



AVERTISSEMENT

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

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

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

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

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE
ENSIC-NANCY

THESE

Présentée à l'Université de Lorraine
Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement

Laboratoire Réactions et Génie des Procédés – UMR 7274 CNRS – UL

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE LORRAINE

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Andrianjafy Darwin RAKOTOALIMANANA

Ingénieur E.N.S.I.C

Pyrolyse du n-butylcyclohexane à haute pression (100 bar)
Application à la stabilité thermique des naphthènes dans les
fluides pétroliers HP/HT

Soutenue publiquement le 18 mai 2016

Membres du jury :

Rapporteurs :

M. Guillaume DAYMA, ICARE, Université d'Orléans
M. Philippe UNGERER, Materials Design, Montrouge

Examineurs :

M. Jean-Noël JAUBERT, LGRP, Université de Lorraine, Nancy
M. Christian MINOT, LCT, Université Pierre-et-Marie Curie, Jussieu
M. Roda BOUNACEUR, LRGP, CNRS (directeur de thèse)
M. Paul-Marie MARQUAIRE, LRPG, CNRS (directeur de thèse)

Partenaire industriel :

Mme Françoise BEHAR, TOTAL EP, Paris La Défense

« La connaissance,

s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information. »

« La théorie,

c'est quand on sait tout et que rien ne fonctionne.

La pratique,

c'est quand tout fonctionne et que personne ne sait pourquoi

ici, nous avons réuni théorie et pratique :

rien ne fonctionne... et personne ne sait pourquoi ! »

Albert Einstein

Avant-propos

Ces travaux de thèse ont été réalisés, d'une part, au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy, au sein de l'équipe Cinétique des Réactions Thermiques, sous la direction de Monsieur P.-M. MARQUAIRE, Directeur de recherche au CNRS et, Monsieur R. BOUNACEUR, Ingénieur de recherche au CNRS, et d'autre part, au Département Fluide et Géochimie Organique (FGO) de Centre Scientifique et Technique Jean-Féger à Pau de TOTAL Exploration & Production, sous l'encadrement, Madame F. BEHAR, spécialiste géochimie et systèmes pétroliers à TOTAL E&P à Paris La Défense. Je tiens à les remercier, tous les trois, pour leur soutien, leur intérêt pour mes travaux, leurs nombreux conseils et leur disponibilité. J'ai ainsi eu l'opportunité et le temps, de voir et d'apprendre, sous leur supervision, dans le domaine de la recherche, que ce soit chez un industriel ou dans un organisme de recherche publique.

Je voudrais également remercier TOTAL E&P, qui a financé mes travaux, et en particulier Messieurs F. DAUGAS et C. GOUT, chef de projet R&D, qui ont soutenus ce projet de recherche, Monsieur J. BICKERT, chef du département FGO, Monsieur F. GELIN, ex-chef adjoint de FGO, et Monsieur A. BAYLAUQ, chef du laboratoire de FGO, qui m'ont accueillis dans leur locaux pendant près de 18 mois, pour la réalisation de mes travaux expérimentaux.

Une mention particulière à mes voisins de bureau, Messieurs Frank H., Éric L. et Alain N., Ingénieurs à FGO, pour leur accompagnement, les innombrables débats ou encore leur passion pour les minéraux pour l'un ou les expériences partagées pour les autres. Au niveau laboratoire de FGO, mes remerciements vont également à Coralie S.P, Jean-Bernard B., Didier M., Philippe P., Paul P.-H. Marie G., Julie G., Emilie L., Valérie D., Françoise D., Martine T., Martine G.-B., et bien d'autres, qui m'ont tous accompagné et apporté leur support, tant technique, administratif ou même humain, dans mes expériences quotidiennes. Un clin d'œil également aux « jeunes », (permettez-moi) stagiaires, post-doctorants, collègues, dont j'ai fait la connaissance lors de ma période au CSTJF : Raphaëlla, Sylvain, Antoine, Maher, Maria, Eloïse, Aymeric, Charlie, Sarah, Alexandra, et avec qui j'ai également découvert le pays basque et la région Sud-Ouest de la France.

Pour le «pôle Nancy », j'aimerais remercier, Madame V. BURKLE-VITZTHUM, pour ses relectures et suggestions sur mes travaux, notamment lors de la rédaction de mes articles. Un grand merci à mes collègues et amis du laboratoire LRGP : Camillo, Van Phuc, Lubin, Felipe, Georges, Ivana, Mathilde, Antoine, Anthony, Guillaume, Aurore, Vaïk, Manon, François, qui ont rythmé, à leur manière, ma vie à Nancy pendant et hors de la thèse...

Je conclus cette section, dédiée aux remerciements, en exprimant ma reconnaissance à Monsieur G. DAYMA (Université d'Orléans), Monsieur P. UNGERER (Materials Design), Monsieur J.-N. JAUBERT (Université de Lorraine) et Monsieur C. MINOT (Université Pierre-et-Marie Curie), qui se sont intéressés à mes travaux de thèse et qui m'ont fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

*Je dédie ce mémoire à mes amis et à ma famille,
qui m'ont supporté, motivé et encouragé quotidiennement
et qui m'ont permis de conclure avec succès ces années de thèse.*

Communications scientifiques durant la thèse

Publications

Rakotoalimanana D A, Béhar F, Bounaceur R, Burklé-Vitzthum V, Marquaire P-M, Thermal cracking of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) – Part 1 : Experimental study, publié dans Journal of Applied and Analytical Pyrolysis (Volume 117, January 2016, Pages 1-16)

Rakotoalimanana D A, Bounaceur R, Béhar F, Burklé-Vitzthum V, Marquaire P-M, Thermal cracking of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) – Part 2 : Mechanistic study, soumis au Journal of Applied and Analytical Pyrolysis (accepted, available online, May 2016)

Rakotoalimanana D A, Bounaceur R, Béhar F, Burklé-Vitzthum V, Marquaire P-M, Thermal cracking of 1-n-butyldecalin at high pressure (100 bar), soumis au Journal of Applied and Analytical Pyrolysis (under review, May 2016)

Congrès scientifiques

Rakotoalimanana D A, Béhar F, Bounaceur R, Marquaire P-M, 2014. Craquage thermique du n-butylcyclohexane à haute pression (100 bar), **Poster** à la 34^{ème} édition du Colloque Annuel du Groupe Français de Cinétique et Photochimie (GFCP), Villeurbanne, France.

Rakotoalimanana D A, Béhar F, Bounaceur R, Marquaire P-M, 2014. Craquage thermique du n-butylcyclohexane à haute pression (100 bar), **Poster-lauréat** du Séminaire annuel de l'école Doctorale RP2E, Nancy, France.

Rakotoalimanana D A, Behar F, Bounaceur R, Marquaire P-M, 2015. Craquage thermique des naphtènes à haute pression (100 bar), **Communication orale** à la 35^{ème} édition du Colloque Annuel du Groupe Français de Cinétique et Photochimie (GFCP), Nancy, France.

Rakotoalimanana D A, Béhar F, Bounaceur R, Marquaire P-M, 2015. Thermal stability of High Pressure/High Temperature (HP/HT) oils: Pyrolysis of naphtenes, **Poster** at 27th International Meeting of Organic Geochemistry (IMOG), Prague, République tchèque.

Rakotoalimanana D A, Bounaceur R, Béhar F, Marquaire P-M, 2015. Thermal stability of High Pressure/High Temperature (HP/HT) oils: Pyrolysis of naphtenes, **Oral communication** at 10th European Congress of Chemical Engineering (ECCE), Nice, France.

TABLE DES MATIERES

Avant-propos	4
Communications scientifiques durant la thèse	6
TABLE DES MATIERES	8
INTRODUCTION GENERALE	10
Chapitre 1 CONTEXTE DE L'ETUDE	16
Partie A : Contexte actuel des huiles HP/HT	18
1. Classification actuelle des huiles HP/HT	18
2. Elgin / Franklin: premier grand champ HP/HT offshore	19
3. Les huiles HP/HT : une ressource pour l'avenir	20
Partie B : Composition chimique des pétroles	21
1. Classification des huiles de réservoirs conventionnels	21
2. Hydrocarbures : 3 familles chimiques prédominantes	23
3. Naphtènes dans les pétroles	25
Partie C : Stabilité thermique des différentes familles chimiques à haute pression	26
1. Les hydrocarbures saturés	26
2. Les hydrocarbures aromatiques	29
3. Stabilité relative des familles chimiques et interactions	31
Partie D : Démarche retenue et objectifs de l'étude	34
Chapitre 2 ETUDE EXPERIMENTALE DE LA PYROLYSE DU N-BUTYLCYCLOHEXANE A HAUTE PRESSION (100 BAR)	38
Partie A : Résumé étendu	40
Partie B : Experimental study of thermal cracking of n-butylcyclohexane at 100 bar	42

Chapitre 3 MODELISATION DE LA PYROLYSE DU N-BUTYLCYCLOHEXANE A HAUTE PRESSION (100 BAR)	76
Partie A : Résumé étendu	78
Partie B : Mechanistic modeling of thermal cracking of n-butylcyclohexane at 100 bar	82
Chapitre 4 ETUDES D'AUTRES SYSTEMES REACTIONNELS IMPLIQUANT DES NAPHTENES	112
Partie A : Etude expérimentale de la pyrolyse du 1-n-butylidécane	114
1. Conditions opératoires	115
2. Résultats expérimentaux	117
3. Proposition de schémas réactionnels	123
4. Modèle cinétique stœchiométrique à 400°C et 100 bar	126
5. Conclusion	128
Partie B : Etude expérimentale de la pyrolyse du mélange n-octane/n-butylcyclohexane	129
1. Conditions opératoires	129
2. Résultats expérimentaux	132
3. Décomposition thermique du n-butylcyclohexane en mélange	136
Partie C : Modélisation de la pyrolyse du mélange n-octane/n-butylcyclohexane	138
1. Construction du modèle détaillé de pyrolyse du mélange n-octane/n-butylcyclohexane	138
2. Validation du modèle	140
3. Extrapolation du modèle	146
CONCLUSIONS	152
Références	160
Annexes	178
A1. Méthodes expérimentales	180
A2. Résultats expérimentaux à 100 bar	186
A3. Etat de phases	192
A4. Modèle de pyrolyse du n-butylcyclohexane	194

Introduction générale

Les fluides Haute Pression / Haute Température vers une réévaluation des réserves mondiales ?

L'appellation huile « Haute Pression / Haute température » (HP/HT) en exploration pétrolière est apparue dans les années 1990 et a été notamment définie par les sociétés de forage. Selon la Society of Petroleum Engineers (SPE), la « haute pression » et la « haute température » sont définies en fond de puits d'exploration ou production au-delà de 10000 psi (env. 700 bar) et 300°F (env. 150°C). Bien que l'exploration pétrolière industrielle date du 19^e siècle avec ses débuts aux Etats-Unis, c'est seulement depuis une vingtaine d'années que l'on a accès à de telles ressources. En effet, les huiles HP/HT correspondent à des réservoirs pétroliers plus profondément enfouis (des cas ont été observés à plus de 6000 m de profondeur) que les huiles dites « conventionnelles » (profondeurs ≈ 3000 m) et requièrent donc une technologie de forage avancée. Par ailleurs, on estime le gradient géothermique moyen en Europe à environ 30°C par km de profondeur. Par conséquent, les matériaux, essentiellement métaux et polymères, constituant les têtes de forage ou simplement les pipelines d'extraction du pétrole, doivent être capable de résister durablement aux contraintes mécaniques et thermiques inhérentes au milieu géologique. Un autre aspect technologique est bien sûr l'électronique qui contrôle le forage et l'extraction du pétrole à de telles profondeurs. Ainsi, le réel potentiel de réserves HP/HT est actuellement limité par l'avancée technologique (domaine en plein développement) et est par conséquent constamment réévalué. Néanmoins, avec l'épuisement progressif des ressources dites « conventionnelles » (pression et température inférieures à 700 bar et 150°C), on observe aujourd'hui un regain d'intérêt pour les huiles HP/HT.

Au-delà du challenge technologique, ou risque pour d'autres, et du coût, que les huiles HP/HT impliquent, avoir une démarche permettant d'estimer leur composition ou la nature des phases des fluides est nécessaire pour pouvoir mieux estimer les coûts d'exploitation et surtout la rentabilité potentielle. Actuellement, on considère en moyenne qu'un puits d'exploration HP/HT coûte jusqu'à quatre fois plus cher qu'un puits d'exploration pour une huile conventionnelle. Les études de stabilité thermique permettent ainsi de mieux décrire l'évolution des huiles au cours des temps géologiques et par la même occasion de réévaluer le potentiel en hydrocarbures de certains bassins pétroliers déjà connus.

Il est très largement accepté que l'évolution thermique des pétroles dépend des cinétiques réactions de craquage thermique se déroulant sur des temps géologiques (plusieurs millions d'années). La démarche d'étude consiste à combiner une approche expérimentale, en simulant la pyrolyse isotherme d'hydrocarbures à haute pression à l'échelle du laboratoire, et une approche fondamentale en proposant un modèle cinétique construit à partir de mécanismes radicalaires le plus descriptif possibles. L'objectif de nos travaux est d'appliquer cette démarche aux alkyl-cycloalcanes, aussi appelés naphtènes en géochimie pétrolière, très peu étudiés jusqu'à présent. Nous avons réalisé l'ensemble des études expérimentales au laboratoire Fluide et Géochimie Organique (FGO) de TOTAL Exploration & Production à Pau, où nous avons également mis en place la procédure expérimentale spécifique à la pyrolyse d'hydrocarbures à haute pression dans des tubes scellés en or, entre autres, le dispositif de pyrolyse, système de récupération des produits ou encore le protocole analytique. L'étude mécanistique, quant à elle, a été effectuée dans l'équipe Cinétique des Réactions Thermiques (CRT) du laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP) à Nancy.

Ce mémoire est composé de 5 chapitres. Le chapitre 1 est composé de 4 parties qui décrivent le contexte de cette étude. Dans un premier temps, un bref historique ainsi qu'un état des lieux des huiles HP/HT est fait dans le contexte économique actuel. Ensuite, les différentes familles chimiques d'hydrocarbures composant le pétrole sont décrites avec une attention particulière pour les composés cycliques saturés, dont la teneur est plus importante dans les huiles HP/HT. La troisième partie présente un état de l'art sur la connaissance actuelle de la stabilité thermique des différentes familles chimiques à haute pression, ce qui permet d'en déduire, entre autres, des stabilités relatives. Par la même occasion, l'effet cinétique connu des composés aromatiques sur la cinétique de décomposition des alcanes est présenté. La démarche choisie pour l'étude de la stabilité thermique des naphtène à haute pression est détaillée dans la dernière partie.

Les chapitres suivants (2, 3 et 4) présentent les principaux résultats obtenus lors de cette étude. Les chapitres 2 et 3 correspondent à deux articles qui ont été soumis, dont un déjà publié, à des journaux internationaux. Dans ce mémoire, les deux articles sont précédés d'un résumé étendu en français. Le chapitre 2 présente les données expérimentales de l'étude de la pyrolyse isotherme à haute pression d'un hydrocarbure monocyclique, le n-butylcyclohexane, tandis que le mécanisme radicalaire détaillé représentant le craquage thermique de cette espèce est décrit dans le chapitre 3.

Le chapitre 4 rassemble des études complémentaires, impliquant les naphtènes. Le 1-n-butyldécahydronaphtalène a été choisi pour représenter les composés saturés bicycliques présents dans les huiles. Son étude a permis de mettre en évidence l'influence éventuelle d'un cycle supplémentaire sur la décomposition thermique d'un naphtène. L'étude expérimentale de la pyrolyse du mélange binaire n-octane / n-butylcyclohexane a permis d'observer l'effet cinétique d'un naphtène sur la cinétique de décomposition thermique d'un alcane. La pyrolyse de ce mélange est ensuite modélisée à l'aide d'un mécanisme radicalaire détaillé.

CHAPITRE 1

Contexte de l'étude

Partie A : Contexte actuel des huiles HP/HT

Historiquement, le terme HP/HT, désignant haute pression/haute température, est apparu après la publication d'un rapport d'enquête publique, rédigé par William Cullen, suite à un accident de plate-forme pétrolière en Mer du Nord (1988) dû à une explosion de gaz de condensats. Ce rapport a notamment conclu sur une inadéquation des procédures de maintenance et de sécurité avec les conditions HP/HT du puits d'exploitation. Au Royaume-Uni, ce terme est défini actuellement de manière formelle : un puits est qualifié HP/HT lorsque la température et la pression sont supérieures à 300°F (env. 150°C) et 10000 psi (env. 700 bar) respectivement. Cette définition est devenue alors une norme pour les sociétés de forage.

1. Classification actuelle des huiles HP/HT

Avec l'avancée continue des technologies de forage et d'extraction du pétrole, les limites HP/HT ont été largement dépassées grâce à la synthèse de nouveaux alliages métalliques capables de résister à des conditions opératoires plus drastiques. Ainsi, d'autres appellations, comme par exemple ultra HP/HT, sont apparues très récemment pour désigner et reclasser les gisements de par le monde (Figure 1.1). Les limites actuelles correspondent aux limites de stabilité thermique des équipements utilisés en tête de puits comme les joints en élastomère ou encore les appareils électroniques.

