C8H17	5.00E+12	13134.0	
44.	C8H18-1+R4CH3=>CH4+R25C8H17	4.00E+11	9600.0	
45.	C8H18-1+R4CH3=>CH4+R26C8H17	4.00E+11	9600.0	
46.	C8H18-1+R4CH3=>CH4+R27C8H17	4.00E+11	9600.0	
47.	C8H18-1+R11C2H5=>C2H6+R24C8H17	6.00E+11	13500.0	
48.	C8H18-1+R11C2H5=>C2H6+R25C8H17	4.00E+11	11000.0	
49.	C8H18-1+R11C2H5=>C2H6+R26C8H17	4.00E+11	11000.0	
50.	C8H18-1+R11C2H5=>C2H6+R27C8H17	4.00E+11	11000.0	
51.	C8H18-1+R19C3H7=>C3H8+R24C8H17	6.00E+11	13700.0	
52.	C8H18-1+R19C3H7=>C3H8+R25C8H17	4.00E+11	11400.0	
53.	C8H18-1+R19C3H7=>C3H8+R26C8H17	4.00E+11	11400.0	
54.	C8H18-1+R19C3H7=>C3H8+R27C8H17	4.00E+11	11400.0	
55.	C8H18-1+R20C4H9=>C4H10+R24C8H17	6.00E+11	13700.0	
56.	C8H18-1+R20C4H9=>C4H10+R25C8H17	4.00E+11	11400.0	
57.	C8H18-1+R20C4H9=>C4H10+R26C8H17	4.00E+11	11400.0	
58.	C8H18-1+R20C4H9=>C4H10+R27C8H17	4.00E+11	11400.0	
59.	C8H18-1+R21C5H11=>C5H12+R24C8H17	6.00E+11	13700.0	
60.	C8H18-1+R21C5H11=>C5H12+R25C8H17	4.00E+12	11400.0	*10
61.	C8H18-1+R21C5H11=>C5H12+R26C8H17	4.00E+12	11400.0	*10
62.	C8H18-1+R21C5H11=>C5H12+R27C8H17	4.00E+12	11400.0	*10
63.	C8H18-1+R22C6H13=>C6H14+R24C8H17	6.00E+11	13700.0	
64.	C8H18-1+R22C6H13=>C6H14+R25C8H17	4.00E+11	11400.0	
65.	C8H18-1+R22C6H13=>C6H14+R26C8H17	4.00E+11	11400.0	
66.	C8H18-1+R22C6H13=>C6H14+R27C8H17	4.00E+11	11400.0	
67.	C8H18-1+R23C7H15=>C7H16+R24C8H17	6.00E+11	13700.0	
68.	C8H18-1+R23C7H15=>C7H16+R25C8H17	4.00E+12	11400.0	*10
69.	C8H18-1+R23C7H15=>C7H16+R26C8H17	4.00E+12	11400.0	*10
70.	C8H18-1+R23C7H15=>C7H16+R27C8H17	4.00E+12	11400.0	*10
71.	C8H18-1+R24C8H17=>C8H18-1+R25C8H17	4.00E+11	11400.0	
72.	C8H18-1+R24C8H17=>C8H18-1+R26C8H17	4.00E+11	11400.0	
73.	C8H18-1+R24C8H17=>C8H18-1+R27C8H17	4.00E+11	11400.0	
74.	C8H18-1+R25C8H17=>C8H18-1+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	
75.	C8H18-1+R25C8H17=>C8H18-1+R26C8H17	4.00E+11	12400.0	
76.	C8H18-1+R25C8H17=>C8H18-1+R27C8H17	4.00E+11	12400.0	
77.	C8H18-1+R26C8H17=>C8H18-1+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	
78.	C8H18-1+R26C8H17=>C8H18-1+R25C8H17	4.00E+11	12400.0	
79.	C8H18-1+R26C8H17=>C8H18-1+R27C8H17	4.00E+11	12400.0	
80.	C8H18-1+R27C8H17=>C8H18-1+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	
81.	C8H18-1+R27C8H17=>C8H18-1+R25C8H17	4.00E+11	12400.0	
82.	C8H18-1+R27C8H17=>C8H18-1+R26C8H17	4.00E+11	12400.0	
83.	C8H18-1+R28C4H9=>C4H10+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	

84.	C8H18-1+R28C4H9=>C4H10+R25C8H17	4.00E+11	12400.0	
85.	C8H18-1+R28C4H9=>C4H10+R26C8H17	4.00E+11	12400.0	
86.	C8H18-1+R28C4H9=>C4H10+R27C8H17	4.00E+11	12400.0	
87.	C8H18-1+R29C5H11=>C5H12+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	
88.	C8H18-1+R29C5H11=>C5H12+R25C8H17	4.00E+11	12400.0	
89.	C8H18-1+R29C5H11=>C5H12+R26C8H17	4.00E+11	12400.0	
90.	C8H18-1+R29C5H11=>C5H12+R27C8H17	4.00E+11	12400.0	
91.	C8H18-1+R30C5H11=>C5H12+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	
92.	C8H18-1+R30C5H11=>C5H12+R25C8H17	4.00E+11	12400.0	
93.	C8H18-1+R30C5H11=>C5H12+R26C8H17	4.00E+11	12400.0	
94.	C8H18-1+R30C5H11=>C5H12+R27C8H17	4.00E+11	12400.0	
95.	C8H18-1+R31C6H13=>C6H14+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	
96.	C8H18-1+R31C6H13=>C6H14+R25C8H17	4.00E+11	12400.0	
97.	C8H18-1+R31C6H13=>C6H14+R26C8H17	4.00E+11	12400.0	
98.	C8H18-1+R31C6H13=>C6H14+R27C8H17	4.00E+11	12400.0	
99.	C8H18-1+R32C6H13=>C6H14+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	
100.	C8H18-1+R32C6H13=>C6H14+R25C8H17	4.00E+12	12400.0	*10
101.	C8H18-1+R32C6H13=>C6H14+R26C8H17	4.00E+12	12400.0	*10
102.	C8H18-1+R32C6H13=>C6H14+R27C8H17	4.00E+12	12400.0	*10
103.	C8H18-1+R33C7H15=>C7H16+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	
104.	C8H18-1+R33C7H15=>C7H16+R25C8H17	4.00E+11	12400.0	
105.	C8H18-1+R33C7H15=>C7H16+R26C8H17	4.00E+11	12400.0	
106.	C8H18-1+R33C7H15=>C7H16+R27C8H17	4.00E+11	12400.0	
107.	C8H18-1+R34C7H15=>C7H16+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	
108.	C8H18-1+R34C7H15=>C7H16+R25C8H17	4.00E+11	12400.0	
109.	C8H18-1+R34C7H15=>C7H16+R26C8H17	4.00E+11	12400.0	
110.	C8H18-1+R34C7H15=>C7H16+R27C8H17	4.00E+11	12400.0	
111.	C8H18-1+R35C7H15=>C7H16+R24C8H17	6.00E+11	14700.0	
112.	C8H18-1+R35C7H15=>C7H16+R25C8H17	4.00E+11	12400.0	
113.	C8H18-1+R35C7H15=>C7H16+R26C8H17	4.00E+11	12400.0	
114.	C8H18-1+R35C7H15=>C7H16+R27C8H17	4.00E+11	12400.0	

**Terminaisons**

115.	R4CH3+R4CH3 (+M) =>C2H6 (+M)	3.61E+13	0.0	
116.	R4CH3+R4CH3=R11C2H5+R1H	3.00E+13	13500.0	
117.	R4CH3+R4CH3=C2H4Z+H2	2.10E+14	19300.0	
118.	R11C2H5+R4CH3=>C3H8	1.90E+13	0.0	
119.	R11C2H5+R4CH3=C2H4Z+CH4	1.10E+12	0.0	
120.	R11C2H5+R11C2H5=C2H4Z+C2H6	1.40E+12	0.0	
121.	R11C2H5+R11C2H5=>C4H10	1.10E+13	0.0	

**MECANISME SECONDAIRE****Réactions de R4CH3**

122.	CH4+R1H=R4CH3+H2	6.30E+13	11700.0	
123.	C2H4Z+R4CH3=>R19C3H7	2.10E+11	7350.0	

**Réactions de C2H4Z**

124.	C2H4Z+R1H=R10C2H3V+H2	7.00E+13	15000.0	
125.	C2H4Z+R4CH3=CH4+R10C2H3V	6.30E+11	16000.0	

**Réactions de R11C2H5**

126.	R11C2H5 (+M) =C2H4Z+R1H (+M)	8.20E+13	40000.0	
127.	R11C2H5+C2H4Z=>R20C4H9	1.10E+11	7300.0	

**Réactions de C2H6**

128. C2H6 (+M) =>R4CH3+R4CH3 (+M)	2.40E+17	89400.0
129. C2H6+R1H=R11C2H5+H2	9.70E+13	9200.0
130. C2H6+R4CH3=R11C2H5+CH4	3.50E+12	13200.0
131. C2H6+R10C2H3V=R11C2H5+C2H4Z	2.70E+13	14500.0
132. C2H6+R1H=>R4CH3+CH4	5.00E+04	11600.0

**Additions de R11C2H5**

133. R11C2H5+C3H6Y=>R21C5H11	8.13E+12	7000.0
134. R11C2H5+C4H8Y=>R31C6H13	8.13E+12	7000.0
135. R11C2H5+C5H10Z=>R33C7H15	8.13E+12	7000.0
136. R11C2H5+C6H12Z=>R27C8H17	8.13E+12	7000.0
137. R11C2H5+C3H6Y=>R21C5H11-r	8.13E+12	7000.0
138. R11C2H5+C4H8Y=>R31C6H13-r	8.13E+12	7000.0
139. R11C2H5+C5H10Z=>R33C7H15-r	8.13E+12	7000.0
140. R11C2H5+C6H12Z=>R27C8H17-r	8.13E+12	7000.0

**Additions de R4CH3**

141. R4CH3+C3H6Y=>R28C4H9	1.12E+13	7000.0
142. R4CH3+C4H8Y=>R29C5H11	1.12E+13	7000.0
143. R4CH3+C5H10Z=>R31C6H13	1.12E+13	7000.0
144. R4CH3+C6H12Z=>R33C7H15	1.12E+13	7000.0
145. R4CH3+C3H6Y=>R28C4H9-r	1.12E+13	7000.0
146. R4CH3+C4H8Y=>R29C5H11-r	1.12E+13	7000.0
147. R4CH3+C5H10Z=>R31C6H13-r	1.12E+13	7000.0
148. R4CH3+C6H12Z=>R33C7H15-r	1.12E+13	7000.0

**Décompositions par  $\beta$ -scission**

149. R21C5H11-r=>C4H8Y+R4CH3	2.00E+13	31000.0
150. R31C6H13-r=>C4H8Y+R11C2H5	2.00E+13	28700.0
151. R33C7H15-r=>C4H8Y+R19C3H7	2.00E+13	28700.0
152. R27C8H17-r=>C4H8Y+R20C4H9	2.00E+13	28700.0
153. R28C4H9-r=>R4CH3+C3H6Y	2.00E+13	31000.0
154. R29C5H11-r=>R11C2H5+C3H6Y	2.00E+13	28700.0
155. R31C6H13-r=>R19C3H7+C3H6Y	2.00E+13	28700.0
156. R33C7H15-r=>R20C4H9+C3H6Y	2.00E+13	28700.0

**Métathèses**

157. C8H18-1+R28C4H9-r=>C4H10-r+R24C8H17	6.00E+11	14700.0
158. C8H18-1+R28C4H9-r=>C4H10-r+R25C8H17	4.00E+11	12400.0
159. C8H18-1+R28C4H9-r=>C4H10-r+R26C8H17	4.00E+11	12400.0
160. C8H18-1+R28C4H9-r=>C4H10-r+R27C8H17	4.00E+11	12400.0
161. C8H18-1+R29C5H11-r=>C5H12-r+R24C8H17	6.00E+11	14700.0
162. C8H18-1+R29C5H11-r=>C5H12-r+R25C8H17	4.00E+11	12400.0
163. C8H18-1+R29C5H11-r=>C5H12-r+R26C8H17	4.00E+11	12400.0
164. C8H18-1+R29C5H11-r=>C5H12-r+R27C8H17	4.00E+11	12400.0
165. C8H18-1+R31C6H13-r=>C6H14-r+R24C8H17	6.00E+11	14700.0
166. C8H18-1+R31C6H13-r=>C6H14-r+R25C8H17	4.00E+11	12400.0
167. C8H18-1+R31C6H13-r=>C6H14-r+R26C8H17	4.00E+11	12400.0
168. C8H18-1+R31C6H13-r=>C6H14-r+R27C8H17	4.00E+11	12400.0
169. C8H18-1+R33C7H15-r=>C7H16-r+R24C8H17	6.00E+11	14700.0
170. C8H18-1+R33C7H15-r=>C7H16-r+R25C8H17	4.00E+11	12400.0
171. C8H18-1+R33C7H15-r=>C7H16-r+R26C8H17	4.00E+11	12400.0
172. C8H18-1+R33C7H15-r=>C7H16-r+R27C8H17	4.00E+11	12400.0
173. C8H18-1+R21C5H11-r=>C5H12-r+R24C8H17	6.00E+11	14700.0
174. C8H18-1+R21C5H11-r=>C5H12-r+R25C8H17	4.00E+11	12400.0
175. C8H18-1+R21C5H11-r=>C5H12-r+R26C8H17	4.00E+11	12400.0

---

176. C8H18-1+R21C5H11-r=>C5H12-r+R27C8H17	4.00E+11	12400.0
---	----------	---------

**Réactions de terminaisons secondaires avec R10C2H3V**

177. R11C2H5+R10C2H3V=2C2H4Z	4.80E+11	0.0
178. R11C2H5+R10C2H3V=C2H2T+C2H6	4.80E+11	0.0
179. R11C2H5+R10C2H3V=>C4H8Y	1.50E+13	0.0
180. R4CH3+R10C2H3V=>C3H6Y	2.57E+13	0.0

**Annexe 4-1-**  
**Pyrolyse de l'azotertbutane**

Temps de réaction (minutes)	1	60	120	180	240
Azotertbutane	7,86E-2	2,69E-2	9,51E-3	1,14E-3	2,29E-4
Isobutane	0	2,61E-2	3,08E-2	3,23E-2	3,95E-2
Isobutène	0	3,88E-2	3,59E-2	3,37E-2	3,37E-2
HN=NtC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0	1,98E-2	2,79E-2	3,40E-2	3,36E-2
2,2,3,3-tétraméthylbutane	0	1,24 E-2	1,62E-2	1,67E-2	1,69E-2

**Fractions molaires (en %) des produits de pyrolyse de l'azotertbutane à 200°C,**

**Pi = 0,97 Torr et Pt =1231 Torr**

Temps de réaction (minutes)	10	50	260	410	1160	1260
Azotertbutane	0	0	0	0	0	0
Isobutane	1,76E-2	2,34E-2	2,30E-2	2,30E-2	2,31E-2	2,32E-2
Isobutène	2,40E-2	2,95E-2	2,73E-2	2,74E-2	2,74E-2	2,75E-2
HN=NtC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	0	0	0	0	0	0
2,2,3,3-tétraméthylbutane	4,33E-3	7,05E-3	7,06E-3	7,06E-3	7,06E-3	7,06E-3

**Fractions molaires (en %) des produits de pyrolyse de l'azotertbutane à 300°C**

**Pi = 0,5 Torr et Pt = 1100 Torr**

## Annexe 5-1-

## Influence de traces d'oxygène sur la pyrolyse du TBHP.

## Figures A5-1 à A5-7

Comparaison des évolutions des produits de la pyrolyse du tertiobutylhydroperoxyde à 250°C, sans et en présence d'oxygène (dégazage ou non)