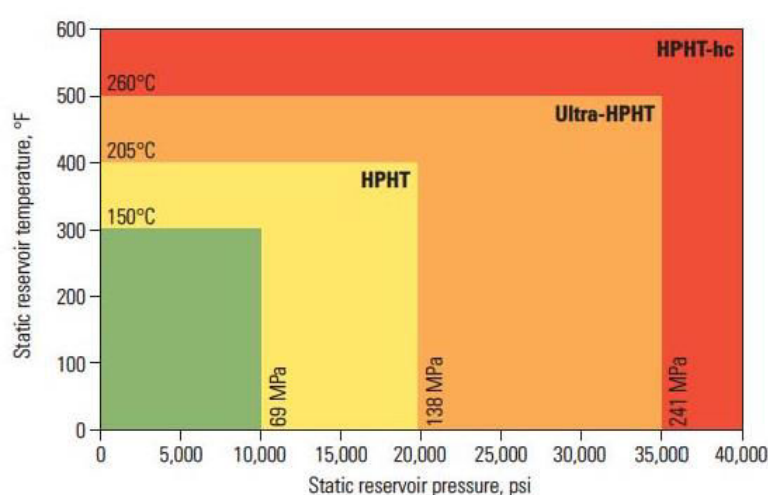


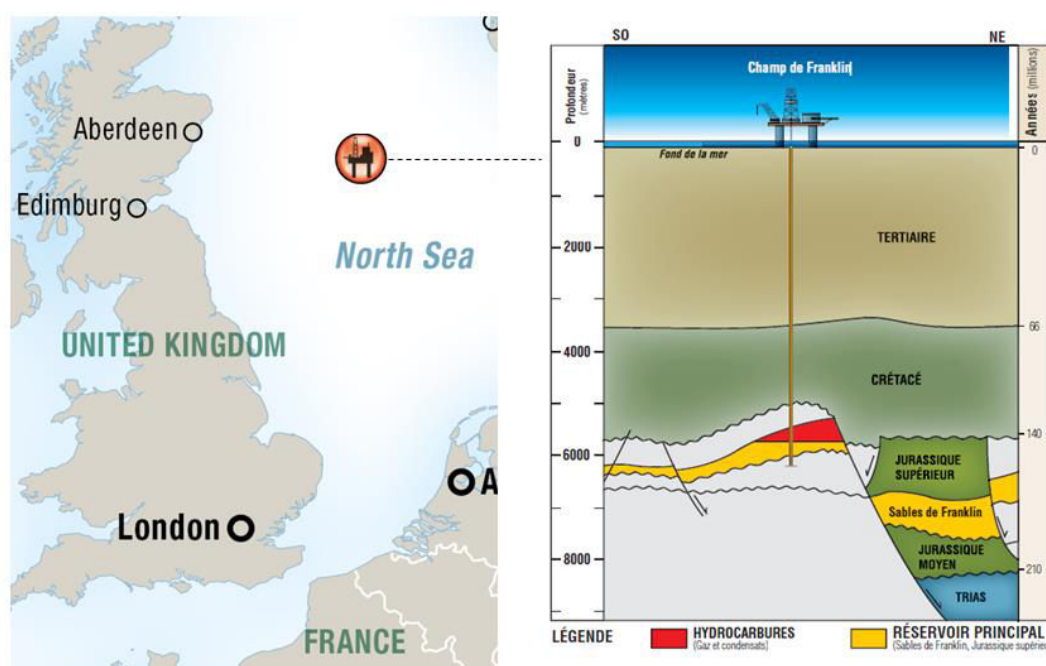
Figure 1.1 Exemple de classification des huiles HP/HT (source Schlumberger)

Deux nouvelles conditions sont définies : Ultra-HPHT ($205^{\circ}\text{C} < T < 260^{\circ}\text{C}$, $1380 \text{ bar} < P < 2410 \text{ bar}$) et HPHT-hc ($T > 260^{\circ}\text{C}$, $P > 2410 \text{ bar}$). Cependant, de nouveaux paliers sont susceptibles d'être définis : dans le cadre d'un projet géothermique, la société Severn Subsea technologies a réussi à

déployer un équipement de protection thermique pour appareils électroniques résistant à 400°C, mais opérant néanmoins à une pression relativement basse de l'ordre de 830 bar.

2. Elgin / Franklin: premier grand champ HP/HT offshore

Comme déjà mentionné dans l'introduction, des réservoirs pétroliers HP/HT sont déjà exploités depuis quelques décennies. Les réservoirs Franklin et Elgin, qui ont été découverts en 1985 et 1991 respectivement en mer de Nord (Figure 1.2) à 240 km des côtes d'Aberdeen (Ecosse), correspondent actuellement au plus grand bassin HP/HT en production.



Le réservoir de Franklin contenant les hydrocarbures est situé à 6100 m de profondeur où une pression d'environ 1200 bar et une température d'environ 190°C règnent. Une particularité de ce gisement est sa forte teneur en gaz (méthane) et en naphtènes, hydrocarbures saturés cycliques, au sein de l'huile. Cette haute teneur en naphtènes semble, entre autres, caractériser la composition chimique des huiles HP/HT. La découverte de ce gisement constituait une révolution en exploration pétrolière, puisque ce fut le premier gisement découvert contenant de l'huile à une température supérieure à 190°C, température à laquelle on devrait déjà être dans la « fenêtre à gaz » selon les ouvrages de géochimie organique (eg. Tissot et Welte 1984). Ces champs pétroliers sont entrés en production en 2001 et produisent toujours actuellement du gaz et des condensats avec une production nominale de 15.5 millions de m³ de gaz et de 175000 barils d'huiles par jour. De nouveaux

puits d'exploration et de production sont aujourd'hui en phase de développement du fait du gros potentiel pétrolier du bassin de la mer du Nord.

Ces découvertes d'huiles dans le domaine HP/HT ont ainsi motivé de nouvelles études de modélisation 3D de bassin (Schneider et Wolfe 2000, Rudkiewicz *et al.* 2000, Isaksen 2004) ainsi que de modélisation cinétique de la formation et du craquage du pétrole (Vandenbroucke *et al.* 1999) dans le but d'améliorer l'évaluation du potentiel en hydrocarbures d'un bassin pétrolier en exploration. Ils marquent également le point de départ de la démarche de modélisation cinétique du craquage thermique des huiles dans les réservoirs visant à inclure des modèles cinétiques constitués de mécanismes radicalaires détaillés (Dominé *et al.* 2002, Bounaceur *et al.* 2002b).

3. Les huiles HP/HT : une ressource pour l'avenir

La découverte du champ pétrolier HP/HT du bassin de la mer du Nord a ainsi ouvert d'autres perspectives en termes de nouvelles ressources mondiales. On estime d'ailleurs (source Energy Information Administration EIA), que d'ici 2019, les ressources HP/HT représenteront 11% de la production globale d'huiles et de gaz. La Figure 1.3 montre un exemple de répartition (non exhaustive) des réservoirs HP/HT en cours d'exploration, de développement et/ou de production.

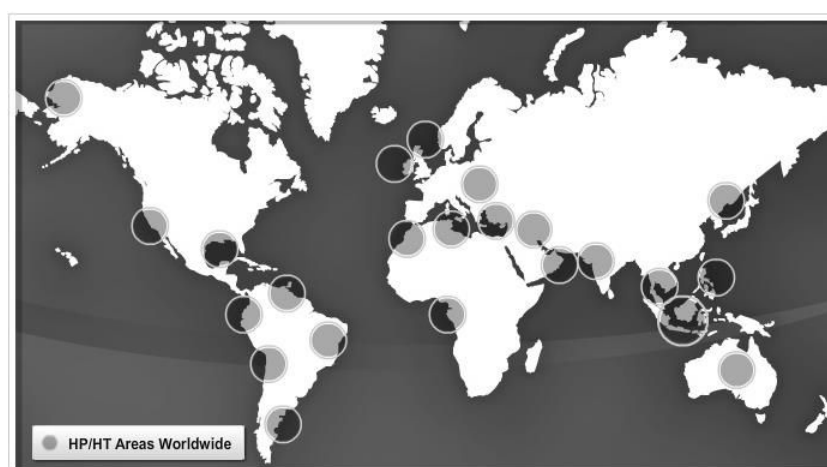


Figure 1.3 Exemple de répartition mondiale de puits d'exploration/production d'huiles HPHT (source Halliburton)

Les zones privilégiées actuellement sont notamment le golfe du Mexique, l'Amérique du Nord et le Venezuela. D'autres champs sont encore aujourd'hui en cours d'évaluation. Ainsi, avec l'épuisement des réservoirs dits conventionnels et le vieillissement des premiers puits HP/HT de production d'huile, les huiles HP/HT feront partie, de plus en plus, de l'avenir du portfolio énergétique concernant les ressources non conventionnelles.

Partie B : Composition chimique des pétroles

Nous avons mentionné précédemment qu'une caractéristique des huiles HP/HT est la teneur relativement importante en hydrocarbures saturés cycliques ou naphtènes. Nous détaillons ici la composition chimique des huiles de réservoir, et en particulier, les différents types de composés et de structures chimiques que l'on peut finalement rencontrer.

1. Classification des huiles de réservoirs conventionnels

Le pétrole présent dans les champs exploités de par le monde, est le fruit de processus de craquage thermique de matière organique, appelé kérogène, qui s'est déroulé sur des temps géologiques (plusieurs millions d'années). Cette matière organique provient notamment de dépôts sédimentaires qui sous l'effet de la gravité s'est enfouie au fur et à mesure de l'histoire géologique, subissant alors des contraintes de température et de pression de plus en plus importantes. Ainsi, la composition d'une huile donnée est unique, puisqu'elle dépend de la composition élémentaire de la matière organique initiale (rapport H/C et composés hétéroatomiques N, S et O) et de son histoire thermique. Ceci explique la très grande diversité d'huiles observée en exploration pétrolière, tant en termes de densité, de viscosité ou simplement de couleur (Figure 1.4).

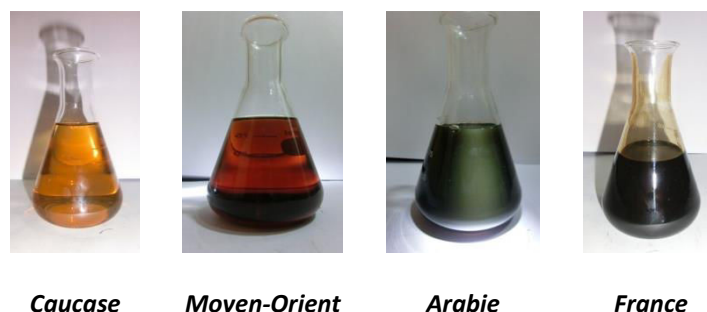
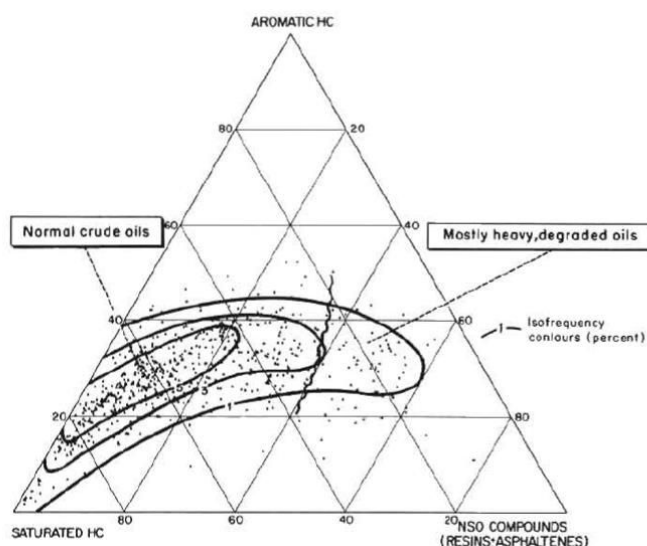


Figure 1.4 Différents échantillons de pétrole

Une première classification des huiles de réservoirs conventionnels (Figure 1.5) est faite selon leur teneur en hydrocarbures saturés, en hydrocarbures aromatiques et en hydrocarbures possédant un hétéroatome (N, S ou O). On peut ainsi observer que la plupart des huiles conventionnelles sont majoritairement composées d'hydrocarbures saturés (en majorité) et aromatiques. La composition chimique des hydrocarbures est plus pertinente pour mieux distinguer deux huiles de réservoir particulières, d'autant qu'ils correspondent à la fraction la plus valorisable en tant que ressources fossiles.



Composition moyenne

Composés	Composition (wt%)
Saturés	53
Aromatiques	28
NSO	19

Figure 1.5 Un exemple de classification d'huiles conventionnelles de réservoir (Tissot et Welte 1984)

Quelques exemples de composés NSO sont présentés dans la Figure 1.6. Ces hétéroatomes, possédant un poids moléculaire plus important que le carbone et l'hydrogène, peuvent expliquer la densité importante mesurée d'une huile dans certains cas. De plus, il a été montré qu'ils sont également caractéristiques d'une biodégradation plus ou moins avancée, rendant l'exploitation de l'huile concernée moins rentable.

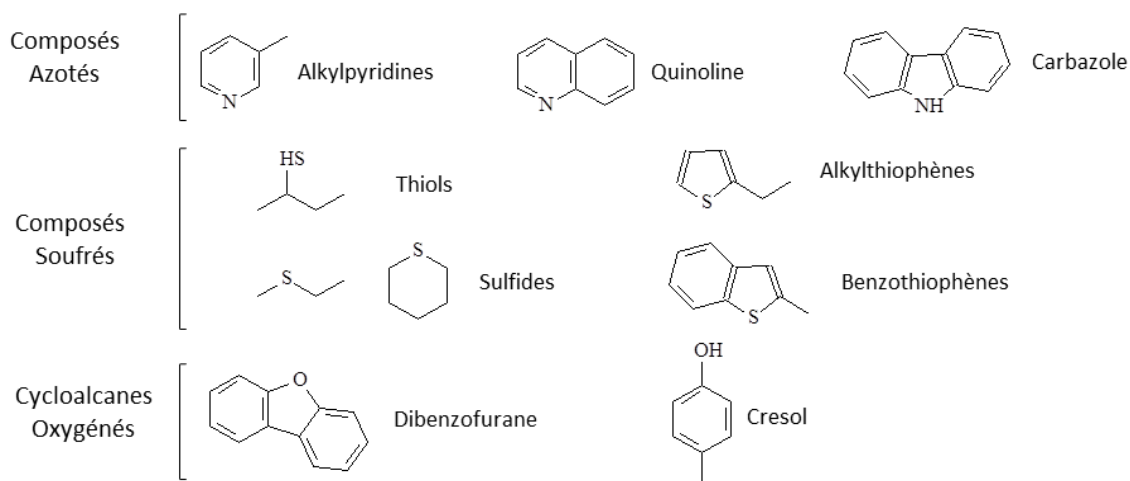
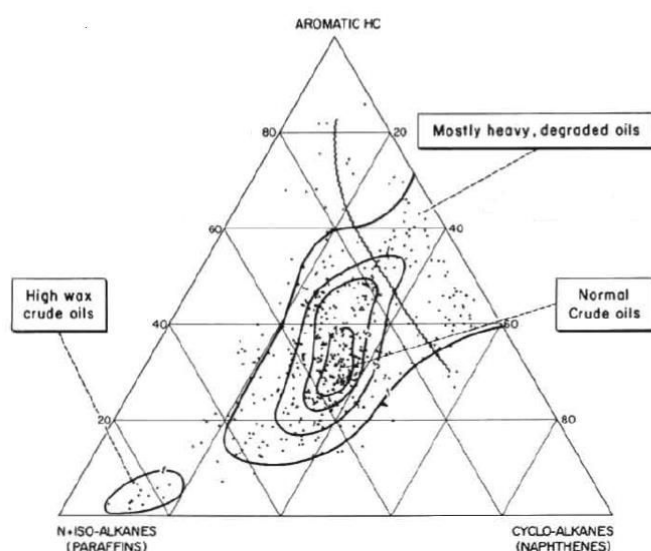


Figure 1.6 Types de composés NSO rencontrés au sein des huiles de réservoirs

2. Hydrocarbures : 3 familles chimiques prédominantes

Trois familles chimiques majeures se distinguent dans la composition des hydrocarbures : les n-/iso-alcanes, les cycloalcanes et les composés aromatiques. (Figure 1.7), que l'on retrouve en moyenne en proportions similaires dans les huiles conventionnelles.



Composition moyenne

Hydrocarbures	Composition (wt%)
n-/iso-Alcanes	32
Cycloalcanes	32
Aromatiques	36

Figure 1.7 Composition des huiles de réservoir en hydrocarbures (Tissot et Welte 1984)

La Figure 1.8 donne quelques exemples de structures caractéristiques de chaque famille chimique.

Concernant les alcanes acycliques, on a détecté une large gamme de composés n-/iso-alcanes pouvant aller jusqu'à un nombre de carbone de 40. Au sein des iso-alcanes, on distingue trois types de composés selon la position des groupes alkyls latéraux : iso, anteiso et isoprenoides.

Au sein des cycloalcanes, on observe principalement des structures cycliques contenant jusque 5 cycles de carbones, à 5 ou 6 centres. Les composés tri-, tétra- et pentacycliques sont notamment utilisés en exploration pétrolière comme marqueur de maturité d'huile. Ces derniers possèdent en effet un poids moléculaire assez important et sont très vite dégradés par craquage thermique.

De manière similaire, on observe également des structures aromatiques possédant jusque trois noyaux aromatiques. On peut également distinguer des structures naphténo-aromatiques comme la tétraline ou le tétrahydrophénanthrène.

De récentes analyses compositionnelles GC2D sur des huiles HP/HT ont montré que les huiles HP/HT possèdent plus d'hydrocarbures saturés cycliques et moins d'hydrocarbures aromatiques que les huiles dites « conventionnelles ».

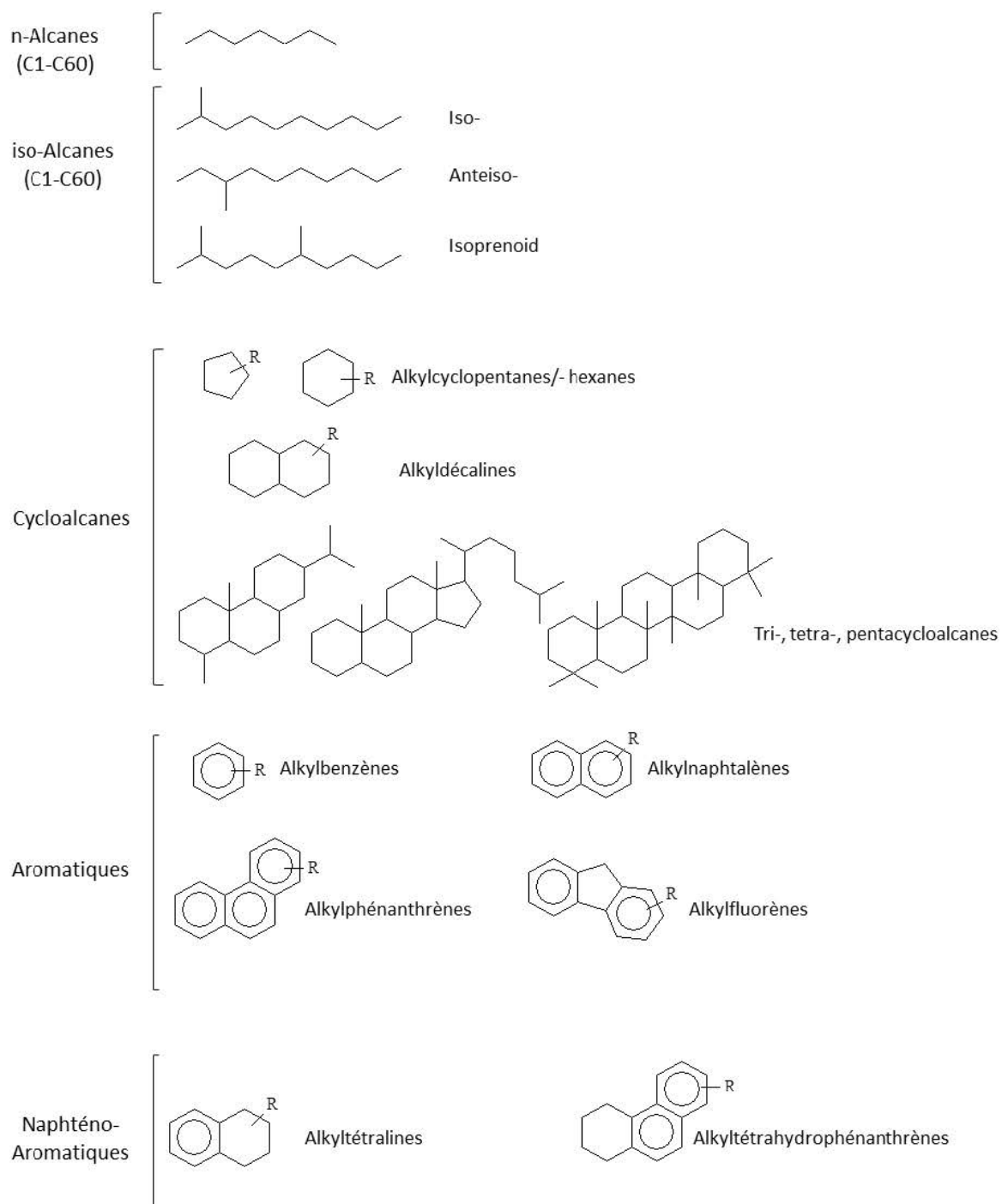


Figure 1.8 Types de composés rencontrés au sein des huiles de réservoirs

3. Naphtènes dans les pétroles

On observe principalement parmi les naphtènes des structures cycliques avec des cycles à 5 ou 6 atomes de carbone. Le Tableau 1.1 présente une répartition moyenne de ces molécules cycliques au sein d'une huile en fonction du nombre de cycles.

Tableau 1.1 Répartition moyenne des cycloalcanes au sein des huiles de réservoirs (Tissot et Welte 1984)

Cycloalcanes	Composition (wt %)
Mono + bicycliques	55
Tricycliques	20
Tetra + pentacycliques	25

Les composés mono- et bicycliques correspondent aux composés les plus importants des naphtènes dans les huiles conventionnelles. Concernant les huiles HP/HT (analyse compositionnelle TOTAL), on observe une teneur plus faible en composés tricycliques. De plus, on n'observe pas de composés saturés tétra- et pentacycliques alors que la proportion totale en naphtènes est plus importante. Ainsi, les hydrocarbures saturés mono et bicycliques s'avèrent être des composés caractéristiques de la composition des huiles HP/HT.

Partie C : Stabilité thermique des différentes familles chimiques à haute pression

On rappelle ici qu'estimer l'évolution thermique des huiles de réservoir revient à comprendre et étudier les réactions de craquage se déroulant au sein des huiles sur des millions d'année (Tissot et Welte 1984). Etant donné la complexité et la diversité de la composition chimique d'une huile de réservoir, il apparaît plus judicieux d'étudier, dans un premier temps, la stabilité thermique de chaque famille chimique. Dans cette optique, il existe dans la littérature de nombreuses études de pyrolyse de composés modèles à plus ou moins haute pression (20-800 bar) et haute température (200-500°C).

Dans chacune de ces études expérimentales, des paramètres cinétiques globaux de décomposition thermique ont été calculés par régression de la loi d'Arrhenius en supposant une vitesse globale d'ordre un par rapport au réactif. Ces derniers permettent de comparer les stabilités thermiques de composés au sein d'une même famille chimique et également les stabilités relatives entre chaque famille de composés.

1. Les hydrocarbures saturés

1.1 Les composés acycliques

Le craquage thermique à haute pression d'hydrocarbures saturés linéaires (n- et iso-alcanes) a été très largement étudié pour une large gamme de nombre de carbone. On peut trouver dans la littérature de très nombreuses études expérimentales comme celles du nC_{25} (Béhar *et al.* 1996), du nC_{16} (Tilicheev 1939, Voge et Good 1949, Fabuss *et al.* 1964a, Ford 1986, Khorasheh et Gray 1993, Jackson *et al.* 1995, Wu *et al.* 1996, Burklé-Vitzthum *et al.* 2004), nC_{14} (Song *et al.* 1994), du nC_{10} (Yu et Eser 1997), nC_8 (Lannuzel *et al.* 2010b) ou encore du nC_6 (Dominé *et al.* 1990). Ces dernières ont notamment mis en évidence la distribution des produits à haute pression (>50 bar), principalement d'alcanes saturés linéaires de chaîne plus courte (entre autres gazeux) accompagnés également de la production de chaînes plus longues que le réactif. Le deuxième point important de ces études correspond à la détermination de la cinétique globale de craquage thermique qui consiste, comme mentionné précédemment, à déterminer une énergie globale de décomposition E (eg. kcal/mol) et un facteur de fréquence A (eg. s^{-1}) via la loi d'Arrhenius. Le Tableau 1.2 présente de manière synthétique les paramètres cinétiques globaux des n-alcanes connus avec les conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été calculés.

Tableau 1.2 Données de la littérature sur les n-alcanes

Composé	Référence	Conditions	E (kcal/mol)	A (s ⁻¹)
nC ₉	Kunzru <i>et al.</i> (1972)	650-750°C	63.0	2.0×10 ¹⁴
nC ₁₀	Yu et Eser (1997)	400-450°C 21 bar	60.2	3.6×10 ²¹
nC ₁₂	Zhou et Crynes (1986)	250-440°C 92-103 bar	65.2	3.7×10 ¹⁶
	Yu et Eser (1997)	400-450°C 18 bar	62.0	2.3×10 ²²
nC ₁₄	Song <i>et al.</i> (1994)	450°C 20-90 bar	67.6	7.2×10 ¹⁸
	Yu et Eser (1997)	400-450°C 16 bar	63.0	7.2×10 ²²
nC ₁₆	Blouri <i>et al.</i> (1985)	350-440°C 20 bar	59.2	3.1×10 ¹³
	Ford (1986)	330-420°C (phase liquide)	59.6	3.1×10 ¹⁴
	Khorasheh et Gray (1993)	380-450°C 139 bar	61.2	1.5×10 ¹⁵
	Jackson <i>et al.</i> (1995)	300-370°C 150-600 bar	74	3.0×10 ¹⁹
nC ₂₅	Béhar et Vandenbroucke (1996)	325-425°C 120-800 bar	68.2	6.1×10 ¹⁷

Si l'on considère les données obtenues aux alentours de 400°C et à haute pression (environ 100 bar), les n-alcanes possèdent globalement une énergie globale de décomposition très voisine comprise entre 60 et 68 kcal/mol, quel que soit le nombre d'atomes de carbones de la chaîne linéaire. Concernant le facteur de fréquence A, les variations sont importantes, entre 10¹⁴ et 10²² s⁻¹, et on ne peut vraiment les corrélérer individuellement avec le nombre d'atomes de carbones.

Pour effectuer une réelle comparaison de stabilité thermique, il est plus judicieux de raisonner sur la constante de vitesse globale de décomposition k, qui dépend de la température et des deux paramètres précédemment cités :

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Des études expérimentales comparatives de plusieurs n-alcanes (Tilicheev 1939, Voge et Good 1949, Yu et Eser 1997) ont permis de mettre en évidence l'effet de la longueur de la chaîne carbonée sur la vitesse de craquage thermique d'un alcane linéaire. Watanabe *et al.* (2001) ont ainsi repris ces résultats pour formuler en se basant la théorie de Kossiakoff et Rice (1943) une corrélation entre la vitesse globale de décomposition et le nombre de carbone de la molécule (de 3 à 32) qui est comparée avec les données expérimentales (Figure 1.9). Ainsi, un alcane est d'autant moins stable que le nombre d'atomes de carbones est grand à haute pression.

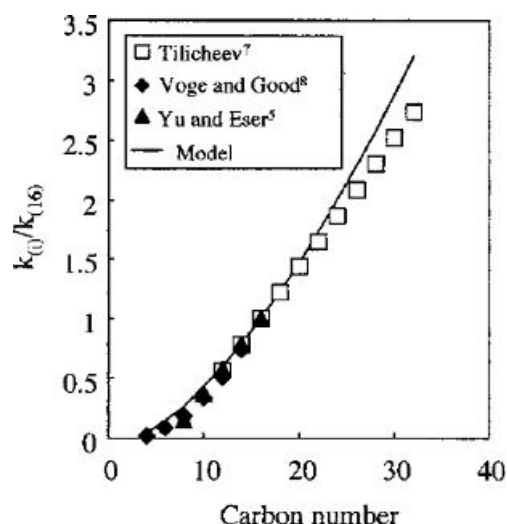


Figure 1.9 Ratio entre la vitesse globale de décomposition d'un n-alcane avec i atomes et celle du n-hexadécane en fonction du nombre i d'atomes de carbones (Watanabe *et al.* 2001)

1.2 Les composés cycliques

A l'inverse des alcanes, la connaissance du craquage thermique des hydrocarbures saturés cycliques à haute pression est relativement limitée. On ne connaît pas bien l'effet de la présence du cycle sur la stabilité thermique du composé modèle choisi. Ainsi, on ne dispose pas d'un ensemble de données d'énergie d'activation globale de décomposition et de facteur de fréquence pour différents cycloalcanes. Ces derniers ont été ainsi assimilés aux alcanes en termes de stabilité thermique.

Lai et Song (1996) ont comparé expérimentalement, à 450°C et 20 bar, la conversion du cyclohexane, du méthylcyclohexane et de l'éthylcyclohexane (Figure 1.10), respectivement avec la conversion des n-alcanes équivalents (nombre d'atomes de carbone). Dans ces conditions, ces naphtènes sont plus stables thermiquement que les alcanes linéaires. Ils ont également mis en évidence l'effet de la chaîne alkyl latérale : plus la chaîne est longue moins le composé est stable, ce qui constitue finalement un comportement similaire aux alcanes. De plus l'écart de stabilité entre naphtène et n-alcane semble diminuer avec la longueur de la chaîne latérale.

Widegren et Bruno (2009) ont plus récemment étudié expérimentalement la pyrolyse du propylcyclohexane à 400°C et 350 bar et ont trouvé une énergie globale de décomposition du propylcyclohexane de 67 kcal/mol et un facteur de fréquence de $2.6 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, qui sont des valeurs proches de celles trouvées pour les alcanes.

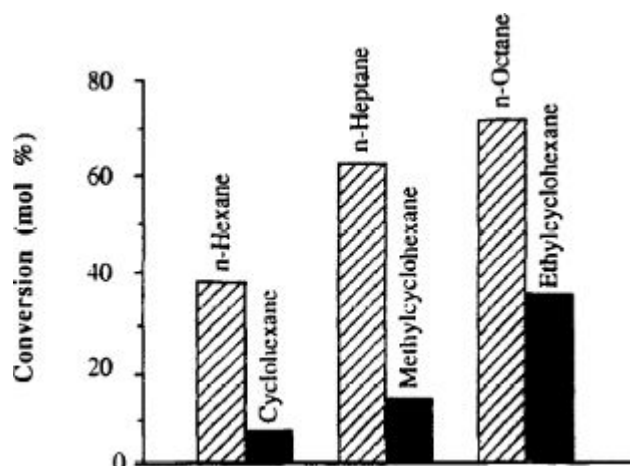


Figure 1.10 Conversion de cycloalcanes et alcanes à 450°C et 20 bar après 4h (Lai et Song 1996)

2. Les hydrocarbures aromatiques

Le craquage thermique de composés aromatiques à haute pression a été également largement étudié. En termes de données expérimentales à haute pression (10-700 bar) et entre 300°C et 500°C, de nombreuses études de composés modèles sont présentes dans la littérature. On peut citer des études de composés monoaromatiques i.e. alkylbenzenes (n-pentadécylbenzène Savage et Klein 1989, n-butylbenzène Freund et Olmstead 1989, éthylbenzène Domke *et al.* 2001, n-dodécylbenzène Béhar *et al.* 2002, n-décylbenzène Burklé-Vitzthum *et al.* 2003, toluène Lannuzel *et al.* 2010a et triméthylbenzène Fusetti *et al.* 2011), diaromatiques e.g. alkylnaphtalènes (1-méthylnaphtalène Leininger *et al.* 2006), triaromatiques e.g. alkylphénanthrène (9-méthylphénanthrène Béhar *et al.* 1999) ou voire même hydroaromatiques e.g. tétraline (Bounaceur *et al.* 2000). A l'instar des alcanes, une synthèse sur les paramètres cinétiques globaux de ces différents composés est donnée dans le Tableau 1.3. On notera que les domaines étudiés de pression diffèrent largement selon les études (1-10 bar / 140 bar)

Contrairement aux alcanes, qui possèdent tous une structure semblable, on doit ici distinguer plusieurs cas. Concernant les alkylbenzenes, on a trouvé des valeurs pour l'énergie globale de décomposition et le facteur de fréquence, comprises entre 52 et 62 kcal/mol et entre 10^{13} et 10^{17} respectivement. De plus, le calcul des constantes de vitesse à 400°C met en évidence l'effet de la chaîne alkyle latérale, qui est le même que pour les naphènes. Pour les composés di- et triaromatiques, on observe des valeurs inférieures, tant pour l'énergie globale de décomposition, environ 48 kcal/mol, que pour le facteur de fréquence, environ 10^{10} s^{-1} .

Les valeurs de constante de vitesse correspondantes, calculées à 400°C, semblent suggérer également que les structures diaromatiques sont légèrement plus stables que celles triaromatiques.

Tableau 1.3 Données de la littérature sur les composés aromatiques et hydroaromatiques

Composé	Référence	Conditions	E (kcal/mol)	A (s ⁻¹)
Ethylbenzène	Domke <i>et al.</i> (2001)	540-700°C 1 bar	62.3	4×10 ¹³
Butylbenzène	Freund et Olmstead (1989)	505-650°C 1 bar	52.9	1.1×10 ¹²
	Yu et Eser (1998a)	400-450°C 20-85 bar	57.0	4.0×10 ¹⁷
Dodecylbenzène	Behar <i>et al.</i> (2002)	325-425°C 140 bar	53.3	1.3×10 ¹³
Pentadecylbenzène	Savage et Klein (1987)	375-450°C 1-10 bar	55.5	1.1×10 ¹⁴
1-Méthylnaphtalène	Leininger <i>et al.</i> (2006)	380-450°C 100 bar	47.4	7.9×10 ⁹
9-Méthylphénanthrène	Béhar <i>et al.</i> (1999)	375-450°C 120 bar	49.0	4.5×10 ¹⁰
Tétraline	Yu et Eser (1998a)	425-475°C 20-75 bar	58.0	3.5×10 ¹²
2-Ethyltétraline	Savage et Klein (1988)	375-450°C	53.5	5.0×10 ¹²
2-Dodécyl-9,10-Dihydrophénanthrène	Savage et Baxter (1996)	375-450°C	54.5	4.0×10 ¹³

Pour les structures hydroaromatiques, on obtient des valeurs d'énergie globale de décomposition comprise entre 53 et 58 kcal/mol et des valeurs de facteur de fréquence comprises entre 10¹² et 10¹³ s⁻¹. On remarque également un effet similaire à celui des composés aromatiques de la présence d'un groupement alkyl sur la stabilité de la tétraline. D'autres données sont nécessaires pour confirmer cette observation. De plus, il est ici relativement difficile de corréler directement la stabilité thermique, étant donné la complexité des structures hydroaromatiques. Des mécanismes plus ou moins détaillés de décomposition thermique, à la manière de la tétraline (Bounaceur *et al.* 2000) ont été construit dans ce but.