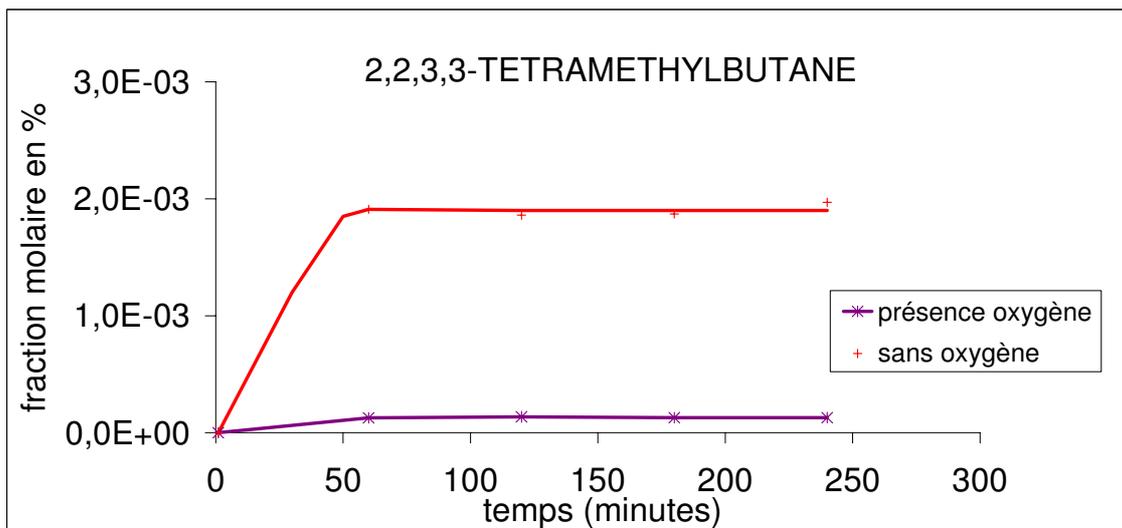


Figure A5-1

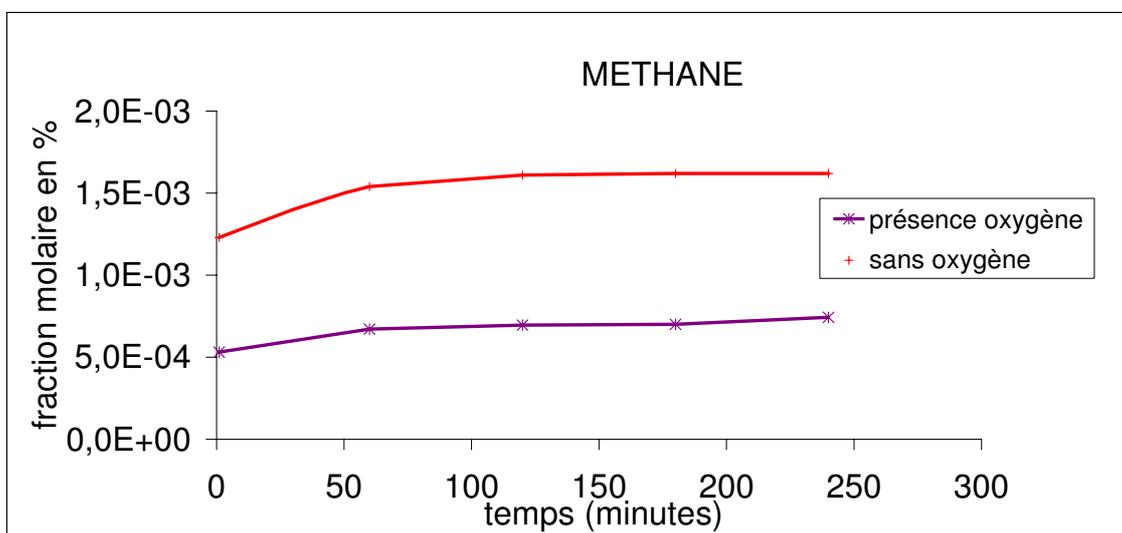


Figure A5-2

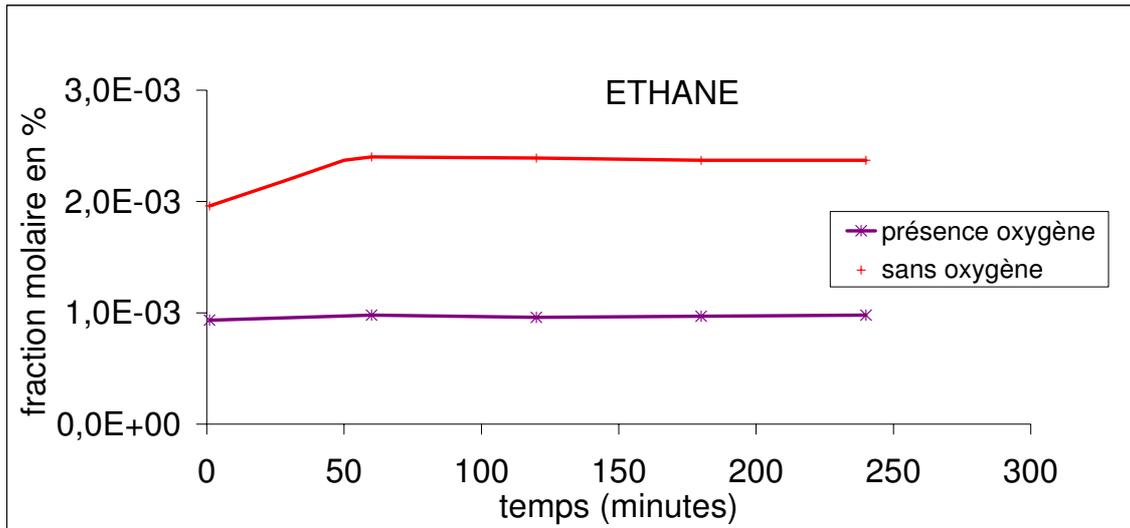


Figure A5-3

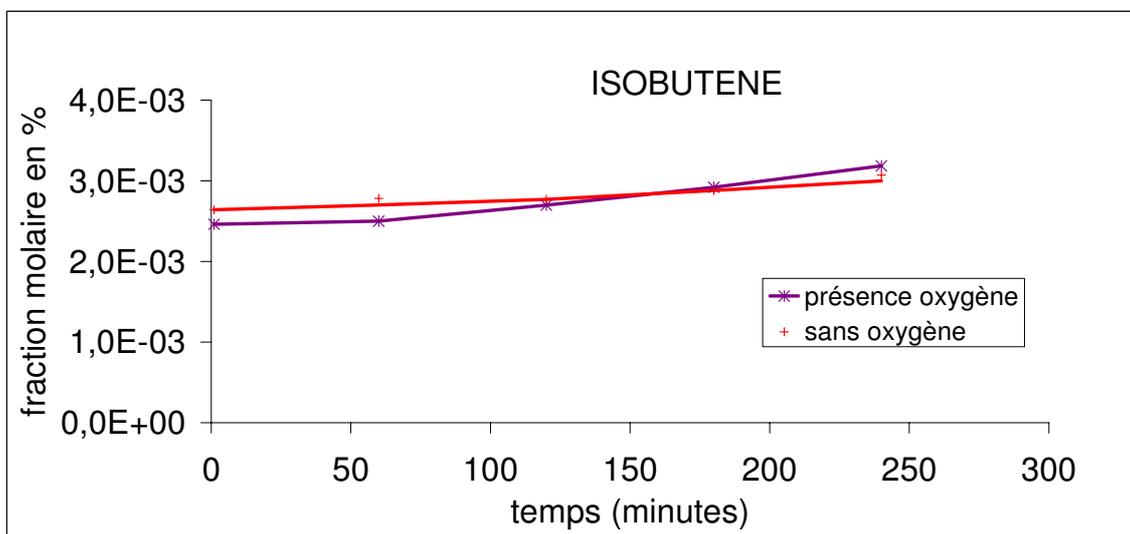


Figure A5-4

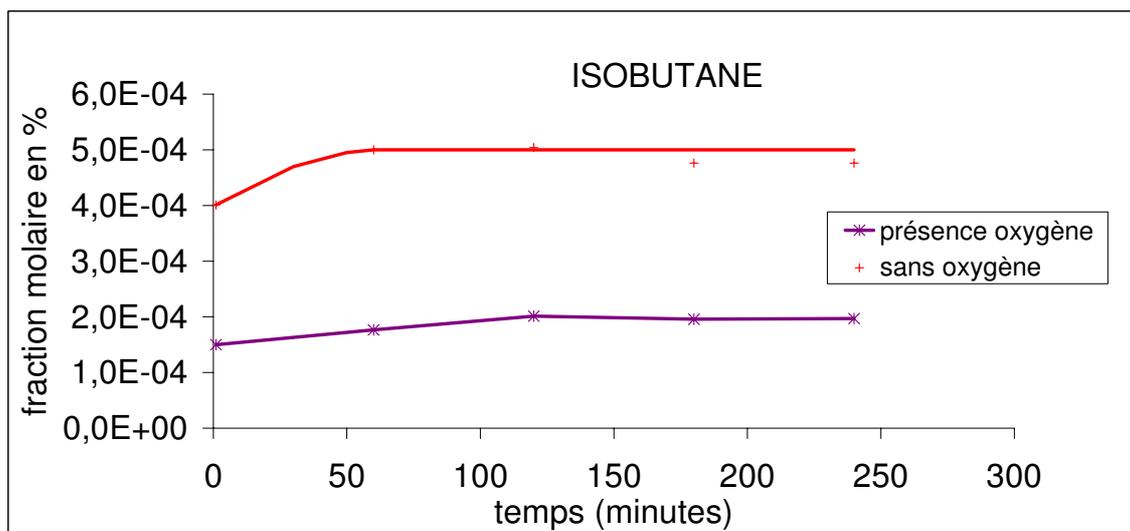


Figure A5-5

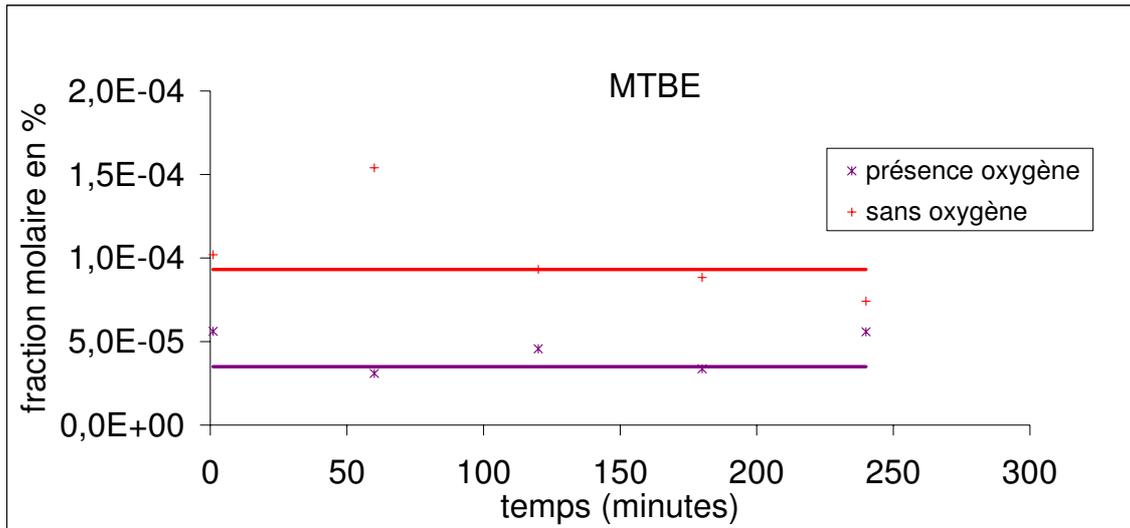


Figure A5-6

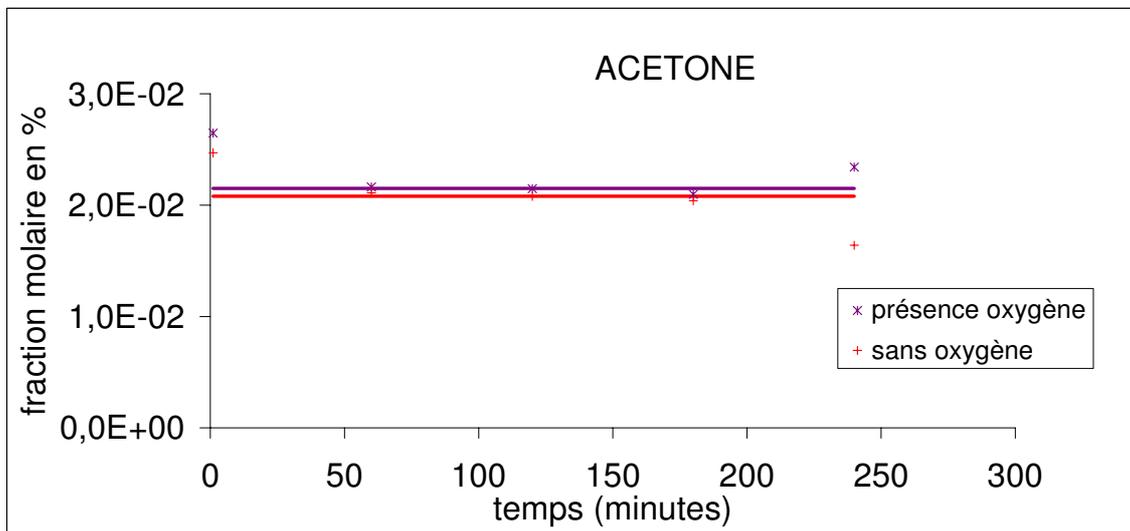


Figure A5-7

## Annexe 5-2-

**Résultats de pyrolyse du TBHP à 250°C.**

**Fractions molaires (en %) expérimentales et simulées des produits de pyrolyse du Tertiobutylhydroperoxyde à 250°C  $P_i = 0,315$  Torr et pression totale = 1200 Torr soit  $x_{TBHP} = 4.10^{-2}$  %.**

Temps de pyrolyse (minutes)	1	60	120	180	240
CH <sub>4</sub>	1,23E-3	1,54E-3	1,61E-3	1,62E-3	1,62E-3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	1,96E-3	2,4E-3	2,39E-3	2,37E-3	2,37E-3
Isobutane	4,01E-4	5,0E-4	5,04E-4	4,76E-4	4,76E-4
Isobutène	2,64E-3	2,78E-3	2,77E-3	2,88E-3	3,07E-3
Acétone	2,47E-2	2,11E-2	2,08E-2	2,04E-2	1,64E-2
MTBE	1,02E-4	1,54E-4	9,32E-5	8,84E-5	7,42E-5
2,2,3,3-tétraméthylbutane	0	1,91E-3	1,86E-3	1,87E-3	1,97E-3

**Fractions molaires expérimentales (en %)**

Temps de pyrolyse (minutes)	Bilan massique (%)
1	0,61
60	0,63
120	0,62
180	0,61
240	0,54

**Bilan Massique**

Temps de pyrolyse (minutes)	1	60	120	180	240
CH <sub>4</sub>	4,89E-4	1,19E-3	1,19E-3	1,19E-3	1,19E-3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,31E-3	2,64E-3	2,64E-3	2,64E-3	2,64E-3
Isobutane	3,64E-4	5,73E-4	5,73E-4	5,73E-4	5,73E-4
Isobutène	1,86E-3	5,23E-3	5,23E-3	5,23E-3	5,23E-3
Acétone	6,27E-3	2,04E-2	2,04E-2	2,04E-2	2,04E-2
MTBE	2,07E-8	4,65E-8	4,65E-8	4,65E-8	4,65E-8
2,2,3,3-tétraméthylbutane	9,57E-4	1,50E-3	1,50E-3	1,50E-3	1,50E-3

**Fractions molaires obtenues par simulation (en %)**

## Annexe 5-3-

**Résultats de pyrolyse du TBHP à 450°C.**

**Fractions molaires (en %) expérimentales et simulées des produits de pyrolyse du Tertiobutylhydroperoxyde à 450°C  $P_i = 0,315$  Torr et pression totale = 1200 Torr soit  $x_{TBHP} = 4.10^{-2}$  %.**

Temps de pyrolyse (minutes)	1	60	120	180	240
CH <sub>4</sub>	7,04E-4	9,53E-4	1,02E-3	1,17E-3	1,28E-3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4,69E-3	4,20E-3	4,20E-3	3,88E-3	3,85E-3
Isobutane	1,37E-3	1,33E-3	1,39E-3	1,30E-3	1,32E-3
Isobutène	1,38E-3	2,66E-3	2,78E-3	2,58E-3	2,42E-3
Acétone	1,61E-2	1,42E-2	1,35E-2	1,31E-2	1,24E-2
MTBE	2,80E-4	1,97E-4	1,71E-4	1,92E-4	1,58E-4
2,2,3,3-tétraméthylbutane	1,68E-3	1,55E-3	1,58E-3	1,46E-3	1,45E-3
Ethylène	2,84E-3	2,72E-3	2,80E-3	2,95E-3	3,04E-3
Propane	1,21E-3	1,05E-3	1,03E-3	1,03E-3	1,02E-3
Néopentane	4,27E-4	3,77E-4	3,76E-4	3,68E-4	3,64E-4

**Fractions molaires expérimentales (en %)**

Temps de pyrolyse (minutes)	Bilan massique
1	0,67
60	0,63
120	0,62
180	0,60
240	0,58

**Bilan Massique**

Temps de pyrolyse (minutes)	1	60	120	180	240
CH <sub>4</sub>	5,56E-4	5,56E-4	5,56E-4	5,56E-4	5,56E-4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	3,32E-3	3,32E-3	3,32E-3	3,32E-3	3,32E-3
Isobutane	7,15E-4	7,15E-4	7,15E-4	7,15E-4	7,15E-4
Isobutène	2,85E-3	2,85E-3	2,85E-3	2,85E-3	2,85E-3
Acétone	2,03E-2	2,03E-2	2,03E-2	2,03E-2	2,03E-2
MTBE	9,22E-8	9,22E-8	9,22E-8	9,22E-8	9,22E-8
2,2,3,3-tétraméthylbutane	1,09E-3	1,09E-3	1,09E-3	1,09E-3	1,09E-3
Ethylène	2,30E-3	2,30E-3	2,30E-3	2,30E-3	2,30E-3
Propane	9,85E-4	9,85E-4	9,85E-4	9,85E-4	9,85E-4
Néopentane	4,49E-4	4,49E-4	4,49E-4	4,49E-4	4,49E-4

**Fractions molaires obtenues par simulation (en %)**

## Annexe 5-4

### Mécanisme cinétique détaillé de la pyrolyse du tertiobutylhydroperoxyde

Dans cette annexe, les données cinétiques sont exprimées sous la forme :

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

(unités : A = mol, cm<sup>3</sup>, s et E = cal/mol)

Ce mécanisme radicalaire comporte :

73 processus élémentaires  
25 molécules  
09 radicaux

	A	E	Référence
<b>MECANISME PRIMAIRE</b>			
<b>Amorçage</b>			
1. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1=>R <sub>2</sub> OH+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	1.50E+15	42000	[BENSON, 1968]
<b>Décomposition par β-scission</b>			
2. R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O=>R <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> CO	7.94E+13	16590	[BATT, 1982]
<b>Métathèses</b>			
3. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O=>C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O	6.30E+11	5500	Kingas
4. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O=>C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OOH	5.00E+11	7300	Kingas
<b>Isomérisations</b>			
5. R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OO=R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OOH	9.00E+12	29400	[CURRAN, 1967]
Reverse Arrhenius coefficients:	4.27E+09	11963	
6. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OO=C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OOH	9.00E+11	29400	[CURRAN, 1967]
Reverse Arrhenius coefficients:	4.27E+09	11963	
<b>Décompositions par β-scission</b>			
7. R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OOH=>R <sub>3</sub> OOH+iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Y	2.40E+12	26000	Kingas
8. R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OOH=>R <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> OOHY	4.00E+12	31000	Kingas
9. R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OO=R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> +O <sub>2</sub>	1.30E+16	33000	Kingas
10. R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> =>iC <sub>4</sub> H <sub>8</sub> Y+R <sub>1</sub> H	2.30E+14	37560	[TSANG, 1990]
<b>Métathèses</b>			
11. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> =>iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OO	3.40E+10	11400	[MULDER, 1984]
12. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> =>iC <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OOH	4.50E+11	15000	Kingas
13. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>2</sub> OH=>H <sub>2</sub> O+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OO	8.00E+12	900	Kingas
14. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>2</sub> OH=>H <sub>2</sub> O+R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OOH	1.81E+11	0	ANASTASI, 1978]
15. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =>CH <sub>4</sub> +R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OO	6.81E+15	17040	[MULDER, 1984]
16. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =>CH <sub>4</sub> +R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OOH	7.40E+11	13134	Kingas
17. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>3</sub> OOH=>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OO	8.00E+11	16200	Kingas
18. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>3</sub> OOH=>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OOH	1.80E+12	17000	Kingas
19. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>1</sub> H=>H <sub>2</sub> +R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OO	6.90E+12	4867	Kingas
20. C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OOH-1+R <sub>1</sub> H=>H <sub>2</sub> +R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> OOH	2.46E+14	10167	Kingas
<b>Terminaisons</b>			
21. R <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +R <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> =>C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.61E+13	0	[COBOS, 1985]
22. R <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> +R <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> O=>C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	5.00E+13	0	Kingas

23.	R23C4H9+R23C4H9=>C8H18	1.78E+12	-1850	[TSANG,1990]
24.	R4CH3+R23C4H9=neoC5H12	3.00E+12	0	Kingas
25.	R21C4H9OO+R23C4H9=>iC4H8Y+C4H9OOH-1	2.50E+11	0	Kingas
26.	R23C4H9+R23C4H9=>iC4H10+iC4H8Y	4.00E+12	0	[WARNATZ,1984]
27.	R1H+R23C4H9=>iC4H10	2.41E+14	0	[TSANG,1990]
28.	R4CH3+R23C4H9=>CH4+iC4H8Y	1.00E+11	0	Kingas
29.	R4CH3+R3OOH=O2+CH4	3.61E+12	0	[TSANG,1986]
	Reverse Arrhenius coefficients:	3.97E+13	56830	[BAULCH,1992]
30.	R1H+R1H=H2	3.86E+14	-1230	[BAULCH,1992]
31.	R1H+R2OH=H2O	7.70E+15	-2470	[BAULCH,1992]
32.	R3OOH+R1H=H2+O2	4.3E+13	1400	BAULCH(b),1994]
33.	R3OOH+R1H=2R2OH	4.33E+13	0	[ATKINSON,2004]
34.	R1H+R4CH3=>CH4	5.47E+16	4940	[FORST,1991]
35.	R1H+R21C4H9OO=>C4H9OOH-1	5.00E+12	0	Kingas
36.	R1H+R22C4H8OOH=>C4H9OOH-1	5.00E+12	0	Kingas
37.	R1H+R24C4H9O=>C4H9OH	5.00E+12	0	Kingas
38.	R3OOH+R2OH=H2O+O2	5.00E+13	1000	[LLOYD,1974]
39.	R2OH+R2OH=>H2O2	3.69E+13	-493	[BAULCH(b),1994]
40.	R2OH+R4CH3=CH3OH	1.00E+14	0	[BAULCH(a),1994]
41.	R2OH+R23C4H9=>C4H9OH	1.00E+13	0	Kingas
42.	R2OH+R24C4H9O=>C4H9OOH-1	5.00E+12	0	Kingas
43.	R3OOH+R3OOH=H2O2+O2	1.81E+12	0	[TSANG,1986]
44.	R3OOH+R23C4H9=>C4H9OOH-1	4.50E+12	0	Kingas
45.	R21C4H9OO+R21C4H9OO=>O2+R24C4H9O+R24C4H9O	1.00E+11	7730	[LIGHTFOOT,1990]
46.	R21C4H9OO+R22C4H8OOH=>produit1	1.00E+12	0	Kingas
47.	R21C4H9OO+R24C4H9O=>produit2	1.00E+12	0	Kingas
48.	R22C4H8OOH+R22C4H8OOH=>produit3	1.00E+12	0	Kingas
49.	R22C4H8OOH+R23C4H9=>produit4	1.00E+12	0	Kingas
50.	R22C4H8OOH+R24C4H9O=>produit5	1.00E+12	0	Kingas
51.	R23C4H9+R24C4H9O=>produit6	3.70E+12	0	Kingas
52.	R24C4H9O+R24C4H9O=>produit7	1.30E+12	0	[HEICKLEN,1988]
53.	R2OH+R21C4H9OO=>produit21-1	5.00E+12	0	Kingas
54.	R2OH+R22C4H8OOH=>produit22	5.00E+12	0	Kingas
55.	R3OOH+R22C4H8OOH=>produit8	5.00E+12	0	Kingas
56.	R4CH3+R22C4H8OOH=>produit9	5.00E+12	0	Kingas
57.	R3OOH+R24C4H9O=>produit24	5.00E+12	0	Kingas
58.	R21C4H9OO+R3OOH=>C4H9OOH-1+O2	2.00E+11	-1300	Kingas

**MECANISME SECONDAIRE****Réactions de C2H6**

59.	C2H6+R1H=R11C2H5+H2	1.10E+14	9500	[BAULCH(b),1994]
60.	C2H6+R4CH3=R11C2H5+CH4	3.50E+12	13400	[BAULCH,1992]
61.	C2H6+R2OH=R11C2H5+H2O	9.76E+13	3300	[BAULCH,1992]
62.	C2H6+R3OOH=R11C2H5+H2O2	1.30E+12	20400	[BAULCH,1992]

**Réactions de R11C2H5**

63.	R11C2H5+R11C2H5=>C4H10	1.10E+13	0	[BAULCH(b),1994]
64.	R11C2H5+R11C2H5=C2H4Z+C2H6	1.40E+12	0	[BAULCH,1992]
65.	R11C2H5+R1H=C2H4Z+H2	1.80E+12	0	[TSANG,1986]
66.	R11C2H5+R1H=C2H6	3.60E+13	0	[TSANG,1986]
67.	R11C2H5+R2OH=C2H4Z+H2O	2.40E+14	0	[TSANG,1986]
68.	R11C2H5+R3OOH=C2H4Z+H2O2	3.00E+11	0	[TSANG,1986]
69.	R11C2H5+R4CH3=>C3H8	2.50E+13	0	[TSANG,1989]
70.	R11C2H5+R4CH3=C2H4Z+CH4	1.10E+12	0	[BAULCH(b),1994]
71.	R11C2H5+R22C4H8OOH=>produit23	5.00E+12	0	Kingas
72.	R11C2H5+R24C4H9O=>produit25	4.90E+12	0	Kingas
73.	R11C2H5=C2H4Z+R1H	8.20E+13	40000	Kingas

**Référence bibliographique du mécanisme :**

[ANASTASI,1978]

C. Anastasi, I.W.M. Smith, D.A. Parkes  
J.Chem. Soc. Faraday Trans.1, 74 (1978) 1693-1701

[ATKINSON, 2004]

R. Atkinson, D.L. Baulch, R.A. Cox, J.N. Crowley, R.F. Hampson, R.G. Hynes, M.E. Jenkin, M.J. Rossi, J. Troe  
Atmos. Chem. Phys., 4 (2004) 1461-1738

[BATT,1982]

L. Batt, G.N. Robinson  
Int. J. Chem. Kinet., 14 (1982) 1053-1055

[BAULCH,1992]

D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, C. Esser, P. Frank, Th. Just, J.A. Kerr, M.J. Pilling, J.Troe, R.W. Walker, J. Warnatz  
J. Phys. Chem. Ref. Data, 21 (1992) 411-429

[BAULCH (a),1994]

D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Franck, G.D. Hayman, Th. Just, J.A. Kerr, T.P. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz  
J. Phys. Chem. Ref. Data, 23 (1994) 847-1033

[BAULCH (b),1994]

D.L. Baulch, C.J. Cobos, R.A. Cox, P. Franck, G.D. Hayman, Th. Just, J.A. Kerr, T.P. Murrells, M.J. Pilling, J. Troe, R.W. Walker, J. Warnatz  
Combustion and Flame, 98 (1994) 59-79

[BENSON,1968]

S.W. Benson, G.N. Spokes  
J. Phys. Chem., 72 (1968) 1182-1186

[COBOS,1985]

C.J. Cobos, J. Troe  
J. Chem. Phys., 83 (1985) 1010-1015

[CURRAN, 1967]

G.P. Curran, R.T. Struck, E. Gorin  
Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 6 (1967) 166-173

[FORST,1991]

W. Forst  
J. Phys. Chem., 95 (1991) 3612-3620

[HEICKLEN,1988]

J. Heicklen  
Adv. Photochem., 14 (1988) 177-272

[Kee,1989]

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 National Laboratories Report SAND89-8009

Kingas

V. Bloch-Michel

Thèse de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 1995

[LIGHTFOOT,1990]

P.D. Lightfoot, P. Roussel, B. Veyret, R. Lesclaux

J. Chem. Soc. Faraday Trans., 86 (1990) 2927-2936

[LLOYD,1974]

A.C. Lloyd

Int. J. Chem. Kinet., 6 (1974) 169-228

[MULDER,1984]

P. Mulder, R. Louw

Recl. Trav. Chim. Pays-Bas, 103 (1984) 148-152

NIST (National Institute of Standards and Technology)

Chemical Kinetics database. Compilation of chemical kinetic data for combustion chemistry. Data abstracted and edited by Westley F., Herron J.T, Hampton R.F. and Mallard W.G. Gaithersburg, Maryland 20899-US, (1998)

[TSANG,1986]

W. Tsang, R.F. Hampson

J. Phys. Chem. Ref. Data, 15 (1986) 1087-1279

[TSANG,1989]

W. Tsang

Combustion and Flame, 78 (1989) 71-86

[TSANG,1990]

W. Tsang

J. Phys. Chem. Ref. Data, 19 (1990) 1-68

[WARNATZ,1984]

J. Warnatz

Combustion Chemistry, ed. W.C. Gardiner, Jr., pub. Springer-Verlag, NY (1984)

## Annexe 5-5-

## Résultats de pyrolyse du TBHP de Mulder et al.

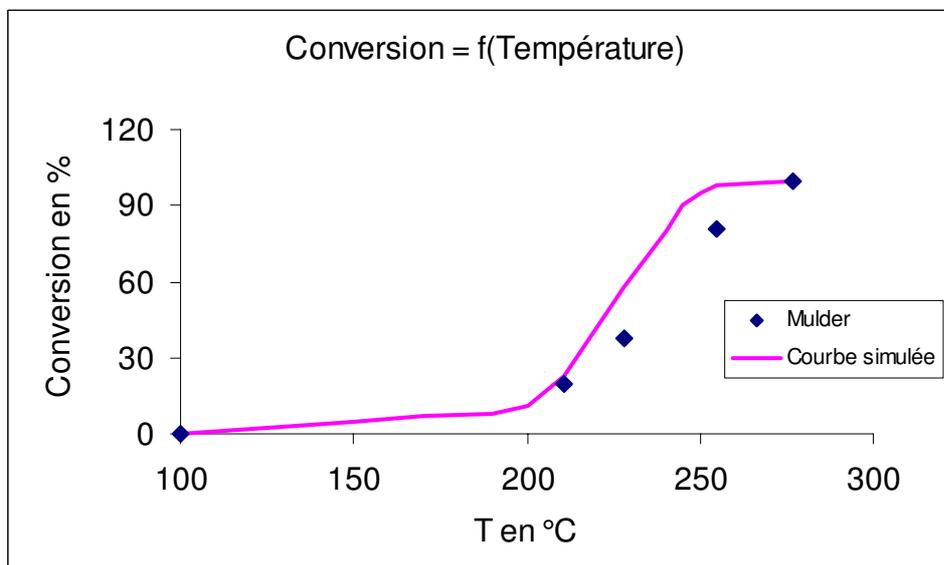


Figure A5-8- Comparaison des résultats simulés à partir de notre mécanisme avec les résultats expérimentaux obtenus par Mulder et al (1984)

**Annexe 6-1-**  
**Pyrolyse du mélange binaire à 250°C.**

Temps de pyrolyse (minutes)	1	60	120	180	240
CH <sub>4</sub>	2,09E-3	2,84E-3	2,92E-3	3,02E-3	2,83E-3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	2,59E-3	3,19E-3	3,21E-3	3,20E-3	3,13E-3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	6,74E-4	1,13E-3	1,15E-3	1,23E-3	1,18E-3
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	7,50E-4	1,10E-3	1,05E-3	1,08E-3	1,02E-3
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	9,15E-4	1,23E-3	1,18E-3	1,62E-3	1,16E-3
1-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	9,16E-4	1,22E-3	1,22E-3	1,20E-3	1,23E-3
1-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	6,00E-5	1,18E-4	1,14E-4	1,07E-4	1,05E-4
1-C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	5,53E-5	6,81E-5	6,21E-5	6,41E-5	7,15E-5
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	6,03E-2	5,92E-2	5,91E-2	5,87E-2	5,71E-2
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,13 E-3	1,64E-3	1,69E-3	1,67E-3	1,65E-3
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	2,56E-3	2,81E-3	2,76E-3	3,07E-3	2,81E-3
néopentane	4,00E-4	5,56E-4	5,26E-4	5,20E-4	5,29E-4
MTBE	3,53E-5	2,97E-5	3,03E-5	2,78E-5	3,12E-5
Acétone	1,41E-2	1,61E-2	1,56E-2	1,83E-2	1,51E-2
tétraméthylbutane	5,13E-4	6,95E-4	7,10E-4	6,81E-4	7,09E-4

**Fractions molaires (en %) des produits de pyrolyse du mélange binaire octane-tertiobutylhydroperoxyde, à 250°C**  $P_{\text{octane}} = 0,8$  Torr,  $P_{\text{TBHP}} = 0,32$  Torr et pression totale = 1200 Torr, soit  $x_{\text{octane}} = 6,7 \cdot 10^{-2}$  % et  $x_{\text{TBHP}} = 2,7 \cdot 10^{-2}$  %.