3. Stabilité relative des familles chimiques et interactions

3.1 Stabilité thermique relative des différentes familles chimiques

L'étude de la stabilité thermique de chaque famille permet de déterminer des stabilités relatives. Dans le contexte des huiles de réservoir, il est ainsi possible de comparer qualitativement la stabilité thermique des huiles lorsque leur composition présente une prédominance d'une famille chimique : alcanes (n- et iso-), cycloalcanes ou composés aromatiques. Ainsi, dans un premier temps, nous comparons la stabilité thermique des familles à haute pression (100 bar) et à environ 400°C, température à laquelle on dispose le plus de données expérimentales. On rappelle ici qu'obtenir des données à plus basse température, comme par exemple 200°C, température typique des huiles HP/HT, implique des temps excessivement long (plusieurs millions d'années) et est donc irréalisable en conditions de laboratoire. Les valeurs des constantes de vitesse globale (valeur logarithmique) en fonction de la température ($1/RT$) de chaque famille chimique sont comparées dans la Figure 1.11, à partir des paramètres cinétiques globaux expérimentaux et pour des températures aux alentours de 400°C.

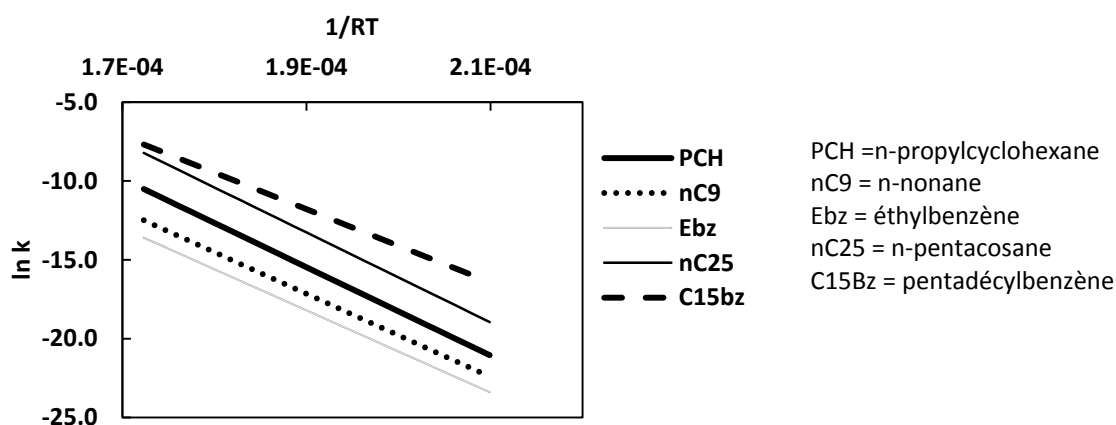


Figure 1.11 Comparaison des constantes de vitesse aux alentours de 400°C et à haute pression

On déduit une stabilité relative entre les 4 composés suivants : $Ebz > nC9 > PCH > nC25 > C15Bz$ à 400°C. A nombre d'atomes de carbone équivalent, on semble avoir un ordre de stabilité : composé aromatique > alcane > naphtène, pour des chaînes alkyl latérales courtes (≤ 3). En revanche pour les longues chaînes, on remarque la tendance inverse, dans la mesure où les composés aromatiques alkylés (ex : C15Bz) sont moins stables que les n-alcanes (ex : nC25). Les autres données expérimentales, concernant la famille des alcanes et des composés aromatiques, confirme cette tendance. Concernant la famille des naphtènes, on ne peut finalement pas conclure sur leur stabilité relative, étant donné le manque de données disponibles dans la littérature.

3.2 Effet cinétique d'une famille chimique

Nous avons vu précédemment que les huiles de réservoir conventionnelles sont composées principalement de 3 familles chimiques (alcanes, naphthènes et composés aromatiques). De plus, la stabilité thermique à haute pression des alcanes et des composés aromatiques a été largement étudiée expérimentalement via des études de composés purs. Or pour pouvoir finalement mieux comprendre l'évolution thermique des huiles, il est nécessaire de connaître les possibles effets cinétiques, inhibiteurs ou inducteurs, d'une famille chimique sur la décomposition thermique d'une autre (parfois appelé également « effet de mélange »).

L'effet inhibiteur des composés hydroaromatiques et aromatiques alkylés sur le craquage thermique des alcanes à haute pression a été mis en évidence par des études expérimentales de pyrolyse de mélanges binaires : décylbenzène/n-hexadécane (Burklé-Vitzthum *et al.* 2004), toluène/n-hexadécane (Bounaceur *et al.* 2002b), tétraline/n-hexadécane (Bounaceur *et al.* 2002b, Burklé-Vitzthum *et al.* 2005), ou encore toluène/n-octane (Lannuzel *et al.* 2010b). Cependant, l'effet respectif des composés hydroaromatiques et aromatiques semble être différent et est illustré dans la Figure 1.12, qui compare l'effet de la tétraline et du toluène sur le craquage thermique du n-hexadécane.

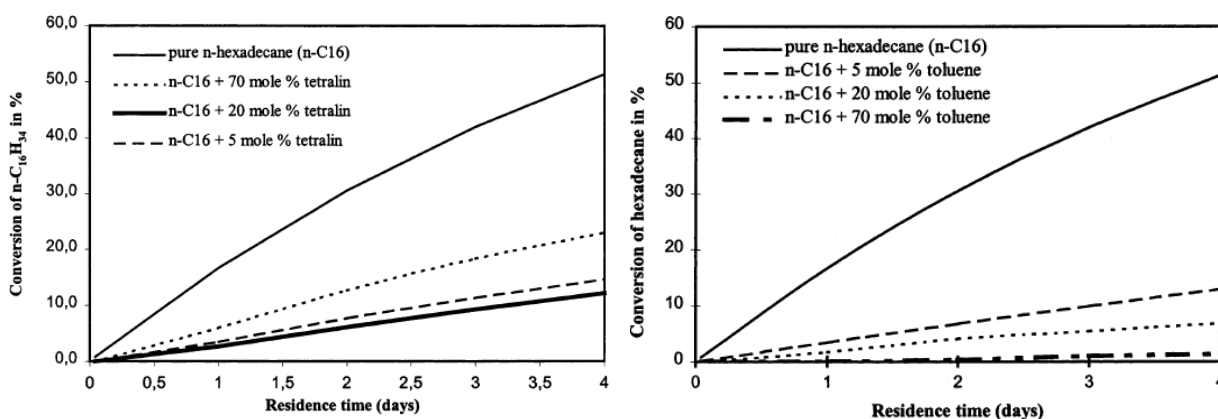


Figure 1.12 Influence de la teneur en tétraline (gauche) et en toluène sur le craquage thermique du nC16 à 350°C et 500 bar (Bounaceur *et al.* 2002a)

L'ajout de toluène, en quantité de plus en plus importante (jusque 70%), entraîne une inhibition de plus en plus importante de la pyrolyse du n-hexadécane. Dans le cas de la tétraline, on observe également une inhibition. Cependant, elle est la plus importante pour le mélange avec 20% de tétraline.

L'effet de la température sur l'effet inhibiteur des composés aromatiques a été également démontré : il est ainsi d'autant plus prononcé que la température est basse. Un exemple est donné avec le cas du mélange décylbenzène/n-hexadécane (Burklé-Vitzthum *et al.* 2004) dans la Figure 1.13. Le facteur d'inhibition (Inhibition Factor IF) est ici défini comme le rapport de la conversion du n-hexadécane pur sur la conversion du n-hexadécane en présence de décylbenzène (20%).

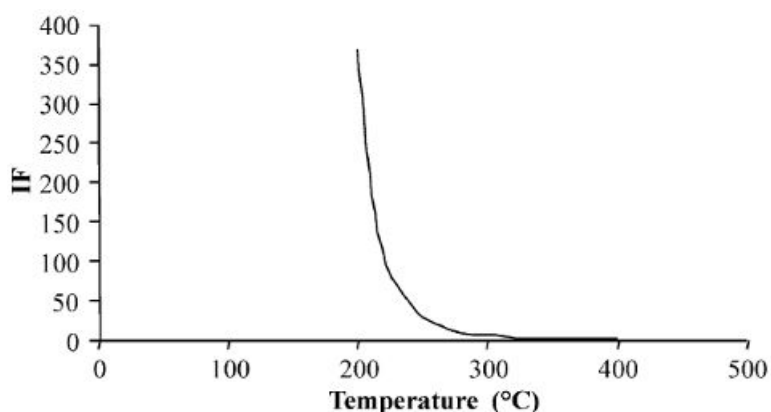


Figure 1.13 Influence de la température sur l'inhibition du craquage thermique du nC_{16} : cas du décylbenzène à 700 bar pour une teneur de 20% molaire et une conversion de 10 % de nC_{16} (Burklé-Vitzthum *et al.* 2004)

Ainsi, les composés aromatiques contribuent finalement à une stabilisation des hydrocarbures saturés acycliques en condition basse température (température de réservoir). Ceci montre bien la nécessité de connaître les effets cinétiques possibles entre familles chimiques pour mieux estimer leurs stabilité thermique dans les réservoirs.

Actuellement, une inconnue subsiste néanmoins : l'effet cinétique possible des composés saturés cycliques sur la décomposition thermique des autres familles chimiques, notamment sur les n-alcanes. Cette connaissance est d'autant plus nécessaire dans le cas des huiles HP/HT, dans la mesure où la teneur en naphtènes y est plus importante que dans les huiles « conventionnelles ».

Partie D : Démarche retenue et objectifs de l'étude

A l'échelle du laboratoire, il est impossible de reproduire les réactions de craquage thermique dans les conditions de réservoir, basse température (200°C) et très long temps de séjour (plusieurs millions d'années). Ainsi, l'estimation de la stabilité thermique d'un composé ou d'une huile suppose une étude à plus haute température (300-500°C) avec des temps de réactions accessibles (de quelques heures à quelques jours) et une extrapolation aux températures géologiques (200°C) à l'aide d'un modèle cinétique.

Les premiers modèles géochimiques représentant le craquage thermique des huiles à haute pression (Braun et Burnham 1992, Kuo et Michael 1994, Ungerer et al. 1988) consistaient à décomposer une huile en plusieurs classes chimiques indépendantes, comme par exemple les composés saturés C1-C6 ou encore les composés aromatiques. Pour chaque classe, les paramètres cinétiques globaux de décomposition thermique, énergie d'activation E et facteur de fréquence A , étaient déterminées via des études expérimentales à plus haute température (300-400°C) de composés purs en supposant une loi de vitesse globale d'ordre 1. Ces paramètres, que l'on supposait indépendant de la température, permettaient alors d'estimer la stabilité thermique des composés par extrapolation. Il était, ensuite, possible d'implémenter ces modèles géochimiques, composés d'un nombre réduit de réactions moléculaires stœchiométriques, dans un modèle de bassin géologique plus complexe, prenant en compte d'autres phénomènes ou encore l'histoire thermique du bassin pétrolier ou encore la génération des fluides pétroliers. Ces modèles ont finalement mené à une surestimation des vitesses de craquage thermique des huiles au sein des réservoirs HP/HT. Ces derniers ont ainsi estimé une dégradation totale des huiles au-delà de 200°C, ce qui a été remis en cause avec les différentes découvertes en huiles dans les réservoirs HP/HT comme on a pu le voir dans la partie A.

Dans la partie C, nous avons vu que les études expérimentales de pyrolyse à plus haute température (300-400°C) permettent d'estimer des stabilités thermiques relatives entre les différentes familles chimiques. Cependant, cet ordre de stabilité ne peut être directement transposé à la température de réservoir (200°C). Certains couples de données E et A peuvent effectivement mener à des inversions en extrapolant aux conditions de réservoir. Ce point est illustré dans la Figure 1.14 avec une comparaison à haute pression (100 bar) entre la stabilité thermique (constante de vitesse globale de décomposition k) du nC_{25} (Béhar et Vandenbroucke 1996) et celle du 9-méthylphénanthrène (Béhar *et al.* 1999), en supposant E et A indépendants de la température.

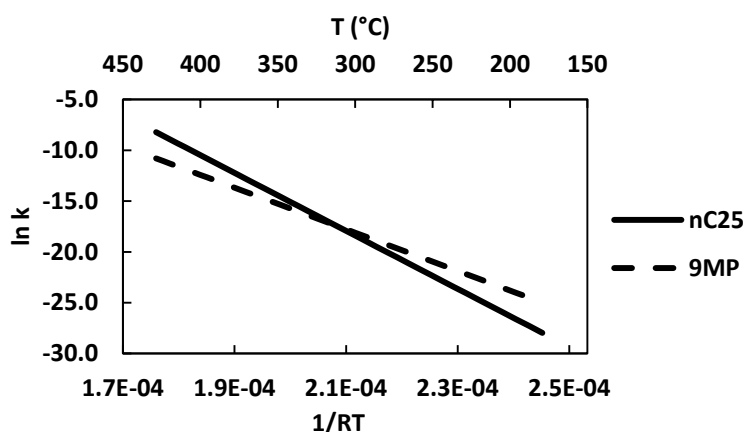


Figure 1.14 Diagrammes d'Arrhenius pour les composés n-C₂₅ (Béhar *et al.* 1996) et 9-méthylphénanthène (Béhar *et al.* 1999)

Cet exemple illustre également dans quelle mesure l'extrapolation directe des premiers modèles géochimiques s'avère finalement délicate et discutable, d'autant plus que de fortes hypothèses étaient impliquées : paramètres cinétiques globaux indépendants de la température, cinétique globale d'ordre 1 par rapport au réactif, absence d'effet cinétique entre les différentes familles chimiques.

Les modèles cinétiques décrivant le craquage thermique par des mécanismes radicalaires détaillés (eg. Dominé *et al.* 1990, Dominé et Enguehard 1992, Poutsma 2000, Dominé *et al.* 2002, Bounaceur *et al.* 2002a, Burklé-Vitzthum *et al.* 2003, Leininger *et al.* 2006, Fusetti *et al.* 2010) permettent d'éviter de poser de telles hypothèses. Les réactions de craquage sont effectivement décrites à l'aide de processus radicalaires élémentaires (rupture de liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène), dont les constantes cinétiques sont fondamentales (eg. Allara et Shaw 1980) et donc extrapolables par définition. Ainsi, l'extrapolation de tels modèles cinétiques est moins sujet à discussion, bien que ces modèles descriptifs et détaillés nécessitent toujours des données expérimentales pour pouvoir être validés. Ces derniers peuvent également mener rapidement à un nombre très élevé de processus pris en compte. Par conséquent, il est parfois nécessaire de réduire la taille d'un modèle (lumping eg. Dominé *et al.* 2002) pour pouvoir l'implémenter dans les modèles de bassin : cette thématique ne fait pas partie de nos travaux de thèse.

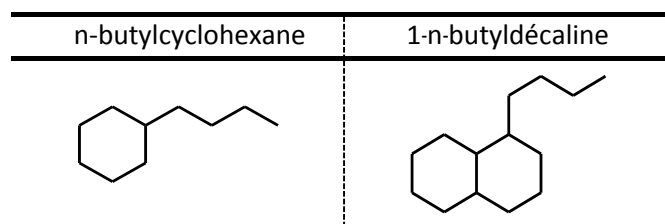
Actuellement, il existe dans la littérature de nombreux travaux de modélisation cinétique, avec une approche radicalaire, décrivant le craquage thermique à haute pression des alcanes et des composés aromatiques, ce qui n'est pas le cas pour les naphthènes. Concernant les alcanes, les travaux de Dominé *et al.* (2002), de Bounaceur *et al.* (2002a), de Burklé-Vitzthum *et al.* (2003) ou encore de Lannuzel *et al.* (2010a) ont contribué à la construction d'un modèle (Burklé-Vitzthum *et al.*

2011) décrivant le craquage thermique d'un mélange de 78 alcanes (n- et iso-) en C1-C32 (13200 réactions radicalaires). Concernant les composés aromatiques (hydroaromatiques inclus), différents composés ont été étudiés avec la même approche : tétraline (Bounaceur *et al.* 2000), dodécylbenzène (Behar *et al.* 2002), décylbenzène (Burklé-Vitzthum *et al.* 2003), toluène (Lannuzel *et al.* 2010a) et triméthylbenzène (Fusetti *et al.* 2010). Des modèles couplant différents mécanismes ont été également développés pour montrer l'effet inhibiteur des composés aromatiques et hydroaromatiques sur le craquage thermique des n-alcanes en conditions réservoirs. Ces derniers décrivent effectivement le craquage thermique à haute pression de différents mélanges binaires : tétraline/nC₁₆ (Bounaceur *et al.* 2002b), décylbenzène/nC₁₆ (Burklé-Vitzthum *et al.* 2004), ou encore toluène/nC₈ (Lannuzel *et al.* 2010b). Concernant les composés cycliques, les travaux de modélisation du craquage thermique à haute pression de composés purs sont plus récents et beaucoup moins nombreux : on peut néanmoins citer les travaux à basse pression (1 bar) sur le méthylcyclohexane de Bounaceur *et al.* (2013) et ceux de Akbar Ali *et al.* (2014) sur le n-butylcyclohexane, qui ont appliqué une approche *ab initio* pour déterminer les voies radicalaires prédominantes de décomposition thermique par rapport à l'ouverture possible du cycle.