**Annexe 6-2-**  
**Pyrolyse du mélange binaire à 450°C.**

Temps de pyrolyse (minutes)	1	60	120	180	240
CH <sub>4</sub>	7,68E-4	1,73E-3	2,31E-3	2,70E-3	3,3E-3
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	5,77E-3	5,26E-3	5,40E-3	5,42E-3	5,56E-3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,01E-2	1,10E-2	1,21E-2	1,33E-2	1,44E-2
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	4,26E-3	3,77E-3	3,67E-3	3,65E-3	3,66E-3
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	6,78E-3	7,08E-3	7,97E-3	8,71E-3	9,85E-3
n-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,91E-6	2,13E-6	2,66E-6	3,93E-6	3,63E-6
1-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	3,39E-3	3,15E-3	3,29E-3	3,40E-3	3,52E-3
n-C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	1,05E-4	1,78E-4	2,15E-4	2,65E-4	3,10E-4
1-C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	2,68E-3	2,41E-3	2,37E-3	2,34E-3	2,30E-3
n-C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	5,41E-5	4,64E-5	4,26E-5	5,11E-5	4,63E-5
1-C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	2,44E-3	2,05E-3	1,92E-3	1,86E-3	1,76E-3
n-C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	1,84E-5	1,87E-5	1,48E-5	1,25E-5	1,20E-5
1-C <sub>7</sub> H <sub>14</sub>	5,44E-4	4,04E-4	3,89E-4	4,05E-4	3,61E-4
n-C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	4,45E-2	4,45E-2	4,39E-2	4,32E-2	4,31E-2
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	1,09E-3	9,44E-4	9,30E-4	9,24E-4	9,16E-4
i-C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	6,68E-4	1,81E-3	2,18E-3	2,30E-3	2,35E-3
néopentane	2,12E-4	1,74E-4	1,93E-4	1,84E-4	1,82E-4
MTBE	2,65E-3	2,29E-3	2,14E-3	2,09E-3	1,98E-3
Acétone	1,34E-2	1,12E-2	1,07E-2	1,06E-2	1,09E-2
tétraméthylbutane	5,18E-5	5,39E-5	5,08E-5	5,48E-5	5,61E-5

**Fractions molaires (en %) des produits de pyrolyse du mélange binaire octane-tertiobutylhydroperoxyde, à 450°C**  $P_{\text{octane}} = 0,8$  Torr,  $P_{\text{TBHP}} = 0,32$  Torr et pression totale = 1200 Torr, soit  $x_{\text{octane}} = 6,7 \cdot 10^{-2}$  % et  $x_{\text{TBHP}} = 2,7 \cdot 10^{-2}$  %.

## Figures A6-1 à A6-7 :

Evolution de la fraction molaire des produits dans la pyrolyse du mélange binaire octane-tertiobutylhydroperoxyde (losange), de l'octane pur (triangle) et du tertibutylhydroperoxyde (carré) en fonction de la durée de pyrolyse, à 450°C.

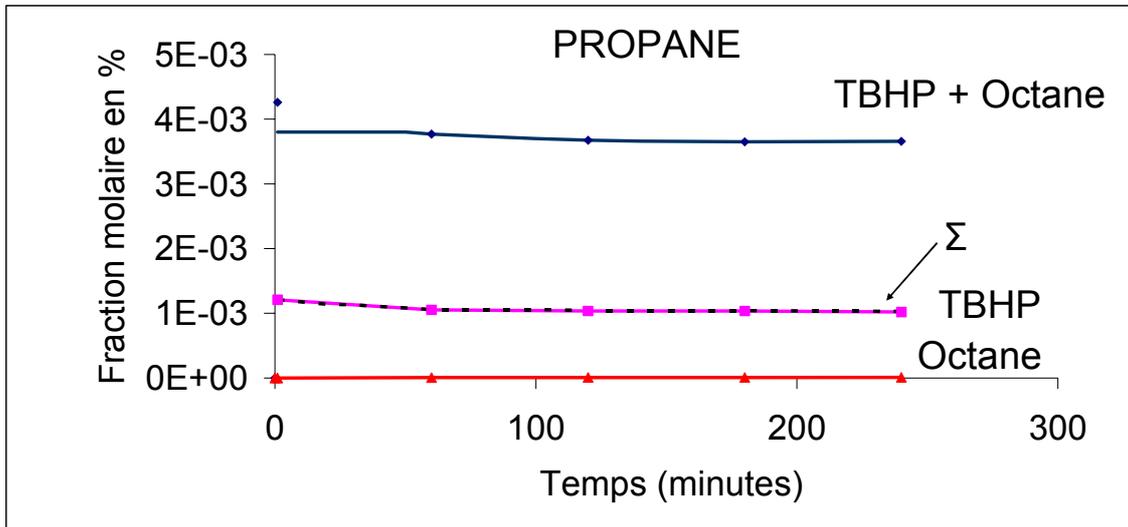


Figure A6-1

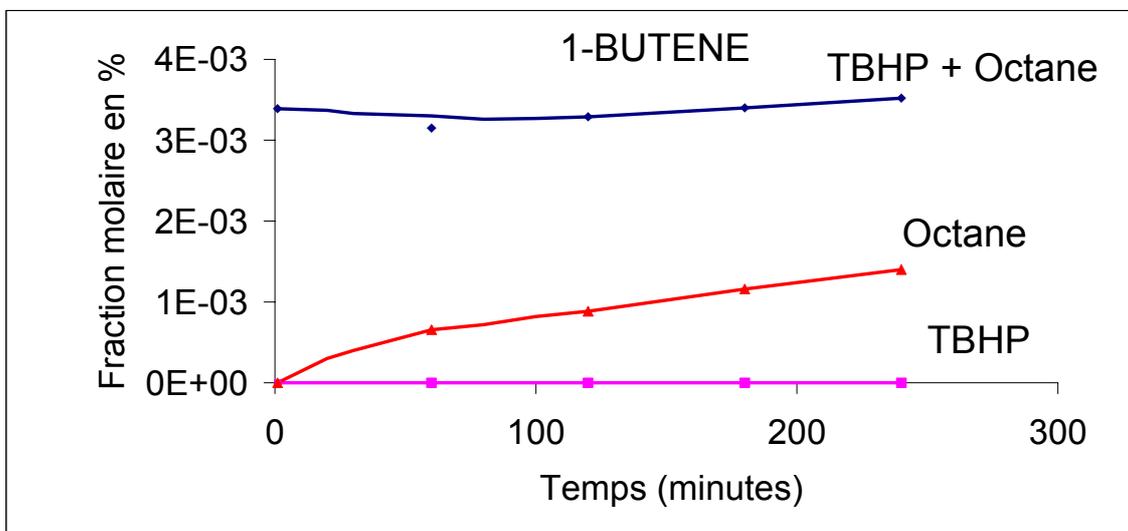


Figure A6-2

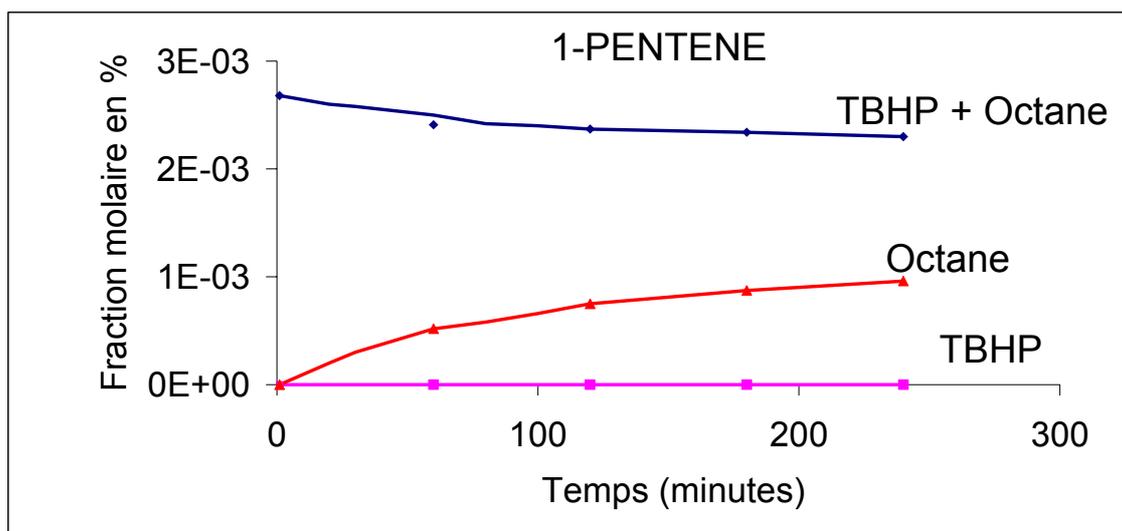


Figure A6-3

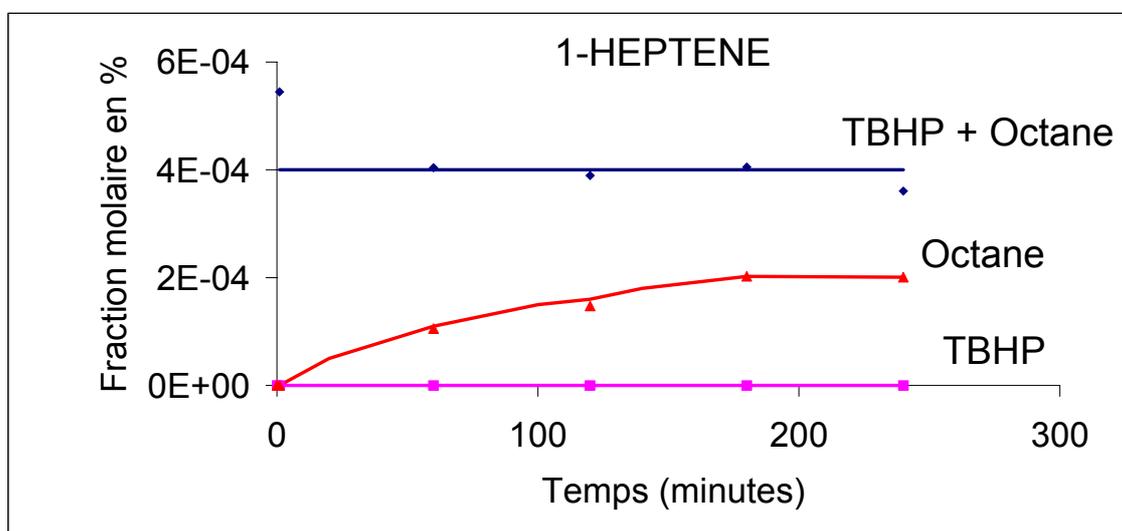


Figure A6-4

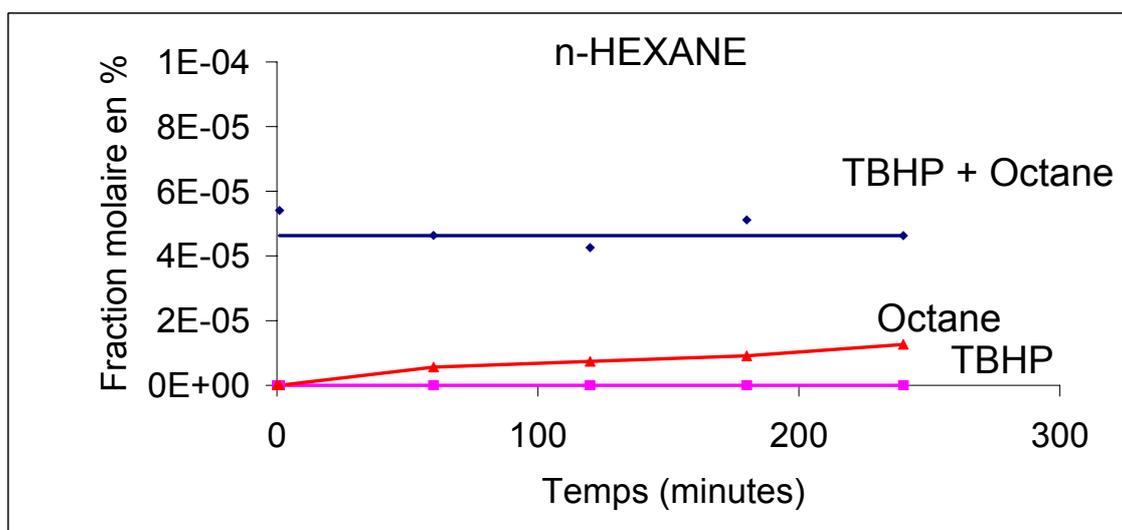


Figure A6-5

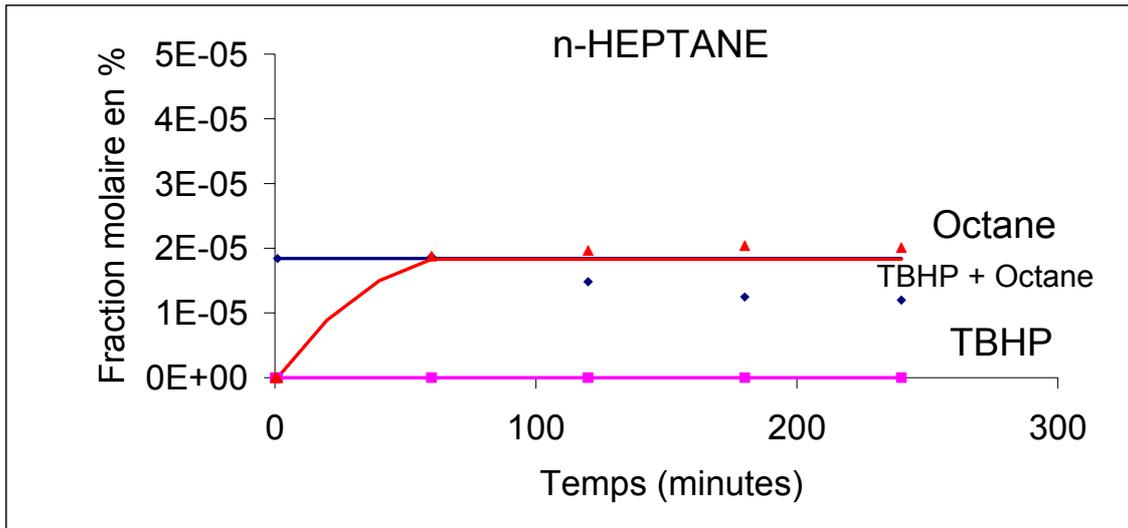


Figure A6-6

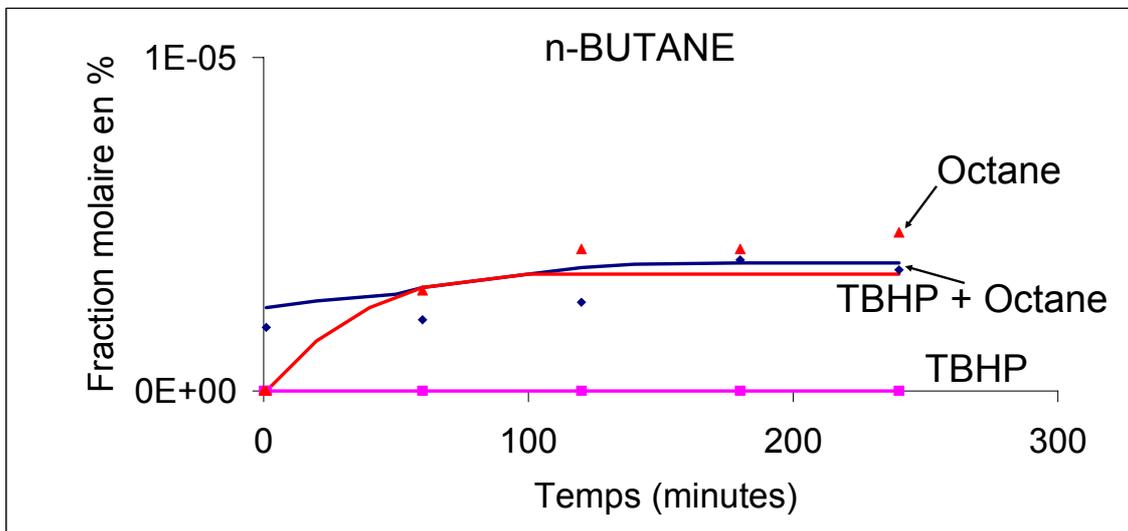


Figure A6-7

## Annexe 6-3

## Mécanisme cinétique détaillé de la pyrolyse du mélange binaire octane-tertiobutylhydroperoxyde

Les données cinétiques sont exprimées sous la forme :

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

(unités : A = mol, cm<sup>3</sup>, s et E = cal/mol)

Ce mécanisme radicalaire comporte :

645 processus élémentaires

322 molécules

34 radicaux

### REACTIONS OCTANE PUR

180 Processus [cf Annexe 3-4]

### REACTIONS TBHP PUR

73 Processus [cf Annexe 5-4]

Dont **8 terminaisons ou processus communs**

### TERMINAISONS SUPPLEMENTAIRES OCTANE PUR

246. R1H+R20C4H9=>C4H10	4.40E+12	0.0
247. R1H+R19C3H7=>C3H8	5.60E+12	0.0
248. R1H+R21C5H11=>C5H12	4.20E+12	0.0
249. R1H+R22C6H13=>C6H14	4.90E+12	0.0
250. R1H+R23C7H15=>C7H16	4.40E+12	0.0
251. R1H+R24C8H17=>C8H18-1	5.60E+12	0.0
252. R1H+R25C8H17=>M30C8H18	4.20E+13	0.0
253. R1H+R26C8H17=>M43C8H18	2.30E+12	0.0
254. R1H+R27C8H17=>M44C8H18	4.90E+12	0.0
255. R1H+R28C4H9=>C4H10	4.40E+12	0.0
256. R1H+R29C5H11=>C5H12	4.40E+12	0.0
257. R1H+R30C5H11=>C5H12	4.40E+12	0.0
258. R1H+R31C6H13=>C6H14	5.60E+12	0.0
259. R1H+R32C6H13=>M55C6H14	4.20E+12	0.0
260. R1H+R33C7H15=>C7H16	2.30E+12	0.0
261. R1H+R34C7H15=>M42C7H16	4.90E+12	0.0
262. R1H+R35C7H15=>M56C7H16	4.40E+12	0.0
263. R20C4H9+R20C4H9=>C8H18-1	2.30E+12	0.0
264. R20C4H9+R19C3H7=>C7H16	4.90E+12	0.0
265. R20C4H9+R21C5H11=>M15C9H20	4.40E+12	0.0
266. R20C4H9+R11C2H5=>C6H14	5.60E+12	0.0
267. R20C4H9+R22C6H13=>M16C10H22	4.20E+12	0.0
268. R20C4H9+R4CH3=>C5H12	1.80E+13	0.0
269. R20C4H9+R23C7H15=>M17C11H24	4.10E+12	0.0
270. R20C4H9+R24C8H17=>M18C12H26	4.00E+12	0.0
271. R20C4H9+R25C8H17=>M19C12H26	4.00E+13	0.0
272. R20C4H9+R26C8H17=>M20C12H26	4.00E+12	0.0
273. R20C4H9+R27C8H17=>M21C12H26	4.00E+12	0.0
274. R20C4H9+R28C4H9=>M141C8H18	2.30E+13	0.0
275. R20C4H9+R29C5H11=>M22C9H20	4.40E+12	0.0

276.	R20C4H9+R30C5H11=>M123C9H20	4.40E+13	0.0
277.	R20C4H9+R31C6H13=>M23C10H22	4.20E+12	0.0
278.	R20C4H9+R32C6H13=>M24C10H22	4.20E+13	0.0
279.	R20C4H9+R33C7H15=>M25C11H24	4.10E+12	0.0
280.	R20C4H9+R34C7H15=>M26C11H24	4.10E+12	0.0
281.	R20C4H9+R35C7H15=>M27C11H24	4.10E+13	0.0
282.	R19C3H7+R19C3H7=>C6H14	2.60E+12	0.0
283.	R19C3H7+R21C5H11=>C8H18-1	4.70E+12	0.0
284.	R19C3H7+R11C2H5=>C5H12	5.90E+12	0.0
285.	R19C3H7+R22C6H13=>M15C9H20	4.60E+12	0.0
286.	R19C3H7+R4CH3=>C4H10	1.80E+13	0.0
287.	R19C3H7+R23C7H15=>M16C10H22	4.50E+12	0.0
288.	R19C3H7+R24C8H17=>M25C11H24	4.40E+12	0.0
289.	R19C3H7+R25C8H17=>M28C11H24	4.40E+13	0.0
290.	R19C3H7+R26C8H17=>M29C11H24	4.40E+12	0.0
291.	R19C3H7+R27C8H17=>M17C11H24	4.40E+12	0.0
292.	R19C3H7+R28C4H9=>M142C7H16	4.40E+13	0.0
293.	R19C3H7+R29C5H11=>M30C8H18	4.70E+12	0.0
294.	R19C3H7+R30C5H11=>M124C8H18	4.70E+13	0.0
295.	R19C3H7+R31C6H13=>M31C9H20	4.60E+12	0.0
296.	R19C3H7+R32C6H13=>M22C9H20	4.60E+13	0.0
297.	R19C3H7+R33C7H15=>M32C10H22	4.50E+12	0.0
298.	R19C3H7+R34C7H15=>M23C10H22	4.50E+12	0.0
299.	R19C3H7+R35C7H15=>M33C10H22	4.50E+13	0.0
300.	R21C5H11+R21C5H11=>M16C10H22	2.10E+12	0.0
301.	R21C5H11+R11C2H5=>C7H16	5.40E+12	0.0
302.	R21C5H11+R22C6H13=>M17C11H24	3.90E+12	0.0
303.	R21C5H11+R4CH3=>C6H14	1.70E+13	0.0
304.	R21C5H11+R23C7H15=>M21C12H26	3.80E+12	0.0
305.	R21C5H11+R24C8H17=>M34C13H28	3.70E+12	0.0
306.	R21C5H11+R25C8H17=>M35C13H28	3.70E+13	0.0
307.	R21C5H11+R26C8H17=>M36C13H28	3.70E+12	0.0
308.	R21C5H11+R27C8H17=>M37C13H28	3.70E+12	0.0
309.	R21C5H11+R28C4H9=>M143C9H20	2.10E+13	0.0
310.	R21C5H11+R29C5H11=>M33C10H22	2.10E+12	0.0
311.	R21C5H11+R30C5H11=>M125C10H22	2.10E+13	0.0
312.	R21C5H11+R31C6H13=>M28C11H24	3.90E+12	0.0
313.	R21C5H11+R32C6H13=>M27C11H24	3.90E+13	0.0
314.	R21C5H11+R33C7H15=>M38C12H26	3.80E+12	0.0
315.	R21C5H11+R34C7H15=>M19C12H26	3.80E+12	0.0
316.	R21C5H11+R35C7H15=>M39C12H26	3.80E+13	0.0
317.	R11C2H5+R22C6H13=>C8H18-1	5.30E+12	0.0
318.	R11C2H5+R23C7H15=>M15C9H20	5.20E+12	0.0
319.	R11C2H5+R24C8H17=>M23C10H22	5.10E+12	0.0
320.	R11C2H5+R25C8H17=>M40C10H22	5.10E+13	0.0
321.	R11C2H5+R26C8H17=>M41C10H22	5.10E+12	0.0
322.	R11C2H5+R27C8H17=>M16C10H22	5.10E+12	0.0
323.	R11C2H5+R28C4H9=>M144C6H14	5.40E+13	0.0
324.	R11C2H5+R29C5H11=>M42C7H16	5.40E+12	0.0
325.	R11C2H5+R30C5H11=>M126C7H16	5.40E+13	0.0
326.	R11C2H5+R31C6H13=>M43C8H18	5.30E+12	0.0
327.	R11C2H5+R32C6H13=>M44C8H18	5.30E+13	0.0
328.	R11C2H5+R33C7H15=>M31C9H20	5.20E+12	0.0
329.	R11C2H5+R34C7H15=>M45C9H20	5.20E+12	0.0
330.	R11C2H5+R35C7H15=>M46C9H20	5.20E+13	0.0
331.	R22C6H13+R22C6H13=>M21C12H26	1.90E+12	0.0
332.	R22C6H13+R4CH3=>C7H16	1.70E+13	0.0
333.	R22C6H13+R23C7H15=>M37C13H28	3.60E+12	0.0
334.	R22C6H13+R24C8H17=>M47C14H30	3.50E+12	0.0
335.	R22C6H13+R25C8H17=>M48C14H30	3.50E+13	0.0
336.	R22C6H13+R26C8H17=>M49C14H30	3.50E+12	0.0

337.	R22C6H13+R27C8H17=>M50C14H30	3.50E+12	0.0
338.	R22C6H13+R28C4H9=>M145C10H22	3.90E+13	0.0
339.	R22C6H13+R29C5H11=>M29C11H24	3.90E+12	0.0
340.	R22C6H13+R30C5H11=>M127C11H24	3.90E+13	0.0
341.	R22C6H13+R31C6H13=>M51C12H26	1.90E+12	0.0
342.	R22C6H13+R32C6H13=>M20C12H26	1.90E+13	0.0
343.	R22C6H13+R33C7H15=>M52C13H28	3.60E+12	0.0
344.	R22C6H13+R34C7H15=>M53C13H28	3.60E+12	0.0
345.	R22C6H13+R35C7H15=>M36C13H28	3.60E+13	0.0
346.	R4CH3+R23C7H15=>C8H18-1	1.70E+13	0.0
347.	R4CH3+R24C8H17=>M22C9H20	1.70E+13	0.0
348.	R4CH3+R25C8H17=>M46C9H20	1.70E+13	0.0
349.	R4CH3+R26C8H17=>M54C9H20	1.70E+13	0.0
350.	R4CH3+R27C8H17=>M15C9H20	1.70E+13	0.0
351.	R4CH3+R28C4H9=>M146C5H12	1.70E+13	0.0
352.	R4CH3+R29C5H11=>M55C6H14	1.70E+13	0.0
353.	R4CH3+R30C5H11=>M128C6H14	1.70E+13	0.0
354.	R4CH3+R31C6H13=>M42C7H16	1.70E+13	0.0
355.	R4CH3+R32C6H13=>M56C7H16	1.70E+13	0.0
356.	R4CH3+R33C7H15=>M30C8H18	1.70E+13	0.0
357.	R4CH3+R34C7H15=>M44C8H18	1.70E+13	0.0
358.	R4CH3+R35C7H15=>M57C8H18	1.70E+13	0.0
359.	R23C7H15+R23C7H15=>M50C14H30	1.70E+12	0.0
360.	R23C7H15+R24C8H17=>M58C15H32	3.40E+12	0.0
361.	R23C7H15+R25C8H17=>M59C15H32	3.40E+13	0.0
362.	R23C7H15+R26C8H17=>M60C15H32	3.40E+12	0.0
363.	R23C7H15+R27C8H17=>M61C15H32	3.40E+12	0.0
364.	R23C7H15+R28C4H9=>M147C11H24	3.80E+13	0.0
365.	R23C7H15+R29C5H11=>M62C12H26	3.80E+12	0.0
366.	R23C7H15+R30C5H11=>M129C12H26	3.80E+13	0.0
367.	R23C7H15+R32C6H13=>M64C13H28	3.60E+13	0.0
368.	R23C7H15+R33C7H15=>M65C14H30	1.70E+12	0.0
369.	R23C7H15+R34C7H15=>M66C14H30	1.70E+12	0.0
370.	R23C7H15+R35C7H15=>M67C14H30	1.70E+13	0.0
371.	R24C8H17+R24C8H17=>M68C16H34	1.60E+12	0.0
372.	R24C8H17+R25C8H17=>M69C16H34	1.60E+13	0.0
373.	R24C8H17+R26C8H17=>M70C16H34	1.60E+12	0.0
374.	R24C8H17+R27C8H17=>M71C16H34	1.60E+12	0.0
375.	R24C8H17+R28C4H9=>M151C12H26	3.70E+13	0.0
376.	R24C8H17+R29C5H11=>M72C13H28	3.70E+12	0.0
377.	R24C8H17+R30C5H11=>M133C13H28	3.70E+13	0.0
378.	R24C8H17+R31C6H13=>M73C14H30	3.50E+12	0.0
379.	R24C8H17+R32C6H13=>M74C14H30	3.50E+13	0.0
380.	R24C8H17+R33C7H15=>M75C15H32	3.40E+12	0.0
381.	R24C8H17+R34C7H15=>M76C15H32	3.40E+12	0.0
382.	R24C8H17+R35C7H15=>M77C15H32	3.40E+13	0.0
383.	R25C8H17+R25C8H17=>M78C16H34	1.60E+13	0.0
384.	R25C8H17+R26C8H17=>M79C16H34	1.60E+13	0.0
385.	R25C8H17+R27C8H17=>M80C16H34	1.60E+13	0.0
386.	R25C8H17+R28C4H9=>M150C12H26	3.70E+13	0.0
387.	R25C8H17+R29C5H11=>M81C13H28	3.70E+13	0.0
388.	R25C8H17+R30C5H11=>M132C13H28	3.70E+13	0.0
389.	R25C8H17+R31C6H13=>M82C14H30	3.50E+13	0.0
390.	R25C8H17+R32C6H13=>M83C14H30	3.50E+13	0.0
391.	R25C8H17+R33C7H15=>M84C15H32	3.40E+13	0.0
392.	R25C8H17+R34C7H15=>M85C15H32	3.40E+13	0.0
393.	R25C8H17+R35C7H15=>M86C15H32	3.40E+13	0.0
394.	R26C8H17+R26C8H17=>M87C16H34	1.60E+12	0.0
395.	R26C8H17+R27C8H17=>M88C16H34	1.60E+12	0.0
396.	R26C8H17+R28C4H9=>M149C12H26	3.70E+13	0.0
397.	R26C8H17+R29C5H11=>M89C13H28	3.70E+12	0.0