Dans la partie B, nous avons indiqué que les huiles HP/HT présentent une teneur plus élevée en naphthènes, avec une prépondérance en composés mono et dicycliques, par rapport aux huiles conventionnelles. Ainsi, pour pouvoir mieux estimer leur stabilité, il est nécessaire de bien connaître la chimie des naphthènes : leur stabilité thermique relative par rapport aux autres familles chimiques ou encore les effets cinétiques possibles sur la décomposition thermique des autres familles chimiques, comme par exemple les alcanes. Etant donné leur structure (présence de cycle), les naphthènes semblent être des composés pivot, puisqu'ils peuvent *a priori* conduire à des alcanes C₁-C₅, à l'instar des composés aromatiques par rupture de la chaîne alkyle latérale ou également s'aromatiser. Nous allons donc appliquer une démarche de modélisation cinétique concernant le craquage thermique à haute pression (100 bar) des naphthènes en combinant une étude expérimentale de la pyrolyse à haute pression et le développement d'un mécanisme radicalaire détaillé pour rendre compte des résultats expérimentaux.

Les objectifs de nos travaux de recherche, visant à mieux comprendre la stabilité thermique des naphènes à haute pression (100 bar) sont :

(a) Etudier en conditions de laboratoire la pyrolyse de composés purs représentant les familles des naphènes à haute pression : le n-butylcyclohexane et le 1-n-butyl-décahydronaphtalène (appelé plus communément 1-n-butyl-décaline) ont été ainsi choisis



(b) Construire un modèle radicalaire de pyrolyse du n-butylcyclohexane validé à haute pression par les données expérimentales

(c) Etudier l'effet cinétique d'un naphène sur le craquage thermique d'un n-alcane et proposer un mécanisme radicalaire de pyrolyse du mélange binaire n-butylcyclohexane / n-octane

(d) Extrapoler les modèles cinétiques validés afin de mieux comprendre la stabilité thermique des naphènes en conditions de gisement HP/HT

Comme déjà mentionné, l'ensemble des résultats expérimentaux, présentés dans ce mémoire, sont le fruit d'expériences, menées au laboratoire FGO du centre CSTJF (Pau) de TOTAL E&P. Une partie significative de notre temps chez TOTAL E&P (période effective de 18 mois au total) a été consacrée au montage du laboratoire de pyrolyse d'hydrocarbures à haute pression (100 bar), qui n'était pas encore en place avant nos travaux. Nous avons choisi d'étudier ce phénomène dans réacteurs en tubes en or scellés, en régime isotherme et isobare. Ainsi, il a été nécessaire de mettre au point et de calibrer différents dispositifs, indispensables pour obtenir les données expérimentales : le remplissage et la soudure des tubes dans un environnement sans oxygène, la chauffe isotherme et isobare des réacteurs, l'ouverture des tubes et la récupération des produits ainsi que le protocole analytique, avec notamment la calibration des outils analytiques. Seules les données, correspondant à des bilans globaux massiques satisfaisant, ont été retenues et sont présentées dans ce mémoire.

Etude expérimentale de la pyrolyse du n-butylcyclohexane à haute pression (100 bar)

Les résultats présentés dans ce chapitre, ont fait l'objet d'un article publié (référence ci-dessous), dont le contenu a été inséré, sans changement, et est précédé d'un résumé étendu en français.

**Thermal cracking of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) – Part 1: Experimental study,
Rakotoalimanana, D. A.; Behar, F.; Bounaceur, R.; Burklé-Vitzthum, V.; Marquaire, P.-M.
Journal of Applied and Analytical Pyrolysis (Volume 117, January 2016, Pages 1–16)**

Partie A : Résumé étendu

Le n-butylcyclohexane a été choisi comme composé modèle monocyclique pour représenter la famille chimique des naphtènes. Nous présentons dans ce chapitre, les résultats de l'étude expérimentale de la pyrolyse isotherme du n-butylcyclohexane à haute pression.

Nous avons effectué nos expériences de pyrolyse dans des réacteurs fermés en tube en or à une pression de 100 bar, des températures entre 300 et 425°C et pour des temps de réaction compris entre 6h et 672h. Afin de garantir des conditions anoxiques, nous avons réalisé le remplissage (charge comprise entre 50 et 200 mg) et la soudure des tubes en or dans une boîte à gant inerte (N₂) dont la teneur en oxygène est contrôlée en dessous de 10 ppm. Après chaque expérience, nous avons veillé à récupérer de manière quantitative les produits de pyrolyse en établissant des bilans massiques systématiques. De plus, plusieurs tubes ont été chauffés simultanément pour vérifier la reproductibilité de nos résultats. Concernant les produits de pyrolyse, nous avons découpé l'analyse des produits légers (C₁-C₅) et des produits lourds (C₆+). Pour les produits légers, nous avons utilisé un système de récupération muni d'une ligne sous vide, qui est directement connectée à un micro GC (détecteur TCD) tandis que les produits lourds ont été dissous dans une solution de pentane, qui est ensuite injectée en GC-MS pour identification et en GC-FID pour quantification. Des détails complémentaires sur les méthodes expérimentales sont donnés en annexe A1.

Au cours de cette étude, nous avons obtenu de bons bilans massiques ($\geq 97\%$ pour la plupart) et des données expérimentales couvrant quasiment tout le domaine de conversion du n-butylcyclohexane. Nous avons pu observer de manière satisfaisante la dégradation thermique de ce composé à 400°C pour des temps de réaction raisonnables (≤ 216 h). Finalement, nous avons identifié et quantifié 24 produits de pyrolyse, parmi lesquels on distingue trois familles chimiques majeures, en ordre de prédominance: les n-alcanes (de C₁ à C₆), les naphtènes (cyclohexane, méthylcyclopentane, méthyl-, éthyl- et propylcyclohexane) et les composés aromatiques (benzène, toluène, éthyl- et propylbenzène). En quantités inférieures, nous avons pu également mettre en évidence la formation d'hydrocarbures insaturés cycliques et également de composés di- et triaromatiques (alkylnaphtalènes and -phénanthrènes). A une conversion quasi-totale du n-butylcyclohexane (425°C, 72h), le milieu réactionnel est composé de 68% de n-alcanes, 12% de naphtènes et 7% de composés aromatiques (en fraction molaire). Les 3 produits principaux de pyrolyse sont le propane, le cyclohexane et le toluène.

Nous proposons également des voies réactionnelles de formation des produits principaux de pyrolyse basées sur des réactions radicalaires. Ainsi, les n-alcanes C_1 - C_4 sont les produits de réaction de rupture de liaisons C-C de la chaîne alkyle latérale du n-butylcyclohexane, préférentiellement à proximité du cycle. Concernant les produits aromatiques, deux voies de formation sont proposées. La première voie, radicalaire, consiste en des ruptures successives de liaisons C-H en position β de l'insaturation tandis que la deuxième voie consiste en une déshydrogénation moléculaire d'un naphène. Le cas du méthylcyclopentane a été également traité : la voie réactionnelle implique une contraction de cycle à 6 atomes de carbone conduisant à un cycle à 5 atomes et la voie radicalaire est constituée d'une ouverture de cycle par β -scission suivie d'une addition intramoléculaire.

En faisant l'hypothèse d'une vitesse globale de décomposition thermique du n-butylcyclohexane d'ordre un par rapport au réactif, nous avons estimé les paramètres cinétiques globaux de décomposition à 300-400°C et 100 bar : l'énergie globale de décomposition E est de 69 kcal/mol et le facteur de fréquence de $6.7 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, valeurs compatibles avec les quelques données présentes de la littérature. Par comparaison avec les autres familles chimiques majeures à 400°C et 100 bar, le n-butylcyclohexane et le n-décane possèdent une stabilité thermique voisine. Pour un même nombre d'atomes de carbones, les naphènes et les n-alcanes sont plus stables que les alkylaromatiques.

Partie B : Experimental study of thermal cracking of n-butylcyclohexane at 100 bar

1. Introduction

Petroleum fluids contained in geologic reservoirs are generated by the thermal cracking of kerogen, which is the insoluble organic matter of source rocks, or by further thermal cracking of hydrocarbons initially produced during sediment burial over geological history. Tissot and Welte [1] showed that thermal evolution of oils during geological time (millions of years) is controlled by kinetics of thermal cracking reactions, which occur in reservoirs at high pressure (10-1000 bar) and low temperature (150-220°C). To simulate these thermal processes at the laboratory scale, pyrolysis experiments on oils, oil fractions or even model compounds are performed at high pressure (≥ 100 bar) but at higher temperatures (between 300°C and 500°C), to obtain acceptable durations of experiments (from a few hours to 1 month) e.g. [2–4]. Through multiple analyses of different crude oils, Tissot and Welte [1] also observed three main chemical classes in similar proportions (wt %): alkanes (either linear or branched), aromatic compounds and cycloalkanes, also known as naphthenes. Furthermore, over 50 wt % of naphthenes in oils are mono- or dicyclic compounds with a significant amount of 5 and 6-membered rings, eg methylcyclohexane and methylcyclopentane.

Over the last decades, a strategy of research based on the study of model compounds from each class was chosen and developed [5–7] over global approach, as petroleum oil constitutes a complex chemical system. Studies of long alkanes [8–14] showed that thermal cracking at high pressure and low temperature mainly leads to alkanes with lower and higher molecular weights, respectively, along with a small yield of aromatics, via C-C bond breaking and alkylation. The thermal cracking of alkylated aromatic compounds [15–17] mainly leads to saturated compounds via C-C bond breaking in the β -position of the aromatic ring and to methylated aromatic compounds, which then undergo polycondensation forming polyaromatic compounds along with methane. Concerning the thermal cracking of naphthenes at high pressure and low temperature, very few studies can be found in the literature, even though these products represent a significant fraction of oils and pivot compounds. Given their structure, they could lead to saturated compounds via ring opening and C-C bond breaking of the alkyl side chain, or to aromatic ones via aromatization. This information is actually very necessary to better understand the interconversions between different chemical classes and then predict the thermal evolution of oils e.g. composition during geological history.

Most of the published papers on the thermal decomposition of naphthenes concern the domain of low pressure (near 1 bar) and higher temperature (>600°C), which are the usual conditions in oil refining and fuel combustion with a notable interest in cyclohexane and methylcyclohexane. Table 2.1 gives a chronological set of studies in the literature on the pyrolysis of naphthenes at high temperature and low pressure.

Table 2.1 Data available on thermal cracking of naphthenes at high temperature and low pressure (≤ 2 bar)

Authors	Year	Compound(s)	T (°C)	P (bar)	Reactor
Levush <i>et al.</i> [18]	1969	Cyclohexane	900-1000	1.0	Tubular reactor
Billaud <i>et al.</i> [19]	1988	Cyclohexane	810	1.0	Plug flow reactor
Aribike and Susu [20]	1988	Cyclohexane	760-860	1.0	Pulse technique
Brown and King. [21]	1989	Alkylcyclohexanes, -cyclopentanes	890-950	10^{-7}	VLPP [22]
Guselnikov <i>et al.</i> [23]	1991	C4-C8 cycloalkanes	750-950	10^{-5} - 10^{-6}	VLPP
Pant and Kunzru [24]	1997	Methylcyclohexane	680-800	1.0	Tubular reactor
Zepierri <i>et al.</i> [25]	1997	Methylcyclohexane	780-930	1.0	Princeton turbulent Flow reactor
Liu <i>et al.</i> [26]	2004	Cyclohexane	650-850	1.0	Tubular quartz glass reactor
Braun-Unkoff <i>et al.</i> [27]	2004	Cyclohexane	900-1630	1.5-2.0	Reflected shock waves technique
Kiefer <i>et al.</i> [28]	2009	Cyclohexane	1000-1700	0.03-0.27	Shock tube
Peukert <i>et al.</i> [29]	2011	Cyclohexane	875-1110	1.8-2.2	Shock tube
Zhao <i>et al.</i> [30]	2011	Cyclohexane	600-700	1.0	Plug flow reactor
Wang <i>et al.</i> [31]	2012	Cyclohexane	675-1250	0.04	Plug flow reactor

According to the first experimental studies of cycloalkane pyrolysis, two main reactions were proposed during thermal cracking at high temperature: isomerization into alkenes (via cycle opening) and thermal decomposition of the resulting alkene(s). However, this description is too limited to correctly explain the distribution of pyrolysis products versus temperature and pressure, particularly in the case of alkylcyclohexanes (and alkylcyclopentanes).

Review of experimental studies of alkylcyclopentanes and alkylcyclohexanes are very useful since experimental studies were performed at low temperature i.e. around 400°C and/or high pressure i.e. from 10 to 350 bar. Fabuss *et al.* [32] correlated the decomposition rate (370-450°C, 27-41 bar) and molecular structure via a parameter depending on the length of the side chain or its structure (whether linear or branched). This parameter basically increases with the number of carbon atoms and applied to 28 cyclic species e.g. cyclohexane and propylcyclohexane: the decomposition rate increases with this parameter and implies a lower thermal stability. Kalra *et al.* [33] studied the thermal decomposition of cyclopentane in shock tubes (912-984°C, 76-110 bar) and confirmed the molecular model proposed by Tsang [34], which predicted 1-pentene, ethylene, propylene, hydrogen and other C₁-C₅ hydrocarbons as the major products. This study thus suggested a low influence of the

pressure on the thermal cracking of naphthenes at high temperature. Savage and Klein [35] dealt with the pyrolysis of tridecylcyclohexane in tubing bomb reactors (375-450°C, 1 bar), along with the study of ethyltetralin pyrolysis to model alkyl-naphthenic and alkylhydroaromatic moieties in petroleum. They showed that the cycle tended to be maintained. Two pairs of products were observed: on the one hand cyclohexane and 1-tridecene and on the other hand methylenecyclohexane and n-dodecane. Near, or under, supercritical conditions (450°C, >20 bar), Lai and Song [36] also observed no ring opening for a wide range of alkylcyclohexanes (carbon number of alkyl- chain varying from 1 to 10) according to the distribution of products, mainly composed of small alkanes and alkylcyclohexanes. Depending on the side chain length, two major pathways were distinguished: isomerization via cycle contraction for cyclohexane and methylcyclohexane and side alkyl chain breakings for the other naphthenes. Furthermore, the stability of the naphthene decreases with the side chain length. Ratz *et al.* [37] also compared (400°C, 1 bar) the pyrolysis of 9 alkylcyclohexanes from n-butyl (C₄) to n-octadecyl- (C₁₈) in stainless steel batch microreactors and provided a general mechanism based on structure-reactivity relations that emphasized the influence of the length of the alkyl chain. Widegreen and Bruno [38] proposed another protocol in their study of propylcyclohexane pyrolysis. This compound was pyrolysed in stainless steel ampule reactors (375-450°C, 350 bar) to obtain a product distribution mainly composed of cyclic species and global kinetic parameters ($A = 2.6 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, $E_a = 56.8 \text{ kcal/mol}$). In a fuel-oriented study, MacDonald *et al.* [39] analyzed the pyrolysis of methylcyclohexane (and also of n-dodecane and 2,2,4,4,6,8,8-heptamethylnonane) in High Pressure Shock Tubes (720-1250°C, 17-23 bar) to show a high yields of small alkenes e.g. ethylene. This study also showed that temperature has more influence than pressure on the distribution of products.

To sum up this rapid state of the art of the thermal cracking of naphthenes, few reports in the high pressure domain (>100 bar) using closed systems are available: quartz sealed tube, stainless steel ampule, or gold sealed tube reactor. Furthermore, the effect of alkyl chain length (from methyl- to tridecyl-) was investigated to propose chemical models based on structure-reactivity correlations: the longer the alkyl side chain is, the less thermally stable the naphthene seems to be in the experimental conditions considered. At high temperature ($\geq 600^\circ\text{C}$) and low pressure ($\leq 1 \text{ bar}$), ring opening seems to occur and leads to isomeric alkenes as primary products. At low temperature ($\leq 450^\circ\text{C}$) and low pressure ($\leq 1 \text{ bar}$), two pairs of products are noticeable in the case of pyrolysis of alkylcyclohexanes: 1-alkenes plus alkylcyclohexanes and n-alkanes plus alkenylcyclohexanes.