398.	R26C8H17+R30C5H11=>M131C13H28	3.70E+13	0.0
399.	R26C8H17+R31C6H13=>M90C14H30	3.50E+12	0.0
400.	R26C8H17+R32C6H13=>M91C14H30	3.50E+13	0.0
401.	R26C8H17+R33C7H15=>M92C15H32	3.40E+12	0.0
402.	R26C8H17+R34C7H15=>M93C15H32	3.40E+12	0.0
403.	R26C8H17+R35C7H15=>M94C15H32	3.40E+13	0.0
404.	R27C8H17+R27C8H17=>M95C16H34	1.60E+12	0.0
405.	R27C8H17+R28C4H9=>M148C12H26	3.70E+13	0.0
406.	R27C8H17+R29C5H11=>M96C13H28	3.70E+12	0.0
407.	R27C8H17+R30C5H11=>M130C13H28	3.70E+13	0.0
408.	R27C8H17+R31C6H13=>M97C14H30	3.50E+12	0.0
409.	R27C8H17+R32C6H13=>M98C14H30	3.50E+13	0.0
410.	R27C8H17+R33C7H15=>M99C15H32	3.40E+12	0.0
411.	R27C8H17+R34C7H15=>M100C15H32	3.40E+12	0.0
412.	R27C8H17+R35C7H15=>M101C15H32	3.40E+13	0.0
413.	R28C4H9+R28C4H9=>M159C8H18	2.10E+13	0.0
414.	R28C4H9+R29C5H11=>M158C9H20	3.90E+13	0.0
415.	R28C4H9+R30C5H11=>M152C9H20	3.90E+13	0.0
416.	R28C4H9+R31C6H13=>M153C10H22	3.90E+13	0.0
417.	R28C4H9+R32C6H13=>M154C10H22	3.90E+13	0.0
418.	R28C4H9+R33C7H15=>M156C11H24	3.80E+13	0.0
419.	R28C4H9+R34C7H15=>M155C11H24	3.80E+13	0.0
420.	R28C4H9+R35C7H15=>M157C11H24	3.80E+13	0.0
421.	R29C5H11+R29C5H11=>M102C10H22	2.10E+12	0.0
422.	R29C5H11+R30C5H11=>M140C10H22	3.90E+13	0.0
423.	R29C5H11+R31C6H13=>M103C11H24	3.90E+12	0.0
424.	R29C5H11+R32C6H13=>M104C11H24	3.90E+13	0.0
425.	R29C5H11+R33C7H15=>M105C12H26	3.80E+12	0.0
426.	R29C5H11+R34C7H15=>M106C12H26	3.80E+12	0.0
427.	R29C5H11+R35C7H15=>M107C12H26	3.80E+13	0.0
428.	R30C5H11+R30C5H11=>M134C10H22	2.10E+13	0.0
429.	R30C5H11+R31C6H13=>M135C11H24	3.90E+13	0.0
430.	R30C5H11+R32C6H13=>M136C11H24	3.90E+13	0.0
431.	R30C5H11+R34C7H15=>M137C12H26	3.80E+13	0.0
432.	R30C5H11+R33C7H15=>M138C12H26	3.80E+13	0.0
433.	R30C5H11+R35C7H15=>M139C12H26	3.80E+13	0.0
434.	R31C6H13+R31C6H13=>M108C12H26	1.90E+12	0.0
435.	R31C6H13+R32C6H13=>M109C12H26	1.90E+13	0.0
436.	R31C6H13+R33C7H15=>M110C13H28	3.60E+12	0.0
437.	R31C6H13+R34C7H15=>M111C13H28	3.60E+12	0.0
438.	R31C6H13+R35C7H15=>M112C13H28	3.60E+13	0.0
439.	R32C6H13+R32C6H13=>M113C12H26	1.90E+13	0.0
440.	R32C6H13+R33C7H15=>M114C13H28	3.60E+13	0.0
441.	R32C6H13+R34C7H15=>M115C13H28	3.60E+13	0.0
442.	R32C6H13+R35C7H15=>M116C13H28	3.60E+13	0.0
443.	R33C7H15+R33C7H15=>M117C14H30	1.70E+12	0.0
444.	R33C7H15+R34C7H15=>M118C14H30	1.70E+12	0.0
445.	R33C7H15+R35C7H15=>M119C14H30	1.70E+13	0.0
446.	R34C7H15+R34C7H15=>M120C14H30	1.70E+12	0.0
447.	R34C7H15+R35C7H15=>M121C14H30	1.70E+13	0.0
448.	R35C7H15+R35C7H15=>M122C14H30	1.70E+13	0.0

## REACTIONS CROISEES

### Métathèses

449.	C8H18-1+R1H=>H2+R24C8H17	6.00E+12	500.0
450.	C8H18-1+R1H=>H2+R25C8H17	5.00E+12	270.0
451.	C8H18-1+R1H=>H2+R26C8H17	5.00E+12	270.0
452.	C8H18-1+R1H=>H2+R27C8H17	5.00E+12	270.0
453.	C8H18-1+R2OH=>H2O+R24C8H17	3.00E+12	5500.0
454.	C8H18-1+R2OH=>H2O+R25C8H17	2.00E+12	4270.0

455.	C8H18-1+R2OH=>H2O+R26C8H17	2.00E+12	4270.0
456.	C8H18-1+R2OH=>H2O+R27C8H17	2.00E+12	4270.0
457.	C8H18-1+R3OOH=>H2O2+R24C8H17	6.00E+12	500.0
458.	C8H18-1+R3OOH=>H2O2+R25C8H17	4.00E+12	270.0
459.	C8H18-1+R3OOH=>H2O2+R26C8H17	4.00E+12	270.0
460.	C8H18-1+R3OOH=>H2O2+R27C8H17	4.00E+12	270.0
461.	C8H18-1+R21C4H9OO=>C4H9OOH-1+R24C8H17	1.20E+13	19000.0
462.	C8H18-1+R21C4H9OO=>C4H9OOH-1+R25C8H17	2.00E+12	16500.0
463.	C8H18-1+R21C4H9OO=>C4H9OOH-1+R26C8H17	2.00E+12	16500.0
464.	C8H18-1+R21C4H9OO=>C4H9OOH-1+R27C8H17	2.00E+12	16500.0
465.	C8H18-1+R22C4H8OOH=>C4H9OOH-1+R24C8H17	6.00E+12	9700.0
466.	C8H18-1+R22C4H8OOH=>C4H9OOH-1+R25C8H17	4.00E+12	7400.0
467.	C8H18-1+R22C4H8OOH=>C4H9OOH-1+R26C8H17	4.00E+12	7400.0
468.	C8H18-1+R22C4H8OOH=>C4H9OOH-1+R27C8H17	4.00E+12	7400.0
469.	C8H18-1+R23C4H9=>iC4H10+R24C8H17	6.00E+12	10000.0
470.	C8H18-1+R23C4H9=>iC4H10+R25C8H17	5.00E+12	10700.0
471.	C8H18-1+R23C4H9=>iC4H10+R26C8H17	5.00E+12	10700.0
472.	C8H18-1+R23C4H9=>iC4H10+R27C8H17	5.00E+12	10700.0
473.	C8H18-1+R24C4H9O=>C4H9OH+R24C8H17	5.00E+12	5000.0
474.	C8H18-1+R24C4H9O=>C4H9OH+R25C8H17	4.00E+12	2700.0
475.	C8H18-1+R24C4H9O=>C4H9OH+R26C8H17	4.00E+12	2700.0
476.	C8H18-1+R24C4H9O=>C4H9OH+R27C8H17	4.00E+12	2700.0
477.	C4H9OOH-1+R24C8H17=>C8H18-1+R21C4H9OO	1.00E+11	9800.0
478.	C4H9OOH-1+R24C8H17=>C8H18-1+R22C4H8OOH	9.00E+11	13700.0
479.	C4H9OOH-1+R25C8H17=>C8H18-1+R21C4H9OO	1.00E+11	10800.0
480.	C4H9OOH-1+R25C8H17=>C8H18-1+R22C4H8OOH	9.00E+11	14700.0
481.	C4H9OOH-1+R26C8H17=>C8H18-1+R21C4H9OO	1.00E+11	10800.0
482.	C4H9OOH-1+R26C8H17=>C8H18-1+R22C4H8OOH	9.00E+11	14700.0
483.	C4H9OOH-1+R27C8H17=>C8H18-1+R21C4H9OO	1.00E+11	10800.0
484.	C4H9OOH-1+R27C8H17=>C8H18-1+R22C4H8OOH	9.00E+11	14700.0
485.	C4H9OOH-1+R11C2H5=>C2H6+R21C4H9OO	3.00E+12	4800.0
486.	C4H9OOH-1+R11C2H5=>C2H6+R22C4H8OOH	3.00E+12	4700.0
487.	C4H9OOH-1+R10C2H3V=>C2H4Z+R21C4H9OO	9.00E+12	800.0
488.	C4H9OOH-1+R10C2H3V=>C2H4Z+R22C4H8OOH	9.00E+12	700.0
489.	C4H9OOH-1+R19C3H7=>C3H8+R21C4H9OO	9.00E+12	800.0
490.	C4H9OOH-1+R19C3H7=>C3H8+R22C4H8OOH	9.00E+12	700.0
491.	C4H9OOH-1+R20C4H9=>C4H10+R21C4H9OO	1.00E+11	9800.0
492.	C4H9OOH-1+R20C4H9=>C4H10+R22C4H8OOH	9.00E+11	13700.0
493.	C4H9OOH-1+R21C5H11=>C5H12+R21C4H9OO	1.00E+12	9800.0
494.	C4H9OOH-1+R21C5H11=>C5H12+R22C4H8OOH	9.00E+12	13700.0
495.	C4H9OOH-1+R22C6H13=>C6H14+R21C4H9OO	1.00E+12	9800.0
496.	C4H9OOH-1+R22C6H13=>C6H14+R22C4H8OOH	9.00E+12	13700.0
497.	C4H9OOH-1+R23C7H15=>C7H16+R21C4H9OO	1.00E+12	9800.0
498.	C4H9OOH-1+R23C7H15=>C7H16+R22C4H8OOH	9.00E+12	13700.0
499.	C4H9OOH-1+R28C4H9=>C4H10+R21C4H9OO	1.00E+11	9800.0
500.	C4H9OOH-1+R28C4H9=>C4H10+R22C4H8OOH	9.00E+11	13700.0
501.	C4H9OOH-1+R29C5H11=>C5H12+R21C4H9OO	1.00E+12	9800.0
502.	C4H9OOH-1+R29C5H11=>C5H12+R22C4H8OOH	9.00E+12	13700.0
503.	C4H9OOH-1+R30C5H11=>C5H12+R21C4H9OO	1.00E+12	9800.0
504.	C4H9OOH-1+R30C5H11=>C5H12+R22C4H8OOH	9.00E+12	13700.0
505.	C4H9OOH-1+R31C6H13=>C6H14+R21C4H9OO	1.00E+12	9800.0
506.	C4H9OOH-1+R31C6H13=>C6H14+R22C4H8OOH	9.00E+12	13700.0
507.	C4H9OOH-1+R32C6H13=>C6H14+R21C4H9OO	1.00E+12	9800.0
508.	C4H9OOH-1+R32C6H13=>C6H14+R22C4H8OOH	9.00E+12	13700.0
509.	C4H9OOH-1+R33C7H15=>C7H16+R21C4H9OO	1.00E+12	9800.0
510.	C4H9OOH-1+R33C7H15=>C7H16+R22C4H8OOH	9.00E+12	13700.0
511.	C4H9OOH-1+R34C7H15=>C7H16+R21C4H9OO	1.00E+12	9800.0
512.	C4H9OOH-1+R34C7H15=>C7H16+R22C4H8OOH	9.00E+12	13700.0
513.	C4H9OOH-1+R35C7H15=>C7H16+R21C4H9OO	1.00E+12	9800.0
514.	C4H9OOH-1+R35C7H15=>C7H16+R22C4H8OOH	9.00E+12	13700.0

**Terminaisons**

515.	R24C8H17+R21C4H900=>produit10	5.00E+12	0.0
516.	R24C8H17+R22C4H800H=>produit11	5.00E+12	0.0
517.	R24C8H17+R20H=produit12	2.40E+13	0.0
518.	R24C8H17+R300H=produit13	3.00E+11	0.0
519.	R24C8H17+R23C4H9=>M160C12H26	4.90E+12	0.0
520.	R24C8H17+R24C4H90=>produit14	4.90E+12	0.0
521.	R24C8H17+R10C2H3V=>M161C10H20	1.50E+13	0.0
522.	R25C8H17+R21C4H900=>produit15	5.00E+12	0.0
523.	R25C8H17+R22C4H800H=>produit16	5.00E+12	0.0
524.	R25C8H17+R20H=produit17	2.40E+13	0.0
525.	R25C8H17+R300H=produit18	3.00E+11	0.0
526.	R25C8H17+R23C4H9=>M162C12H26	4.90E+12	0.0
527.	R25C8H17+R24C4H90=>produit19	4.90E+12	0.0
528.	R25C8H17+R10C2H3V=>M163C10H20	1.50E+13	0.0
529.	R26C8H17+R21C4H900=>produit20	5.00E+12	0.0
530.	R26C8H17+R22C4H800H=>produit26	5.00E+12	0.0
531.	R26C8H17+R20H=produit27	2.40E+13	0.0
532.	R26C8H17+R300H=produit28	3.00E+11	0.0
533.	R26C8H17+R23C4H9=>M164C12H26	4.90E+12	0.0
534.	R26C8H17+R24C4H90=>produit30	4.90E+12	0.0
535.	R26C8H17+R10C2H3V=>M165C10H20	1.50E+13	0.0
536.	R27C8H17+R21C4H900=>produit31	5.00E+12	0.0
537.	R27C8H17+R22C4H800H=>produit32	5.00E+12	0.0
538.	R27C8H17+R20H=produit33	2.40E+13	0.0
539.	R27C8H17+R300H=produit34	3.00E+11	0.0
540.	R27C8H17+R23C4H9=>M166C12H26	4.90E+12	0.0
541.	R27C8H17+R24C4H90=>produit35	4.90E+12	0.0
542.	R27C8H17+R10C2H3V=>M167C10H20	1.50E+13	0.0
543.	R21C4H900+R4CH3=>produit36	5.00E+12	0.0
544.	R21C4H900+R11C2H5=R24C4H90+C2H5O	7.00E+12	-1000.0
545.	R21C4H900+R10C2H3V=>produit38	5.00E+12	0.0
546.	R21C4H900+R19C3H7=>R24C4H90+C3H7O	7.00E+12	-1000.0
547.	R21C4H900+R20C4H9=>R24C4H90+C4H9O	7.00E+12	-1000.0
548.	R21C4H900+R21C5H11=>produit41	5.00E+12	0.0
549.	R21C4H900+R22C6H13=>produit42	5.00E+12	0.0
550.	R21C4H900+R23C7H15=>produit43	5.00E+12	0.0
551.	R21C4H900+R28C4H9=>R24C4H90+C4H9O	7.00E+12	-1000.0
552.	R21C4H900+R29C5H11=>produit45	5.00E+12	0.0
553.	R21C4H900+R30C5H11=>produit46	5.00E+12	0.0
554.	R21C4H900+R31C6H13=>produit47	5.00E+12	0.0
555.	R21C4H900+R32C6H13=>produit48	5.00E+12	0.0
556.	R21C4H900+R33C7H15=>produit49	5.00E+12	0.0
557.	R21C4H900+R34C7H15=>produit50	5.00E+12	0.0
558.	R21C4H900+R35C7H15=>produit51	5.00E+12	0.0
559.	R22C4H800H+R10C2H3V=>produit52	5.00E+12	0.0
560.	R22C4H800H+R19C3H7=>produit53	5.00E+12	0.0
561.	R22C4H800H+R20C4H9=>produit54	5.00E+12	0.0
562.	R22C4H800H+R21C5H11=>produit55	5.00E+12	0.0
563.	R22C4H800H+R22C6H13=>produit56	5.00E+12	0.0
564.	R22C4H800H+R23C7H15=>produit57	5.00E+12	0.0
565.	R22C4H800H+R28C4H9=>produit58	5.00E+12	0.0
566.	R22C4H800H+R29C5H11=>produit59	5.00E+12	0.0
567.	R22C4H800H+R30C5H11=>produit60	5.00E+12	0.0
568.	R22C4H800H+R31C6H13=>produit61	5.00E+12	0.0
569.	R22C4H800H+R32C6H13=>produit62	5.00E+12	0.0
570.	R22C4H800H+R33C7H15=>produit63	5.00E+12	0.0
571.	R22C4H800H+R34C7H15=>produit64	5.00E+12	0.0
572.	R22C4H800H+R35C7H15=>produit65	5.00E+12	0.0
573.	R10C2H3V+R1H=>C2H2T+H2	1.20E+13	0.0
574.	R20H+R10C2H3V=>C2H2T+H2O	3.00E+13	0.0

575.	R2OH+R10C2H3V=CH3CHO	3.00E+13	0.0
576.	R2OH+R19C3H7=>C3H7OH	2.40E+13	0.0
577.	R2OH+R20C4H9=>produit29	2.40E+13	0.0
578.	R2OH+R21C5H11=>C5H11OH	2.40E+13	0.0
579.	R2OH+R22C6H13=>C6H13OH	2.40E+13	0.0
580.	R2OH+R23C7H15=>C7H15OH	2.40E+13	0.0
581.	R2OH+R28C4H9=>produit67	2.40E+13	0.0
582.	R2OH+R29C5H11=>produit68	2.40E+13	0.0
583.	R2OH+R30C5H11=>produit69	2.40E+13	0.0
584.	R2OH+R31C6H13=>produit70	2.40E+13	0.0
585.	R2OH+R32C6H13=>produit71	2.40E+13	0.0
586.	R2OH+R33C7H15=>produit72	2.40E+13	0.0
587.	R2OH+R34C7H15=>produit73	2.40E+13	0.0
588.	R2OH+R35C7H15=>produit74	2.40E+13	0.0
589.	R30OH+R10C2H3V=>produit75	2.40E+13	0.0
590.	R30OH+R19C3H7=>produit77	2.40E+13	0.0
591.	R30OH+R20C4H9=>produit78	2.40E+13	0.0
592.	R30OH+R21C5H11=>produit79	2.40E+13	0.0
593.	R30OH+R22C6H13=>produit80	2.40E+13	0.0
594.	R30OH+R23C7H15=>produit81	2.40E+13	0.0
595.	R30OH+R28C4H9=>produit82	2.40E+13	0.0
596.	R30OH+R29C5H11=>produit83	2.40E+13	0.0
597.	R30OH+R30C5H11=>produit84	2.40E+13	0.0
598.	R30OH+R31C6H13=>produit85	2.40E+13	0.0
599.	R30OH+R32C6H13=>produit86	2.40E+13	0.0
600.	R30OH+R33C7H15=>produit87	2.40E+13	0.0
601.	R30OH+R34C7H15=>produit88	2.40E+13	0.0
602.	R30OH+R35C7H15=>produit89	2.40E+13	0.0
603.	R23C4H9+R11C2H5=>M169C6H14	4.90E+12	0.0
604.	R23C4H9+R10C2H3V=>M170C6H12	4.90E+12	0.0
605.	R23C4H9+R19C3H7=>M171C7H16	4.90E+12	0.0
606.	R23C4H9+R20C4H9=>M172C8H18	4.90E+12	0.0
607.	R23C4H9+R21C5H11=>M173C9H20	4.90E+12	0.0
608.	R23C4H9+R22C6H13=>M174C10H22	4.90E+12	0.0
609.	R23C4H9+R23C7H15=>M175C11H24	4.90E+12	0.0
610.	R23C4H9+R28C4H9=>M176C8H18	4.90E+12	0.0
611.	R23C4H9+R29C5H11=>M177C9H20	4.90E+12	0.0
612.	R23C4H9+R30C5H11=>M178C9H20	4.90E+12	0.0
613.	R23C4H9+R31C6H13=>M179C10H22	4.90E+12	0.0
614.	R23C4H9+R32C6H13=>M180C10H22	4.90E+12	0.0
615.	R23C4H9+R33C7H15=>M181C11H24	4.90E+12	0.0
616.	R23C4H9+R34C7H15=>M182C11H24	4.90E+12	0.0
617.	R23C4H9+R35C7H15=>M183C11H24	4.90E+12	0.0
618.	R24C4H9O+R10C2H3V=>produit90	5.00E+12	0.0
619.	R24C4H9O+R19C3H7=>produit91	5.00E+12	0.0
620.	R24C4H9O+R20C4H9=>produit92	5.00E+12	0.0
621.	R24C4H9O+R21C5H11=>produit93	5.00E+12	0.0
622.	R24C4H9O+R22C6H13=>produit94	5.00E+12	0.0
623.	R24C4H9O+R23C7H15=>produit95	5.00E+12	0.0
624.	R24C4H9O+R28C4H9=>produit96	5.00E+12	0.0
625.	R24C4H9O+R29C5H11=>produit97	5.00E+12	0.0
626.	R24C4H9O+R30C5H11=>produit37	5.00E+12	0.0
627.	R24C4H9O+R31C6H13=>produit39	5.00E+12	0.0
628.	R24C4H9O+R32C6H13=>produit40	5.00E+12	0.0
629.	R24C4H9O+R33C7H15=>produit44	5.00E+12	0.0
630.	R24C4H9O+R34C7H15=>produit66	5.00E+12	0.0
631.	R24C4H9O+R35C7H15=>produit76	5.00E+12	0.0
632.	R10C2H3V+R10C2H3V=>C2H4Z+C2H2T	9.60E+11	0.0
633.	R10C2H3V+R19C3H7=>M185C5H10	3.90E+11	0.0
634.	R10C2H3V+R20C4H9=>M186C6H12	3.90E+11	0.0
635.	R10C2H3V+R21C5H11=>M187C7H14	3.90E+11	0.0

---

636.	R10C2H3V+R22C6H13=>M188C8H16	3.90E+11	0.0
637.	R10C2H3V+R23C7H15=>M189C9H18	3.90E+11	0.0
638.	R10C2H3V+R28C4H9=>M190C6H12	3.90E+11	0.0
639.	R10C2H3V+R29C5H11=>M191C7H14	3.90E+11	0.0
640.	R10C2H3V+R30C5H11=>M192C7H14	3.90E+11	0.0
641.	R10C2H3V+R31C6H13=>M193C8H16	3.90E+11	0.0
642.	R10C2H3V+R32C6H13=>M194C8H16	3.90E+11	0.0
643.	R10C2H3V+R33C7H15=>M195C9H18	3.90E+11	0.0
644.	R10C2H3V+R34C7H15=>M168C9H18	3.90E+11	0.0
645.	R10C2H3V+R35C7H15=>M184C9H18	3.90E+11	0.0

## Annexe 7-1

**Inhibition de la pyrolyse de l'octane par le toluène.**

Dans ce travail nous avons étudié l'accélération de la pyrolyse d'un alcane (n-octane) par un inducteur. D'autres composés ont un effet inhibiteur et le toluène est un inhibiteur bien connu des réactions radicalaires. Nous avons donc réalisé une **étude complémentaire sur l'inhibition par le toluène** de la pyrolyse de l'octane dans nos conditions de basse pression (vers 1 Torr d'octane). Comme dans les conditions "classiques", nous retrouvons bien une inhibition de la pyrolyse de l'octane par le toluène, alors qu'à 700 bar, cette inhibition disparaît pratiquement [F. Lannuzel 2006].

La pyrolyse de l'octane pur et en mélange avec le toluène a été étudiée à 450°C à basse pression; la quantité de toluène ajouté est importante (rapport molaire toluène/octane de 0,9). Les résultats sont présentés dans les figures suivantes. Sur l'ensemble des produits, on constate une **inhibition** de la formation des produits par un facteur voisin de 3.

## Figures A7-1 à A7-8

**Comparaison des évolutions de la fraction molaire des produits dans la pyrolyse du mélange binaire octane-toluène et de l'octane pur en fonction de la durée de pyrolyse à 450°C, dans un rapport molaire de 1,1 (soit 90% de toluène ajouté).**