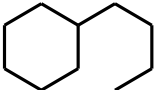
In this paper, the n-butylcyclohexane model compound was chosen to improve the understanding of thermal stability of a naphthene and also to observe the effect of the alkyl side chain under high pressure (100 bar) and low temperature (300-425°C) in gold sealed tube reactor. The issue of the tendency for ring opening at high pressure and low temperature will also be investigated here, as this has a high impact on the development of future kinetic modeling based on free-radical mechanisms. However, bulk kinetic parameters were determined in this study based on the reactant conversion. In the framework of thermal stability of oils, BCH will be also compared to other model compounds from the other chemical classes i.e. n-alkanes and aromatic compounds. As it is commonly done in the petroleum geochemistry, pyrolysis products were regrouped by chemical families to better understand interconversions between chemical classes. Some reaction pathways leading to the main pyrolysis products observed will also be proposed in this paper and will guide future kinetic modeling, which will be the subject of a next paper.

2. Material and Methods

BCH ($C_{10}H_{20}$) was chosen as the model compound and was provided by Alfa Aesar (ref L08845). The purity (99%) was certified and re-checked by gas chromatography (GC). Impurities were mostly BCH isomers. The properties of the n-butylcyclohexane are described in Table 2.2.

Table 2.2 Properties of n-butylcyclohexane ¹ Boiling point determined at 1 bar

² Density determined at 20°C and 1 bar

Compound	Formula	Structure	M (g/mol)	Boiling Point ¹ (°C)	Density ²
BCH	$C_{10}H_{20}$		140	180	0.792

2.1 Pyrolysis of n-butylcyclohexane

Based on a previous study of global saturated fraction decomposition [6], the temperature range (low temperature domain) was chosen to cover the widest range of BCH conversion. Subsequently, pyrolysis experiments at 100 bar (high pressure domain) were performed from 300°C to 425°C for 6 h to 672 h. The chosen conditions are exhaustively summed up in Table 2.3.

Table 2.3 Mass balances of pyrolysis of BCH in gold tubes (* Conversion determined by sum of products)

T °C	t h	Charge mg	Gas	BCH	C ₆ -C ₁₀	C ₁₀₊	DCM	Res	total	Conversion %
					mg/g					
300	672	139.9	0.7	989.3	10.0	0.0	0.0	0.0	1000*	1.1
350	216	189.6	4.5	967.7	25.7	1.5	0.6	0.0	1000*	3.2
375	24	202.1	8.2	954.7	33.6	2.3	1.2	0.0	1000*	4.5
375	72	100.1	25.5	904.6	50.1	6.2	1.5	0.0	1000*	9.5
375	120	100.5	35.5	920.0	90.9	7.1	1.8	0.0	1055	13.5
375	144	75.5	41.5	864.9	126.0	8.0	2.1	0.0	1043	17.8
375	216	75.4	59.9	819.4	154.1	10.0	2.5	0.0	1046	22.7
400	9	197.8	14.5	927.7	55.0	3.8	1.0	0.0	1002	7.4
400	24	152.1	55.9	780.6	133.5	9.0	2.2	0.0	981	21.9
400	48	98.4	116.4	646.0	249.7	12.3	2.5	0.0	1027	35.4
400	72	75.2	182.9	459.9	280.0	61.8	2.1	0.0	987	54.0
400	144	49.3	300.2	176.7	468.0	73.2	3.4	0.0	1022	82.3
400	168	108.2	327.9	92.6	397.0	84.6	3.5	5.2	911	90.7
400	216	47.2	376.1	56.1	407.0	61.8	5.7	7.1	914	94.4
425	6	150.4	90.4	566.0	234.6	100.5	1.5	7.0	966	43.4
425	9	98.5	135.7	455.4	289.8	138.8	2.4	5.7	1028	54.5
425	28	75.3	283.6	77.1	451.8	165.2	2.8	12.4	993	92.3
425	48	56.1	359.7	20.0	472.9	104.5	2.8	19.5	979	98.1
425	72	52.8	425.5	5.4	434.8	71.8	3.1	30.8	971	99.5

Pyrolysis was carried out in gold sealed tubes. Previous studies of high-pressure pyrolysis e.g. [2–4, 6, 17], showed gold to be the most convenient material for tubes because of its properties of chemical inertia, ductility and malleability. Before using, the gold tubes were preconditioned to eliminate any possible impurities due to gold processing. They were heated at 700°C for 1 hour, then boiled in hydrochloric acid (1 N) and finally successively washed with distilled water and acetone. Depending on the initial mass to be loaded for precise mass balances and to avoid possible rupture of gold tubes at welding points due to a high yield of gas during pyrolysis, two tube sizes were used: 10 mm diameter (60 mm length) and 16 mm diameter (90 mm length). The tubes were loaded with 50 mg to 200 mg of BCH. The exact amount was determined by weight difference between the mass immediately after filling and the mass of a one-side-welded empty gold tube. The tubes were filled and welded by an ultrasonic apparatus (Telsonic) under nitrogen (N₂) atmosphere in a glove box controlled by an oxygen (O₂) detector, whose upper limit was set to 10 ppm. Such a procedure avoids as far as possible any contamination by air, which would lead to an induced pyrolysis until complete depletion of O₂ and finally to the formation of unwanted oxygenated compounds.

Prior to each isothermal pyrolysis experiment, the oven was pre-heated to the chosen temperature. The gold tubes were placed in N₂-pressurized autoclaves at a constant pressure (100 bar). Temperature and pressure were set and kept constant: real-time values were measured and continuously recorded. Once the chosen temperature was reached and stabilized, i.e. 20-30 minutes after placing the autoclave in the oven, pyrolysis was initiated. At the end of the desired pyrolysis time, the hot autoclave was quenched in a water bath at room temperature and slowly depressurized to avoid possible rupture of the tubes. Once the gold tubes were removed, weighing was performed to control for leakage, if any. For each experiment, two tubes were treated, one for the analysis of gaseous products and the other for liquid ones.

2.2 Analysis of products

2.2.1 Gaseous products

To release the gas, gold tubes were pierced and placed in a vacuum line equipped with a primary vacuum pump connected to a sealed system. The total gas was quantified by a pressure gauge in a fixed volume and then directly injected into an analytical device. Thus, by measuring pressure, the total quantity of gas generated was determined. GC connected to the collection system carried out composition analyses, i.e. molecular identification and quantification. GC was equipped with a flame ionization detector (FID) for C₁-C₅ hydrocarbons (HC) and a thermal conductivity detector (TCD) for non-HC compounds (H₂ and N₂ in our study).

2.2.2 Liquid products

To minimize any loss by evaporation, special care in the procedure for the recovery of the liquid fraction was needed, especially during the piercing of the tubes to let the gaseous phase escape. Piercing was thus performed in a glass device using a steel needle, the whole being placed in a dry ice bath to keep the surrounding temperature below 15°C. Once the gas was released, i.e. after 1-2 min, and the tube cut up, two extractions (successively with pentane and dichloromethane) under reflux for 1 hour followed by a filtration step were done. Extraction volumes were weighed exactly at each step: firstly to determine the evaporation rate of the solvent and secondly to control for any unusual leakage during the procedure. Several aliquots were sampled during the recovery process to quantify and identify the products. The pieces of tube were immersed in pentane and the resulting solution was homogenized in a flask (5 min stirring). A first aliquot (7 ml) was used to identify C₆-C₁₀ products. A second aliquot (approximately 1 ml) was analyzed by GC after pentane

extraction, to control for conservation of the light fraction of the liquid products by comparing peak ratios. From the same extraction volume, a third, bigger, aliquot (approximately 20 ml, exactly weighed) was taken and distilled with Rotavapor (pressure of 350 mbar and a water bath of 44°C) to separate the C₁₀₊ compounds. The remaining fraction (containing C₁₀₊ products) was recovered with a minimum amount of dichloromethane, then evaporated in a small steel cap while heating at 40°C under an N₂ flux and finally weighed exactly. A GC injection was then done to determine the true amount of C₁₀₊ compounds. After the second extraction, dichloromethane was evaporated using the same evaporator. The remaining fraction underwent the same procedure as the third aliquot (evaporating while heating under N₂) and was finally weighed exactly. At the end of the procedure, the gold walls were checked for the presence of black residue. If any was revealed, the gold tubes were firstly heated at 50°C for 1 hour to evaporate the remaining solvent and secondly weighed to determine by difference the quantity of solvent. However, direct quantification by weighing might not be accurate as the gold tube lost some fine gold particles while being cut up, which induced uncertainties of weight measurement.

Two analytical devices were used to identify and quantify pyrolysis compounds. A HP 5973 mass spectrometer Mass Selective Detector (MSD) coupled to a GC was used to identify C₆-C₁₀ and C₁₀₊ compounds that are soluble in pentane. This was fitted with a CP-Sil 5CB (Agilent, J & W) column, whose specifications were: 100 m length, 0.53 mm internal diameter and 0.5 µm film thickness (100% dimethylsiloxane stationary phase). A HP 6890 series auto-sampler injected samples dissolved in nC₅ using split mode. Helium was used as the carrier gas, with a flow rate of 1.8 ml/min. The GC operated in a constant flow rate mode. The oven was programmed from 40°C to 300°C with a rate of 2°C/min and initial and final hold times of 6 and 60 min, respectively. In full scan mode, the MSD operated at an ionization energy of 70 eV, quad and source temperatures of 150°C and 230°C, an electron multiplier voltage of 1718 V and a mass range of 30-350. A HP 6890 GC FID was used to quantify C₆-C₁₀ compounds. It was fitted with the column described previously. The same HP 6890 series auto sampler was used to inject samples dissolved in nC₅ (1 µl of 10 µl syringe) but in split-less mode. The GC operated in ramped pressure mode: from 0.541 bar to 0.770 bar with a rate of 0.01 bar/min without any hold time. Helium was used as the carrier gas with an initial nominal flow of 3.8 ml/min. The temperature of the ionization flame was 300°C. The flame conditions were: air flow-rate of 400 ml/min, hydrogen flow-rate of 40 ml/min and helium as make-up gas with a flow-rate of 26.2 ml/min. Prior to any quantification, calibrations with reference compounds were performed, especially for the C₆-C₁₀ fraction.

2.3 Mass balances

Systematic mass balances (Table 2.3) were established to guarantee a quasi-full recovery of products, especially the volatile part of the C₆-C₁₀ fraction. Globally, mass balances were mainly (80% of experiments) were between 97% and 102%, which is totally satisfying. In our study, 6 fractions were considered: gas fraction (C₁-C₄ hydrocarbons and H₂), C₆-C₁₀ fraction (C₅-C₁₀ hydrocarbons soluble in nC₅), BCH fraction (remaining reactant), C₁₀₊ fraction (C₁₀₊ hydrocarbons soluble in nC₅ whose boiling point was greater than that of butylbenzene), DCM fraction (C₁₄₊ hydrocarbons not soluble in nC₅ but in dichloromethane, which are mostly polyaromatic hydrocarbon HAP precursors) and solid residue (black residue on gold tube walls). As pentane constitutes one of the extraction solvent, C₅ hydrocarbons were not recovered. However, some of them were recovered in the gas fraction and thus quantified but still do not represent all C₅ products. For low conversion ($\leq 10\%$), the conversion of BCH was determined by quantifying the pyrolysis products whereas at higher conversion, direct quantification of BCH was done. For each pyrolysis condition, 2 to 4 tubes were heated simultaneously and analyzed for a better consistency of the experimental results.

Some uncertainties remained in mass balances even though globally the results were quite good. Two conversion-related points need to be considered. At low conversion, the difference of the reactant quantity before and after pyrolysis is quite slight. At high conversion, a significant quantity of solid (deposit on tube walls) is produced. As mentioned above, the direct quantification of solid residue was not accurate. Therefore, a correction was made: the loss of gold particles was estimated to be 1-2 mg/g and this was subtracted from the first value for the solid residue. Furthermore, the C₆-C₁₀ fraction was globally determined by integrating the total GC area with a mean calibration coefficient: some peaks were not taken into account in comparison with the noise signal (baseline).

3. Results

3.1 Pyrolysis products

3.1.1 C₁-C₁₀ hydrocarbons quantified

Figure 2.1 shows different GC-FID results for the C₆-C₁₀ fraction obtained after different pyrolysis times at 400°C.

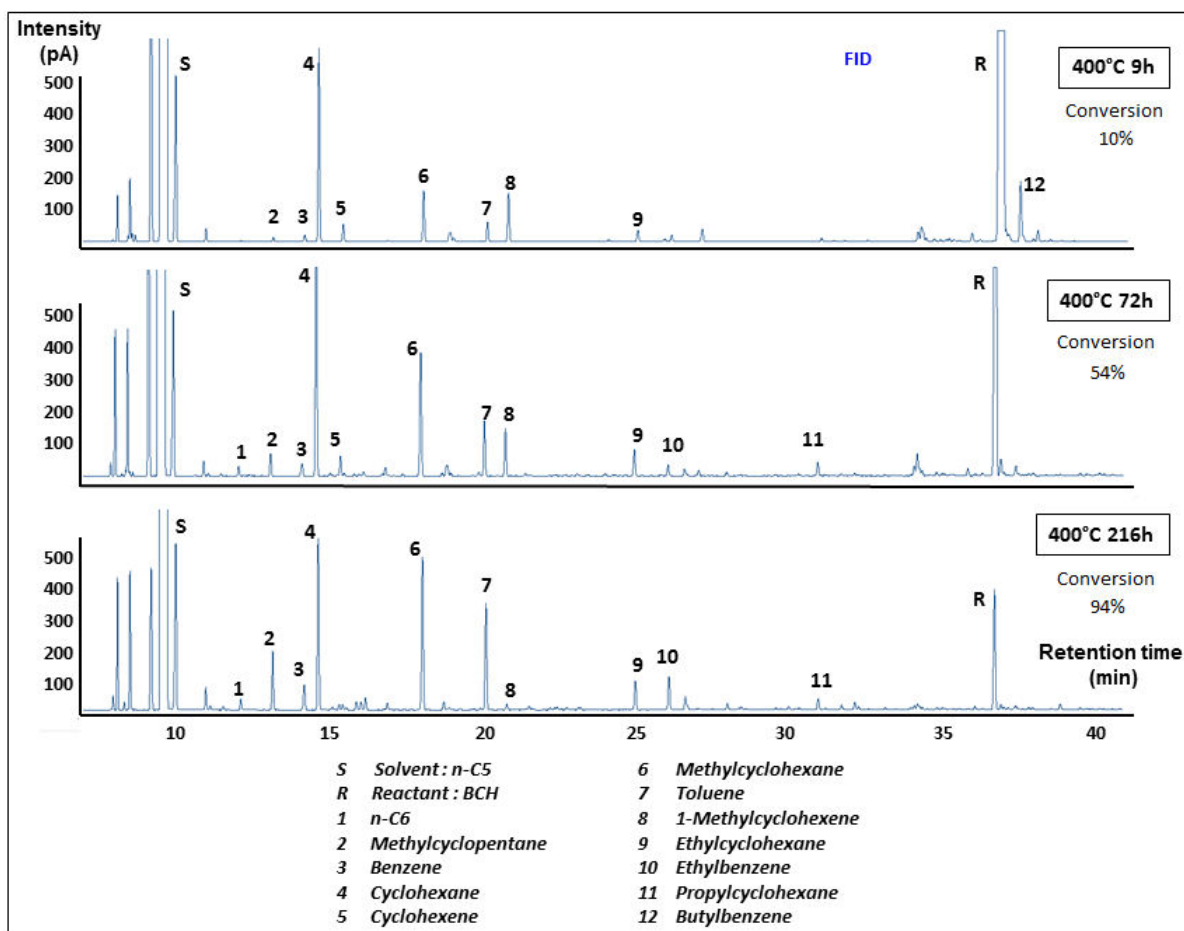
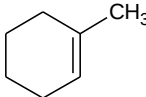
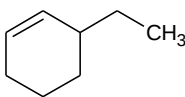
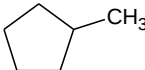
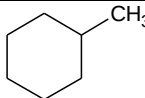
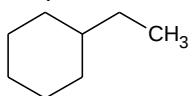
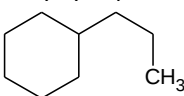
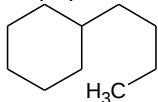
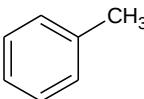
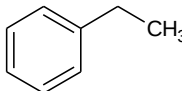
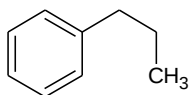
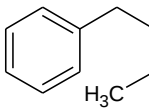


Figure 2.1 Chromatograms of the C₆-C₁₀ fraction (FID detector) at 400°C

First trends of products in this fraction could be observed. Cyclohexane and methylcyclohexane were the main products and their respective yield increased with conversion of the reactant. Furthermore, butylbenzene was produced at low conversion but quickly disappeared as the conversion increased. The main products quantified in this study are shown in Table 2.4 and sorted by chemical class. The gaseous phase was composed of alkanes (n-alkanes and isoalkanes), alkenes (small n-alkenes) along with hydrogen. The liquid phase was also composed of n-alkanes,

alkylcyclohexenes, cyclohexane, alkylcyclohexanes (with methylcyclopentane), benzene and alkylbenzenes.