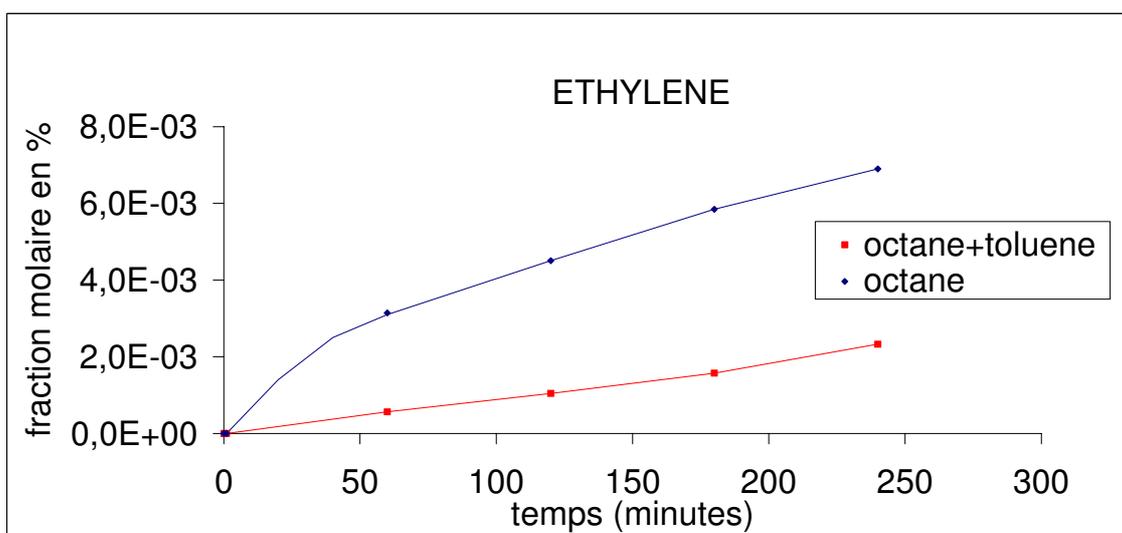


Figure A7-1

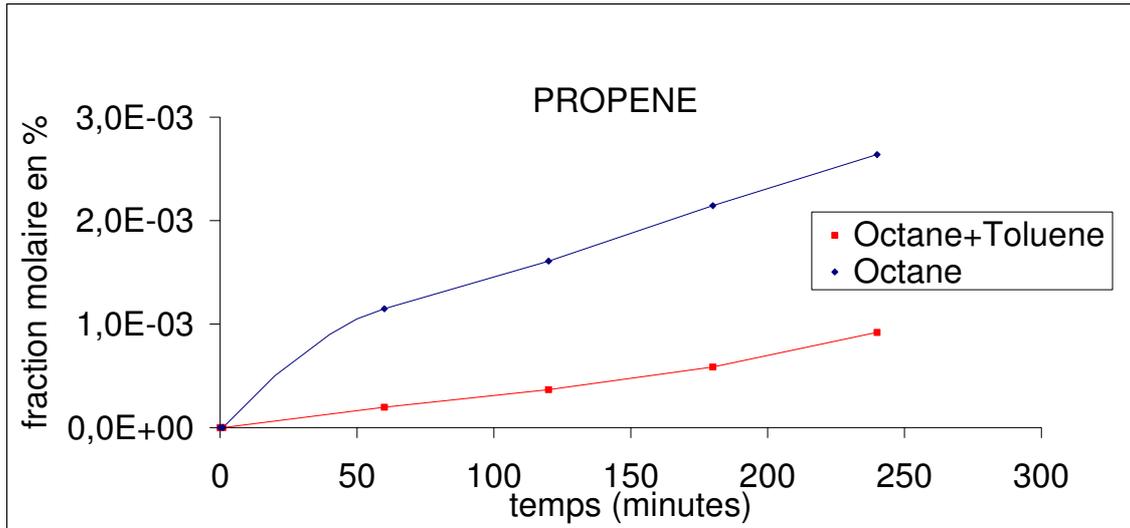


Figure A7-2

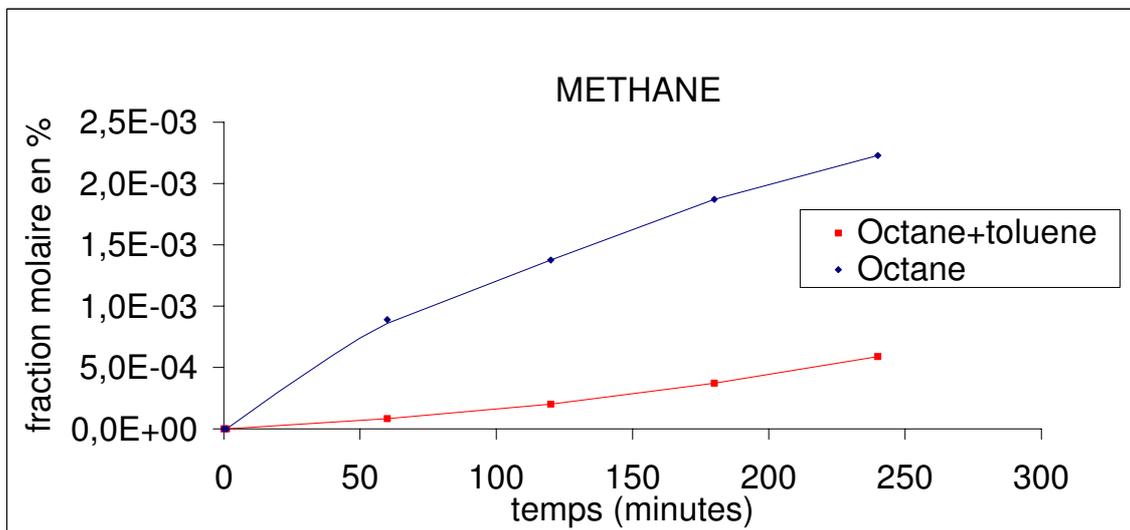


Figure A7-3

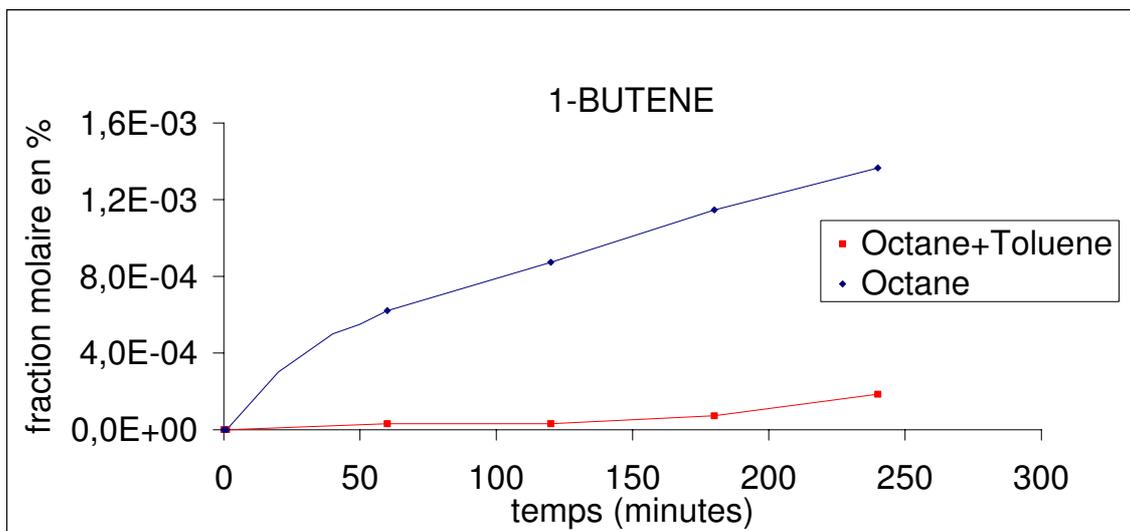


Figure A7-4

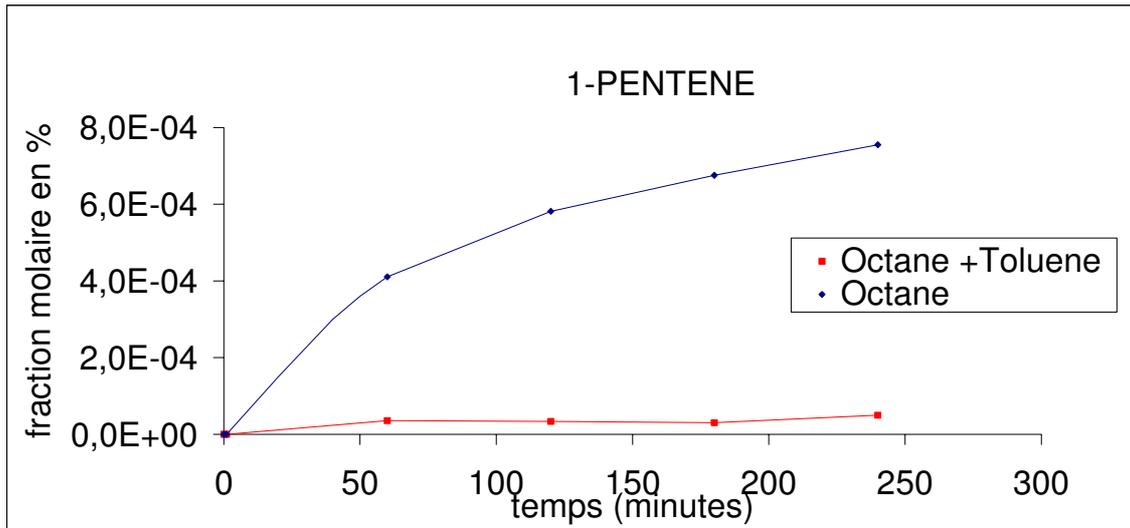


Figure A7-5

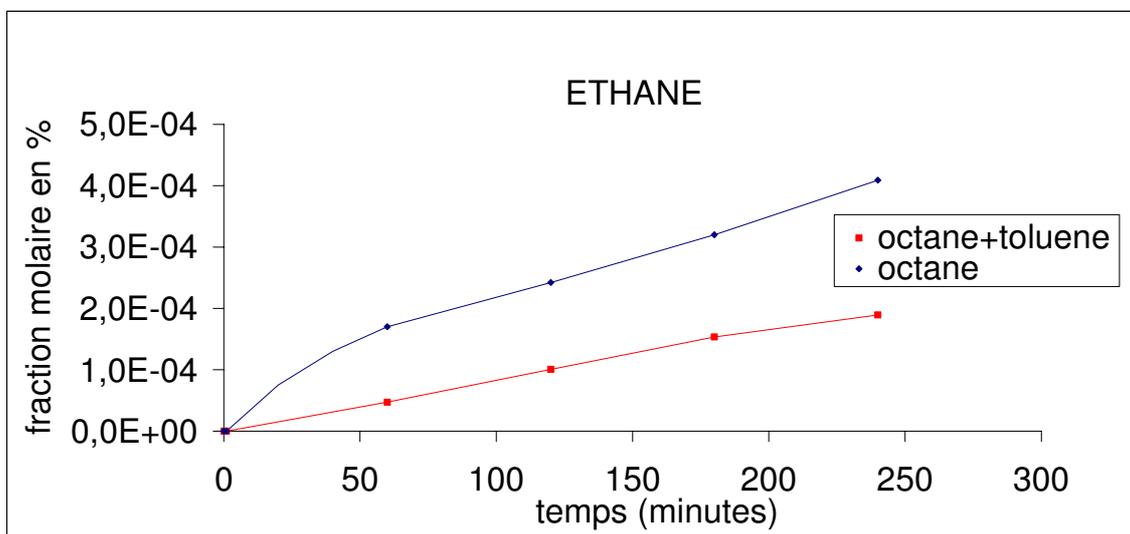


Figure A7-6

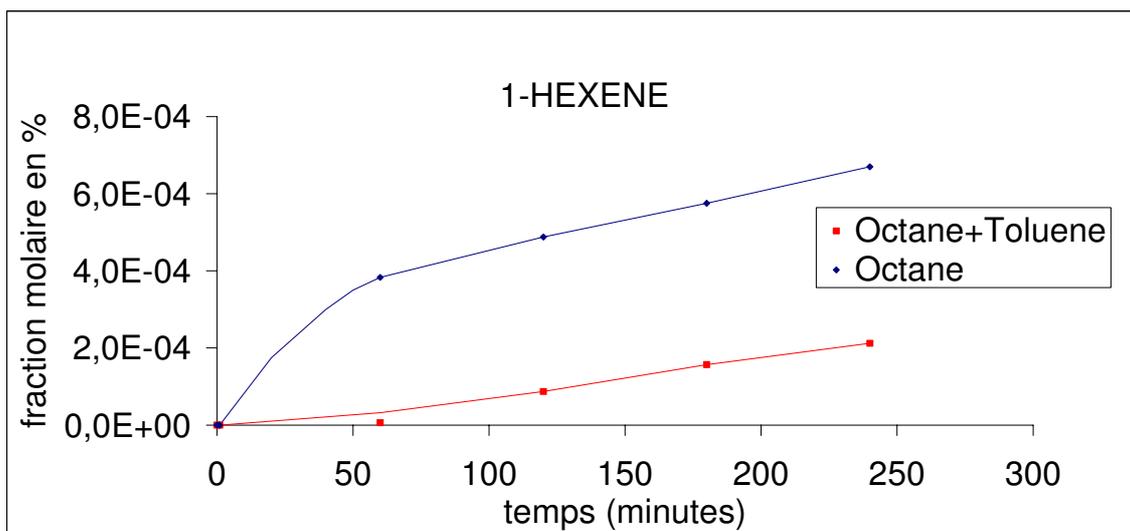


Figure A7-7

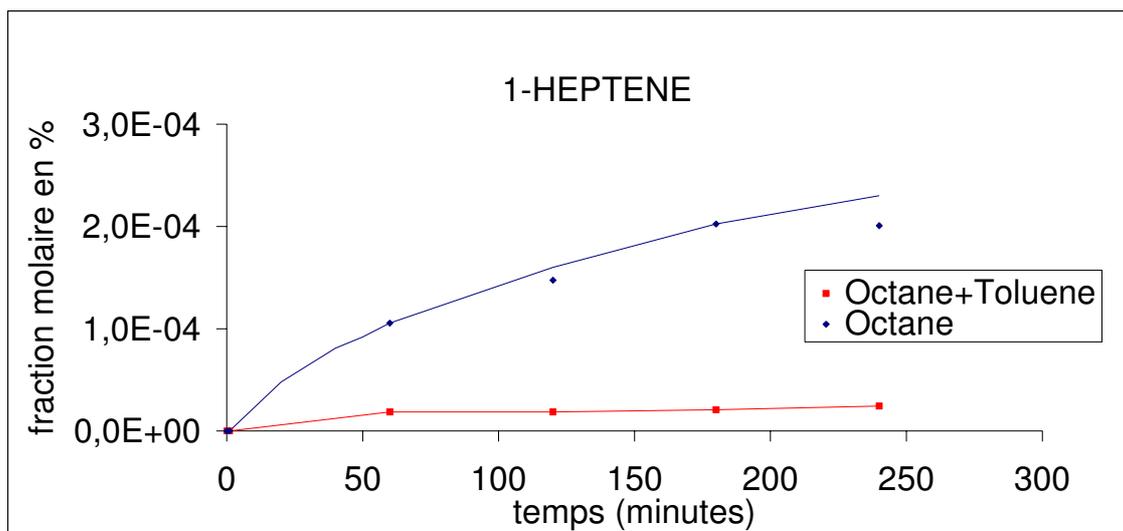


Figure A7-8

### Principe de l'action d'un inhibiteur : mécanisme $\mu\text{H-YH}$ [Niclaude et al 1966]

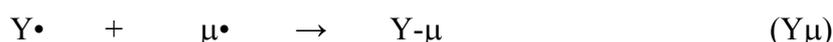
Considérons le mécanisme radicalaire primaire de pyrolyse d'un alcane  $\mu\text{H}$  (cf § 31). Si cette pyrolyse de  $\mu\text{H}$  est réalisée en présence d'une autre substance organique  $\text{YH}$  comportant un atome d'hydrogène mobile, les porteurs de chaînes  $\beta\bullet$  et  $\mu\bullet$  vont alors réagir, par métathèse, avec  $\text{YH}$  pour donner naissance à de nouveaux radicaux libres  $\text{Y}\bullet$  stabilisés par résonance (dans le cas du toluène considéré ici) :



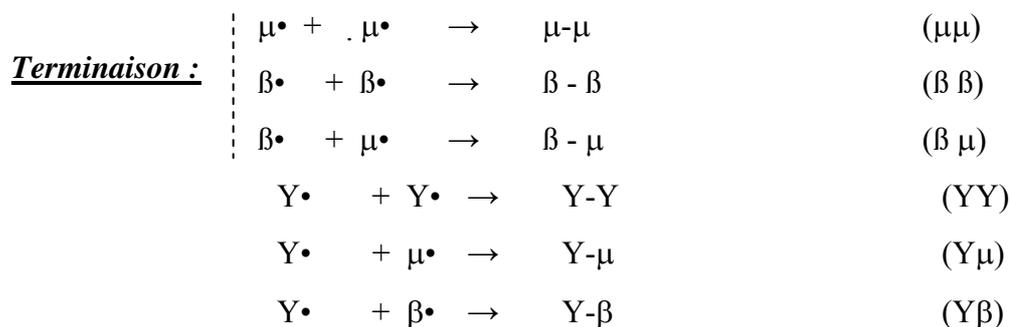
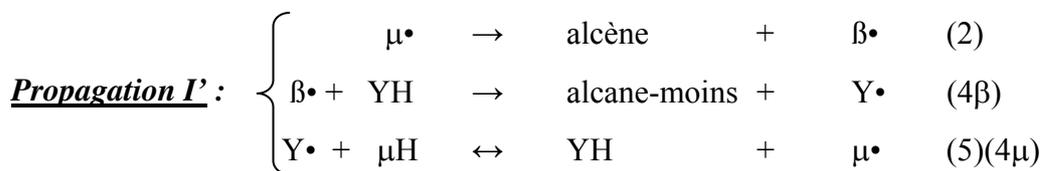
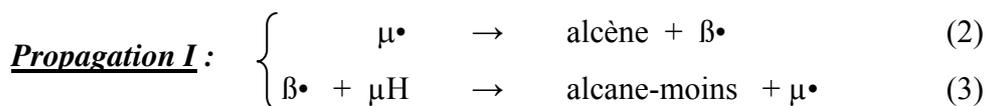
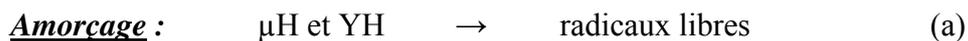
Les radicaux libres  $\text{Y}\bullet$  réagissent avec  $\mu\text{H}$ , par la métathèse suivante :



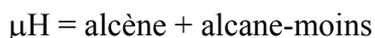
On remarque que le processus (5) est l'inverse du processus (4 $\mu$ ) et régénère la substance organique  $\text{YH}$  consommée dans les processus (4 $\beta$ ) et (4 $\mu$ ). Enfin, en présence de  $\text{YH}$ , il apparaît de nouveaux processus de terminaison des chaînes :



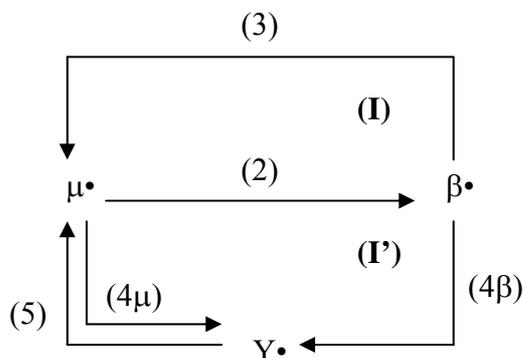
A l'instant initial, le mécanisme de pyrolyse d'un alcane  $\mu\text{H}$  en présence de  $\text{YH}$  peut donc être représenté schématiquement ainsi :



En l'absence de YH, les radicaux libres  $\beta\bullet$  et  $\mu\bullet$  interviennent dans la chaîne de décomposition de  $\mu\text{H}$  en selon (I). En présence de YH, on obtient une nouvelle chaîne de propagation (I') qui fait participer les nouveaux radicaux libres  $\text{Y}\bullet$  mais en conduisant à la même équation stœchiométrique que (I), à savoir :



On notera que les deux propagations ont en commun le processus (2) de décomposition de  $\mu\bullet$ . Schématiquement, on peut représenter les propagations (I) et (I') de la façon suivante :



L'action d'un inhibiteur, tel que le toluène, consiste donc à consommer des radicaux porteurs de chaîne ( $\mu\cdot$  et  $\beta\cdot$ ) pour donner un radical plus stable  $Y\cdot$  qui conduit à de nouvelles terminaisons. Dans le cas où YH n'apporte pas de nouveaux processus d'amorçage importants, ces nouvelles terminaisons ont comme conséquence une diminution de la vitesse de pyrolyse de l'alcane  $\mu H$ , et donc une inhibition. C'est ce que nous avons observé expérimentalement.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE  
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL  
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur Marc RIBAUCCOUR, Maître de Conférences, Université des Sciences et Technologies de Lille, Villeneuve d'Ascq**

**Monsieur Claude RICHARD, Professeur, ENSCCF Clermont-Ferrand, Aubière**

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

**Madame RAZAFINARIVO Noroanja**

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,  
une thèse intitulée :

**"Etude cinétique de la pyrolyse du n-octane induite par un hydroperoxyde - Application à l'évolution thermique des pétroles dans les gisements"**

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « Génie des procédés et des produits »

Fait à Vandoeuvre, le 08 juin 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 cinétique de la pyrolyse du n-octane induite par un hydroperoxyde.  
Application à l'évolution thermique des pétroles dans les gisements.**

**RESUME**

Les pyrolyses de mélanges *n*-octane / *tertiobutylhydroperoxyde* (inducteur) en réacteur fermé ont été étudiées *en phase gazeuse à basse pression* (environ 1 Torr de réactif dilué dans 1000 Torr d'inerte) pour des temps de réaction de quelques heures et des températures comprises entre 200 et 450°C. L'hydroperoxyde accélère fortement la décomposition de l'octane sans changer significativement la distribution des produits. Ces réactions ont été modélisées à l'aide d'un mécanisme radicalaire détaillé. Une étude complémentaire réalisée à haute pression : 10-100-700 bar a montré qu'à 450°C, l'effet accélérateur de l'hydroperoxyde diminue fortement quand la pression augmente alors qu'un effet accélérateur important est observé à 250°C et 700 bar pour la pyrolyse de l'octane comme pour celle d'une huile naturelle. Cette approche utilisant un inducteur devrait ainsi permettre l'étude de la réactivité de composés naturels dans les conditions géologiques.

Mots clés : Cinétique – réactions radicalaires – géochimie  
Pyrolyse – hydrocarbures – inducteurs  
Réacteur fermé – Chromatographie en phase gazeuse

---

**Kinetic study of the pyrolysis of n-octane induced by a hydroperoxide.  
Application to the thermal evolution of oils in sedimentary reservoirs.**

**ABSTRACT**

Mixtures of *n*-octane and *tertiobutylhydroperoxyde* (inducer) were pyrolyzed in closed reactor under gas phase at low pressure (about 1 Torr of reactants diluted in 1000 Torr of inert gas) for reaction times of a few hours and temperatures ranging from 200 to 450°C. The hydroperoxyde strongly induced the decomposition of octane without significantly changing the products distribution. The reactions were modelled using a detailed radical mechanism. Complementary studies were performed at 450°C and high pressures (10, 100 and 700 bars). The induction effect of the hydroperoxyde decreased strongly when pressure increased. Yet, significant induction is again observed at 700 bars when a temperature of 250°C is used. Similar results are obtained when using a mixture of hydroperoxyde and a paraffinic oil. The approach using an inducer will allow the study of the thermal decomposition of hydrocarbon mixtures at geological temperatures.