Table 2.4 C₁-C₁₀ hydrocarbons quantified

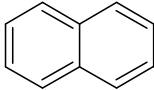
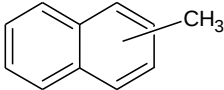
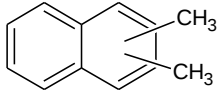
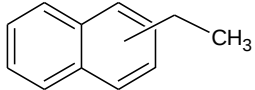
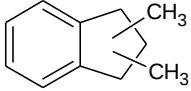
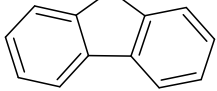
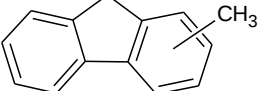
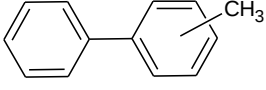
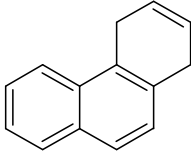
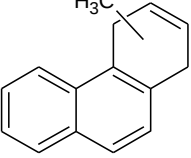
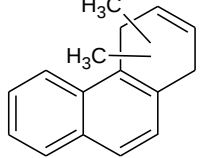
Alkanes				
Methane		Ethane	n-propane	n-butane
n-pentane		n-hexane	Isobutane	Isopentane
Unsaturated compounds				
C_2H_4	C_3H_6			
Ethylene	Propylene	Cyclohexene	1-Methylcyclohexene	3-Ethylcyclohexene
Naphthenes				
				
Cyclohexane		Methylcyclopentane	Methylcyclohexane	
				
Ethylcyclohexane		Propylcyclohexane	Butylcyclohexane	
Aromatics				
				
Benzene		Toluene	Ethylbenzene	
				
Propylbenzene		Butylbenzene		

Among the major pyrolysis products, no observed compound seems to suggest a ring opening during thermal cracking of the BCH in our experimental conditions. This is similar to the experimental results obtained on the n-propylcyclohexane at 350 bar reported by Widegreen et Bruno [38]. The comparative study of Lai and Song [36] showed for BCH a major result of n-alkenes, alkylcyclohexenes and alkenylcyclohexanes, at 20 bar and 450°C. In our case, alkenes were also observed and quantified but these corresponded to minor products. The alkylcycloalkenes observed should mostly be precursors to aromatic compounds, according to their structure.

3.1.2 C₁₀₊ hydrocarbons detected

The compounds listed in Table 2.5 were identified by GC-MS. The total ion chromatograph provided a good approximation of the abundance of the identified compounds. It was assessed that the corresponding areas represented at most 1 or 1.5% of the total surface of the identified peaks. From a mechanistic point of view it is not necessary to quantify such low amounts of compounds. Besides, the molecules described below correspond to the C₁₀₊ fraction in the mass balances. Possible isomers were also identified.

Table 2.5 C₁₀₊ hydrocarbons detected

			
Naphthalene	Methylnaphthalenes Isomers (1-2)	Dimethylnaphthalenes Isomers (1,3-1,4-1,5- 1,7-1,8-2,3-2,6-2,7)	Ethylnaphthalenes Isomers (1-2)
			
Dimethyl-2,3-dihydro-1H-indenes Isomers (1,2-1,3-1,6-4,6-4,7)		9H-fluorene	Methyl-9H-fluorenes Isomers (2-4-9)
			
Methylbiphenyles Isomers (2-3-4)	Phenanthrene	Methylphenanthrenes Isomers (2-4-9)	Dimethylphenanthrenes Isomers (3,6-2,5)

3.2 Conversion of *n*-butylcyclohexane

For low severity (conversion lower than 10%), the conversion of BCH was determined by quantifying the products by GC. The concentrations of BCH were similar before and after pyrolysis; the difference could be compared to experimental uncertainties. At higher severity, BCH conversion was calculated as an average between the GC calculation and direct quantification of the remaining BCH. The results of the conversion, shown in Figure 2.2, are given for three temperatures: 375°C, 400°C and 425°C.

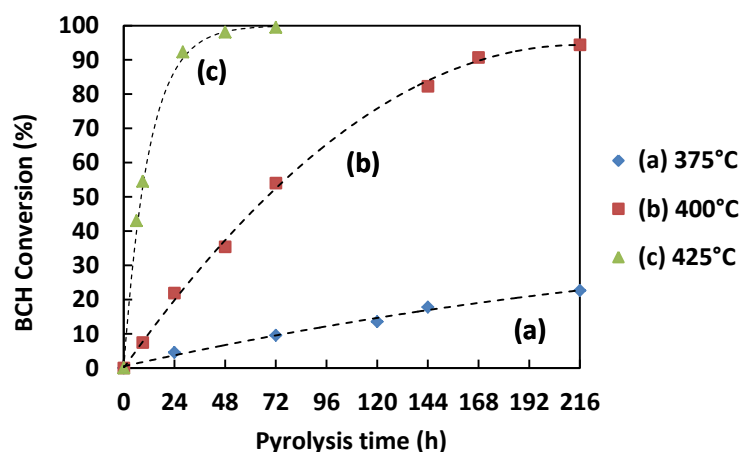


Figure 2.2 Conversion of BCH at 100 bar (dotted lines suggest trends)

In the pyrolysis conditions chosen, the conversion of BCH was between 3% and 99%. At 375°C, the conversion varies from 0 to about 20% and nearly exhibits a linear time dependence. 400°C turned out to be the most informative temperature, covering the widest range of conversion, i.e. 0–95% for a reaction time varying from 9 to 216 h.

3.3 Yields of pyrolysis products

All experimental molar yields of products are gathered in Table 2.6 and Table 2.7 (results are given in %). Unresolved compound 1 represents the difference between the sum of the quantified C₆-C₁₀ hydrocarbons described in Table 2.6 (and Table 2.7) and the C₆-C₁₀ mass fraction shown in Table 2.3. A mean molar mass of 117 g/mol was affected according to the different GC results. Unresolved compound 2 corresponds to the whole C₁₀₊ mass fraction of Table 2.3, whose molar mass was estimated to be 142 g/mol, methylnaphthalene being the most predominant species.

At low conversion (300°C and 672 h), the major products (yields expressed as molar fractions) were mostly: butylbenzene (0.42%), cyclohexane (0.39%), methane (0.12%) and propane (0.04%). This indicates that the aromatization of BCH into butylbenzene occurs at a very early stage of thermal cracking. Furthermore, another reaction pathway is indicated by the production of cyclohexane upon breaking of the butyl- chain of the reactant. At higher severity but still in the domain of low conversion (350°C and 216 h), a wider distribution of products (molar fractions) was observed

- Among the n-alkanes, propane (0.7%) was predominant, along with ethane (0.37%) and methane (0.27%).
- Among the naphthenes, cyclohexane (0.7%) remained predominant. However, other alkylcyclohexanes were generated, such as methylcyclohexane (0.4%) and ethylcyclohexane (0.1%).
- Butylbenzene (0.3%) was the predominant aromatic compound along with other alkylbenzenes: toluene (0.1%), benzene (0.04%) and ethylbenzene (0.04%).
- Alkenes, especially alkylcyclohexenes, were also observed: cyclohexene (0.1%) and 1-methylcyclohexene (0.4%), which are precursors of benzene and toluene, respectively. This indicates that the generation of alkylcyclohexenes is a first step towards the generation of alkylbenzenes. Cyclic compounds with two unsaturations were not detected.

Table 2.6 Evolution of molar fractions (%) of products at 100 bar (- non detected)

T (°C)	300	350	375				
t (h)	672	216	24	72	120	144	216
Conversion (%)	1.1	3.2	4.5	8.3	13.3	13.5	18.1
Gas Fraction							
H ₂	0.4	2.7	1.4	2.8	4.4	4.1	3.4
CH ₄	1.2	2.7	1.3	4.1	8.1	10.8	18.5
C ₂ H ₆	0.2	3.7	5.3	14.3	20.9	24.3	34.4
C ₂ H ₄	-	0.0	0.1	-	-	0.1	0.1
C ₃ H ₈	0.4	7.0	16.5	46.4	60.1	67.5	89.4
C ₃ H ₆	-	0.2	0.9	0.8	0.6	0.7	0.8
i-C ₄ H ₁₀	0.1	0.9	-	0.1	0.1	0.8	2.8
n-C ₄ H ₁₀	-	1.1	3.4	13.1	18.0	20.2	26.8
i-C ₅ H ₁₂	-	-	-	0.1	0.1	0.2	0.4
n-C ₅ H ₁₂	-	-	-	0.3	0.4	0.5	0.7
C₆-C₁₀ Fraction							
n-C ₆ H ₁₄	-	-	-	0.2	0.1	0.7	0.1
Cyclohexene	-	1.2	-	2.5	-	-	-
1-Methylcyclohexene	-	3.6	0.4	8.2	-	-	-
3-Ethylcyclohexene	-	-	-	0.0	-	-	-
Methylcyclopentane	-	-	-	0.6	1.2	1.0	1.4
Cyclohexane	3.9	6.8	6.2	17.8	25.6	26.4	29.8
Methylcyclohexane	-	4.1	6.7	12.3	13.6	25.7	38.9
Ethylcyclohexane	-	0.7	1.5	2.4	2.1	5.8	9.6
Propylcyclohexane	-	-	0.3	0.5	0.9	0.9	1.7
Benzene	-	0.4	0.3	0.8	1.0	1.4	0.9
Toluene	-	1.3	1.5	3.1	5.6	5.6	7.4
Ethylbenzene	-	0.4	0.5	1.1	0.9	2.9	5.5
Propylbenzene	-	-	-	-	0.1	0.2	-
Butylbenzene	4.2	3.1	13.3	11.0	5.9	17.5	52.3
Unresolved1	4.3	12.1	9.9	16.8	50.6	55.3	17.2
C₁₀+ Fraction							
Unresolved2	0	1.4	2.2	5.6	6.3	6.9	8.3

Table 2.7 Evolution of molar fractions (%) of products at 100 bar (- non detected)

T (°C)	400							425				
t (h)	9	24	48	72	144	168	216	6	9	28	48	72
Conversion (%)	7.43	21.9	35.4	54.0	82.3	90.7	94.4	46.8	54.5	92.3	98.0	99.5
Gas Fraction												
H ₂	4.3	13.7	8.7	3.6	4.1	5.2	5.6	20.8	18.3	7.5	5.6	6.7
CH ₄	5.8	16.3	40.6	64.1	96.6	115.5	137.7	30.9	48.8	106.8	153.9	210.6
C ₂ H ₆	11.3	32.3	63.8	90.8	124.1	141.3	159.3	59.0	72.0	129.7	153.7	177.7
C ₂ H ₄	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.4	0.3	0.1	-	0.1
C ₃ H ₈	24.6	84.6	134.6	175.2	215.3	236.1	245.9	109.0	136.3	202.6	216.7	215.5
C ₃ H ₆	0.8	1.3	1.1	0.9	0.6	0.7	0.6	2.6	1.8	1.1	0.7	0.7
i-C ₄ H ₁₀	0.0	0.3	1.0	3.3	7.1	8.8	11.8	0.9	9.0	13.0	14.6	16.0
n-C ₄ H ₁₀	6.4	26.8	47.0	70.6	84.0	94.6	92.6	35.3	46.6	73.4	80.2	68.9
i-C ₅ H ₁₂	0.0	2.0	0.9	3.0	4.9	6.1	6.7	0.7	3.4	5.3	7.8	6.5
n-C ₅ H ₁₂	0.1	1.0	2.2	4.8	5.3	6.3	6.4	1.2	2.4	5.4	6.7	5.0
C₆-C₁₀ Fraction												
n-C ₆ H ₁₄	0.0	0.1	0.9	3.3	3.3	5.1	3.8	3.5	3.7	5.3	3.9	2.8
Cyclohexene	1.9	0.1	4.4	7.6	5.0	2.9	2.0	16.4	12.9	4.3	2.3	1.7
1-Methylcyclohexene	5.1	0.7	10.1	15.0	7.2	2.4	1.8	23.2	22.0	3.7	1.7	1.1
3-Ethylcyclohexene	-	-	0.4	2.4	2.4	0.8	5.5	2.1	2.7	7.0	6.7	7.9
Methylcyclopentane	0.4	1.7	4.2	8.1	16.7	25.2	24.2	7.7	8.9	28.9	32.9	34.9
Cyclohexane	21.7	29.7	71.7	92.7	105.2	85.3	67.8	64.6	67.9	79.2	62.8	51.2
Methylcyclohexane	6.4	32.9	45.5	43.3	68.5	69.4	55.2	34.9	38.4	56.9	43.6	33.2
Ethylcyclohexane	1.3	7.5	9.3	8.9	12.8	12.6	9.4	7.5	8.3	10.4	6.8	4.2
Propylcyclohexane	0.3	1.4	2.1	4.1	4.0	5.0	1.9	4.4	4.1	4.0	2.0	1.2
Benzene	0.9	1.2	3.5	7.0	10.9	13.3	12.6	6.6	8.4	18.3	19.7	22.1
Toluene	2.7	8.0	16.7	20.0	44.7	31.1	39.4	10.3	15.9	41.6	43.8	45.6
Ethylbenzene	0.8	5.1	9.2	3.8	23.9	6.9	9.3	1.2	2.3	6.6	7.2	7.6
Propylbenzene	0.0	0.0	0.4	0.6	1.5	1.5	1.6	0.4	0.5	1.7	1.5	1.3
Butylbenzene	12.0	40.8	25.6	2.5	6.0	1.8	1.2	0.9	1.2	1.2	0.8	0.6
Unresolved1	16.4	18.1	37.6	37.7	23.4	30.9	39.8	61.7	72.4	60.7	64.4	38.9
C₁₀+ Fraction												
Unresolved2	3.5	7.6	8.4	38.1	35.1	41.8	28.2	72.6	89.8	81.9	45.1	28.0

The yields (expressed as molar fractions) of major pyrolysis products among the C₁-C₁₀ hydrocarbons at 100 bar and 400°C are given in Figure 2.3. The products are mostly sorted by chemical families such as n-alkanes (propane, ethane, methane, and butane), naphthenes (mainly cyclohexane and methylcyclohexane) and aromatics (mainly butylbenzene and toluene) and by carbon number. The yields (in molar fractions) of minor products (molar fraction ≤1.5%) are given in Figure 2.4. The distribution of products is composed of isoalkanes (isoC₄ and isoC₅), n-alkanes (C₅), and alkylcycloalkenes along with hydrogen, naphthenes and aromatics. The trend of H₂ production is similar to that of butylbenzene: both curves show a maximum around 24 h. This is consistent as H₂ is a product of aromatization pathways.

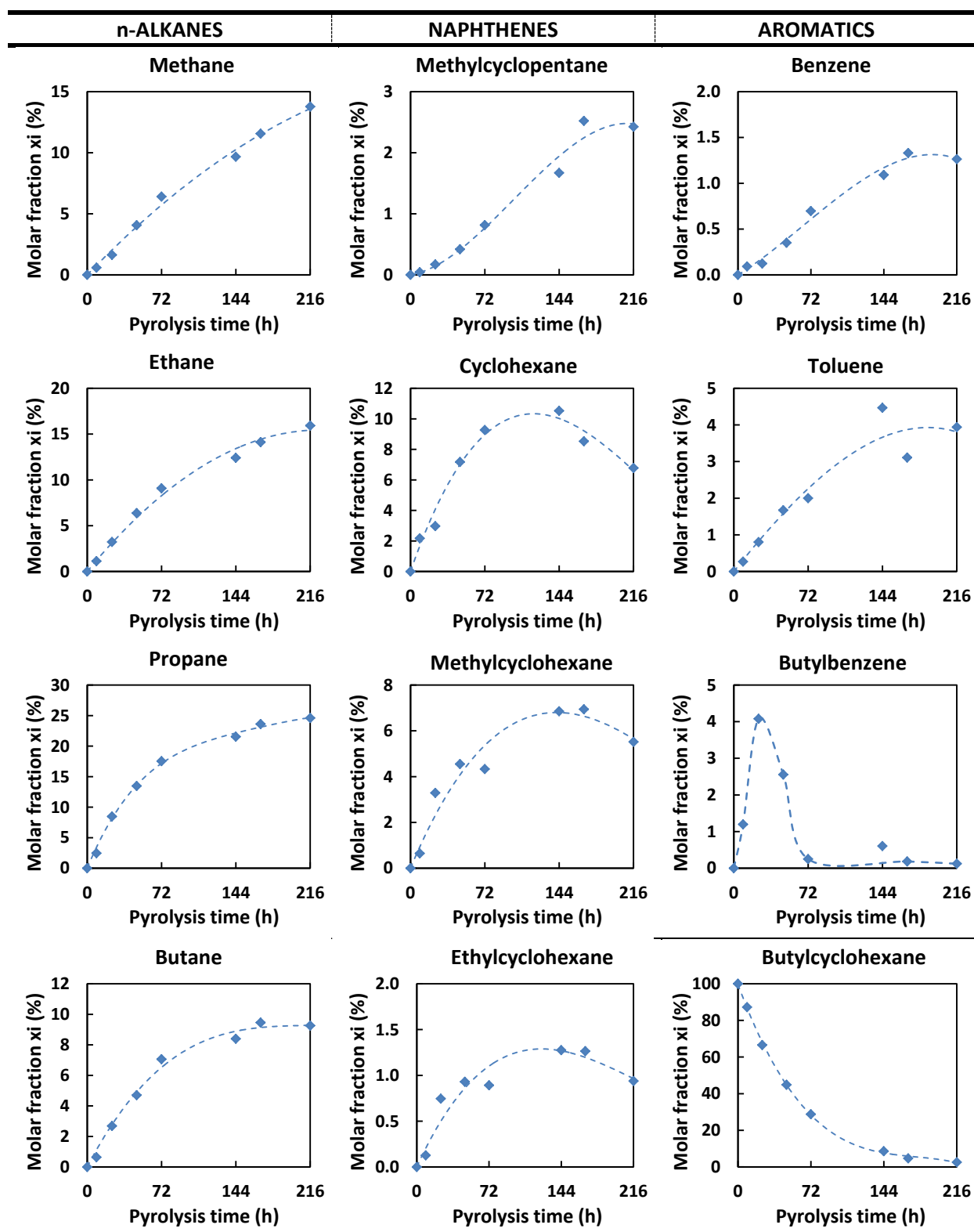


Figure 2.3 Evolution of main products at 100 bar and 400°C (dotted lines suggest trends)

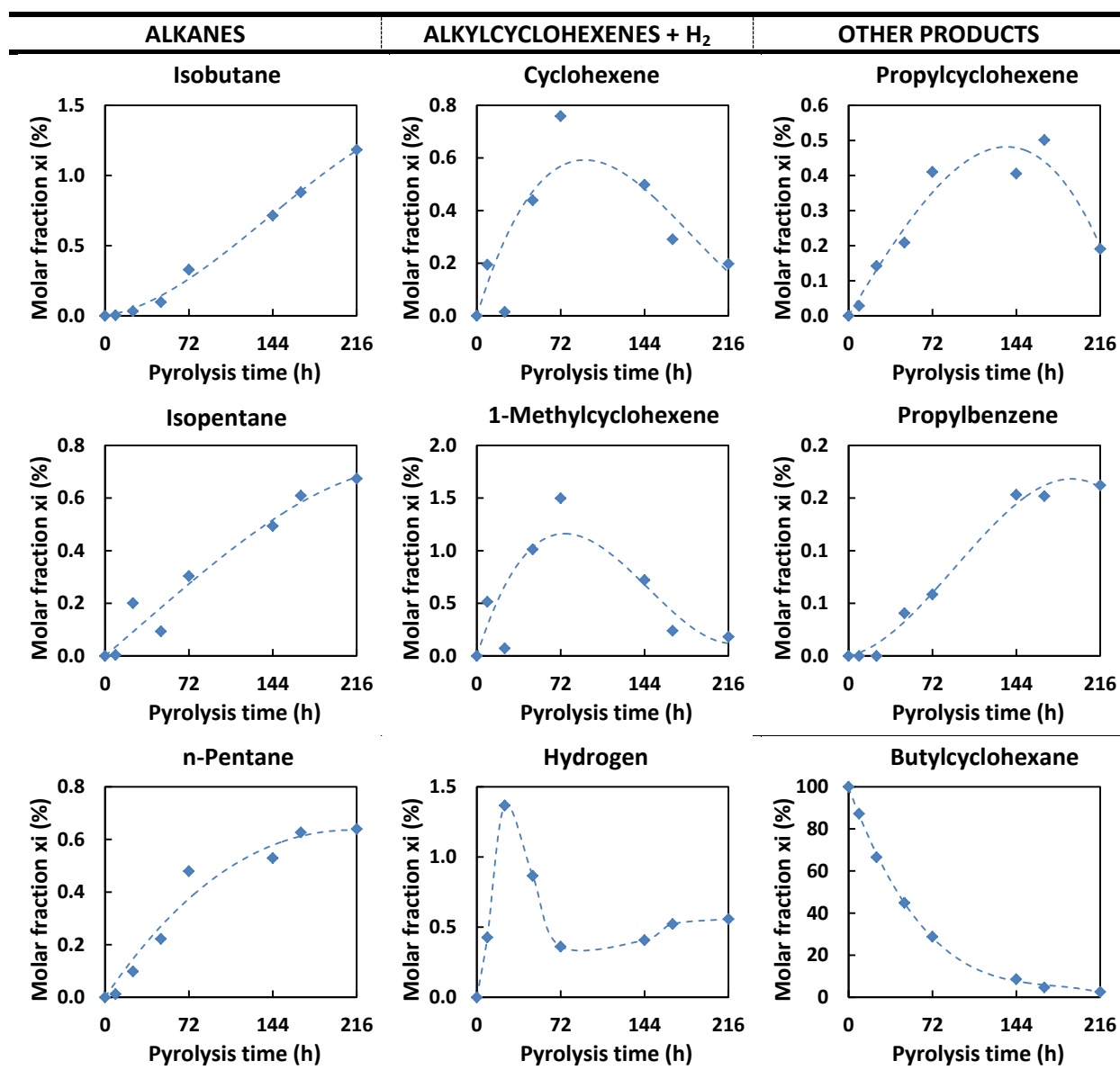


Figure 2.4 Evolution of minor products at 100 bar and 400°C (dotted lines suggest trends)

4. Discussion

4.1 Trends of products in the C_1 - C_{10} fraction organized by chemical family

Here the evolution of the different chemical families among C_1 - C_{10} hydrocarbons is compared: alkanes (C_1 to nC_6 , $isoC_4$ and $isoC_5$), naphthenes (cyclohexane, methylcyclohexane, ethylcyclohexane, propylcyclohexane and methylcyclopentane), aromatic compounds (benzene, toluene, ethylbenzene, propylbenzene and butylbenzene) and alkenes (ethylene, propylene, cyclohexene, 1-methylcyclohexene, 3-ethylcyclohexene). The evolution of global yields (as a molar fraction) is shown in Figure 2.5.

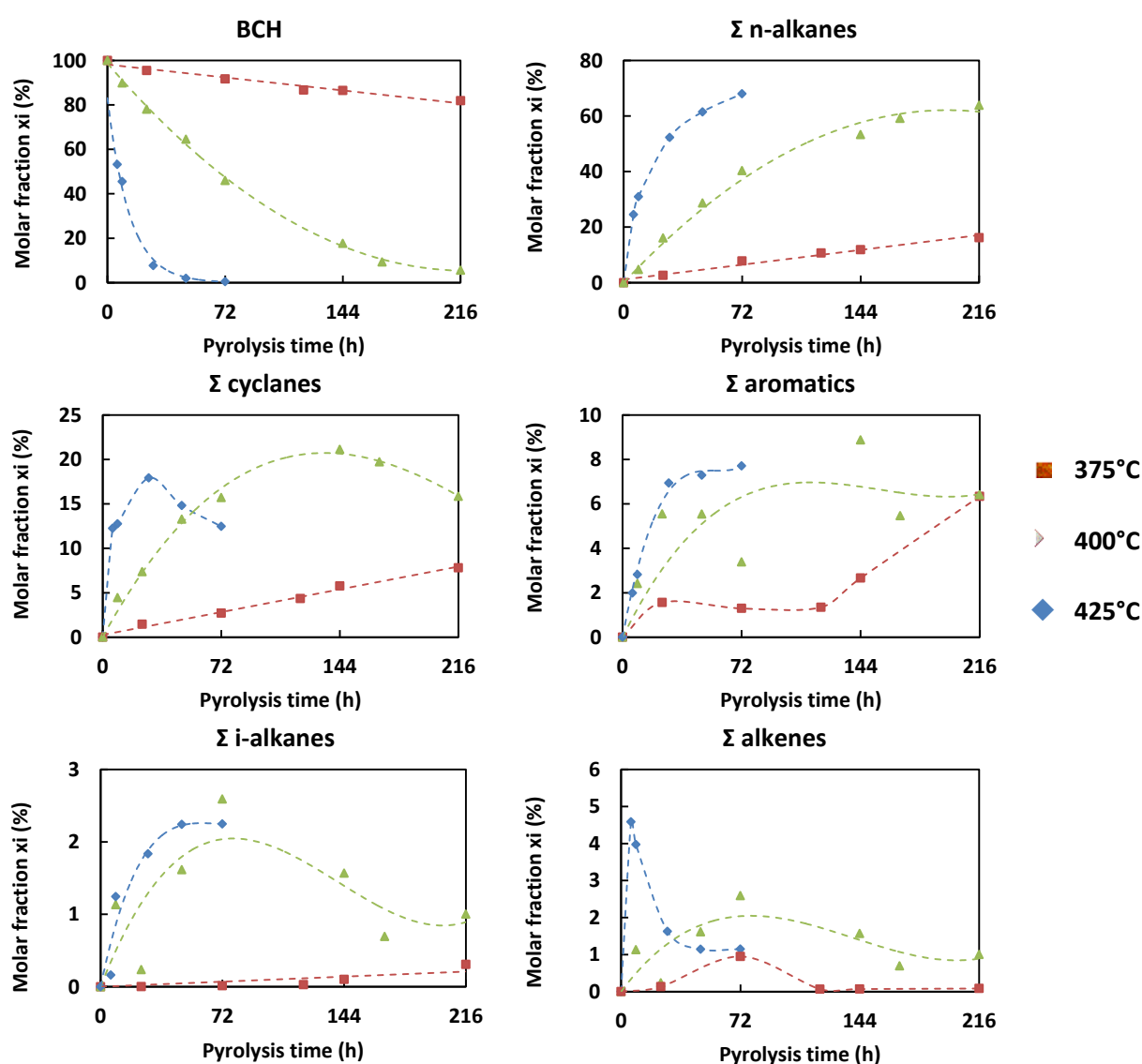


Figure 2.5 Evolution of chemical families vs temperature at 100 bar (dotted lines suggest trends)

At higher temperatures, the predominance of 3 chemical classes was observed: n-alkanes >> naphthenes > aromatics. For instance at 425°C and 72 h (quasi-total conversion of BCH), the following distribution of products was observed: 68% n-alkanes, 12% naphthenes and 7% aromatics (in molar fractions). In the following section, the results of Figure 2.3, Figure 2.4 and Figure 2.5 are discussed. Some assumptions about the reaction pathways will be briefly given here but are discussed in depth in another subsection (4.2).

4.1.1 Alkanes

At every temperature studied, the yield of n-alkanes increased with the pyrolysis time. This is consistent with the rise in the Gas Oil Ratio usually observed in oils during thermal degradation. Among the major n-alkanes produced (C_1 to C_4), C_3 was the most predominant. For example, at 400°C and 216 h, the products were composed of 25% C_3 vs 14% C_1 , 16% C_2 and 9% C_4 (the amount of n-alkanes represented about 60% of the total in these conditions). C_3 and C_4 should be produced by the different breakages of the BCH alkyl- chain. The yield of C_4 started to decrease after 48 h at 425°C as the severity increased (Table 2.7) whereas C_3 seemed to reach a plateau at the same temperature and the yields of C_1 and C_2 continued to increase. At the quasi-total conversion of the reactant, C_1 became the second major product after C_3 , as it could derive from multiple sources: thermal degradation of n-alkanes, alkylcyclohexanes and aromatic compounds such as alkylbenzenes or even di- and tri-aromatics of the C_{10+} fraction. For the three temperatures, two n-alkanes (C_5 and C_6), whose length is greater than the alkyl- chain of the reactant, were observed. These might come from the addition of a small radical onto C_2H_4 and C_3H_6 . However, their respective yields remained low (both below 1%). Likewise, isoalkanes, which were produced by the addition of a small radical onto small alkenes, were observed. Their respective yields also remained low (3%) at all temperatures studied.

4.1.2 Naphthenes

Almost all naphthenes produced i.e. cyclohexane, methyl-, ethyl-, propylcyclohexane might be complementary products to n-alkanes, coming from the breaking of the alkyl- chain. Savage *et al.* [35] showed 4 main classes of products in a study of tridecylcyclohexane (400-450°C): linear alkenes, alkylcyclohexanes, n-alkanes and alkylcyclohexenes instead of the n-alkane /alkylcycloalkane pair observed here. Ethylene and propylene but no other long linear or branched alkenes were detected. Methylcyclopentane was also a major cyclic product. This is consistent with the predominance of methylcyclopentane (and methylcyclohexane) often observed in oil reservoirs [1]. At 425°C it

represented more than half of the cyclohexane molar fraction (425°C, 72 h, 3.5% vs 5.1% c.f. Table 2.7). This seems to indicate that in our conditions cyclohexane is thermally converted into a naphthenic isomer via cycle contraction instead of an alkene. Effectively, its molar fraction decreased after 24 h at 425°C, whereas the molar fraction of methylcyclopentane increased. Thus, this reaction gives a partial clue as to the relative thermal stability of the naphthene class in oil. The most abundant cyclic compounds were cyclohexane and methylcyclohexane, which seem to be the most thermally stable naphthenes. The observed order of predominance methylcyclohexane > ethylcyclohexane > propylcyclohexane (for example, at 425°C and 48 h, molar fractions were respectively 4%, 0.7% and 0.2%) seems to imply that alkylcyclohexanes lead to cyclohexane and methylcyclohexane production during thermal cracking.

4.1.3 Aromatics

The aromatic compounds generated i.e. benzene, toluene, ethylbenzene, propylbenzene and butylbenzene could be related to the aforementioned naphthenes as an aromatic compound might come from the aromatization of a naphthene. Like naphthenes, the same order of predominance toluene > ethylbenzene > propylbenzene was observed for the three temperatures (at 425°C and 28 h, the molar fractions were respectively 4%, 0.7% and 0.2%). In addition, butylbenzene was observed as a major pyrolysis product at low temperatures (300°C and 350°C). The diagrams of Figure 2.6 show the distribution of aromatics among alkylbenzenes at 400°C and 425°C. The decrease of butylbenzene can be related to the increase of benzene, toluene and ethylbenzene at 400°C (conversion from 10 to 90%) whereas at 425°C (conversion from 45 to 100%) the proportions described in Figure 2.6 do not seem to be affected. At 425°C the domain of high conversion was quickly reached and the aromatic compounds produced (benzene, toluene) are quite stable at this temperature and remain unaffected. Thus, among alkylbenzenes, like the case of naphthenes, methyl derivatives are the most predominant.

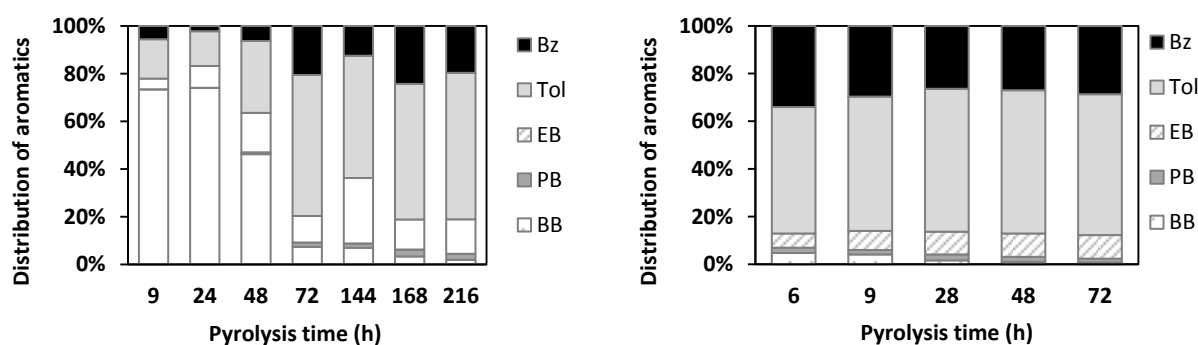


Figure 2.6 Evolution of the composition of the aromatic phase at 100 bar at 400°C (left) and 425°C (right)

These aromatic compounds should also be related to the structures observed in the C₁₀₊ products, which were composed of di- and tri-aromatics and alkyl- derivatives such as methyl- and ethylnaphthalenes. The production of C₁₀₊ could also be a reason for the quick thermal degradation of butylbenzene.

4.1.4 Unsaturated hydrocarbons

Two types of alkenes are included here: alkylcyclohexenes and small molecules such as propylene and ethylene. The contribution of C₂H₄ and C₃H₄ to the “alkenes” can be neglected (Table 2.6 and Table 2.7). The decrease of alkylcycloalkenes at high severities, which occurred after 72 h at either 375°C or 400°C and after 6 h at 425°C, is consistent with the corresponding yield of aromatics and confirms that they are precursors to alkylbenzenes.

4.2 Reaction pathways

In this subsection some proposed reaction pathways based on free-radical reactions are described to explain the formation of the main pyrolysis products observed such as propane, cyclohexane, butylbenzene and methylcyclopentane. Propane corresponds to the main n-alkane produced during pyrolysis and should mainly come from C-C bond breaking at the BCH alkyl side chain. Cyclohexane is the main naphthene upon pyrolysis and is also a product of the aforementioned reaction. The reaction pathway leading to the formation of methylcyclohexane (another major product) is similar. Butylbenzene is an aromatic compound formed at low conversion and quickly consumed at higher conversion. Concerning methylcyclopentane, a transition from a 6-membered ring to a 5-membered one is necessary and needs to be detailed.

4.2.1 C-C bond breaking of the alkyl side chain

These reaction pathways can explain the formation of n-alkanes and naphthenes among the C₆-C₁₀ fraction of the pyrolysis products. Figure 2.7 describes the mechanism leading to propane and cyclohexane, respectively. By H-transfer, BCH generates 8 isomeric radicals, which initiate thermal cracking. Both propane and cyclohexane result from C-C bond β-scission of a butylcyclohexyl radical. Along with cyclohexane, butene was produced, but it was not experimentally detected in the gas phase of the pyrolysis products. It can be assumed that it is quickly consumed by secondary reactions such as: addition reactions with small radicals to form isoalkanes, C-C breaking to form small n-alkanes (and alkenes) or Diels-Alder reactions to aromatic compounds. The pathway leading to

propane also generates methylenecyclohexane, which was not detected in our study. However, this is an isomer of 1-methylcyclohexene, which was quantified in satisfying amounts.

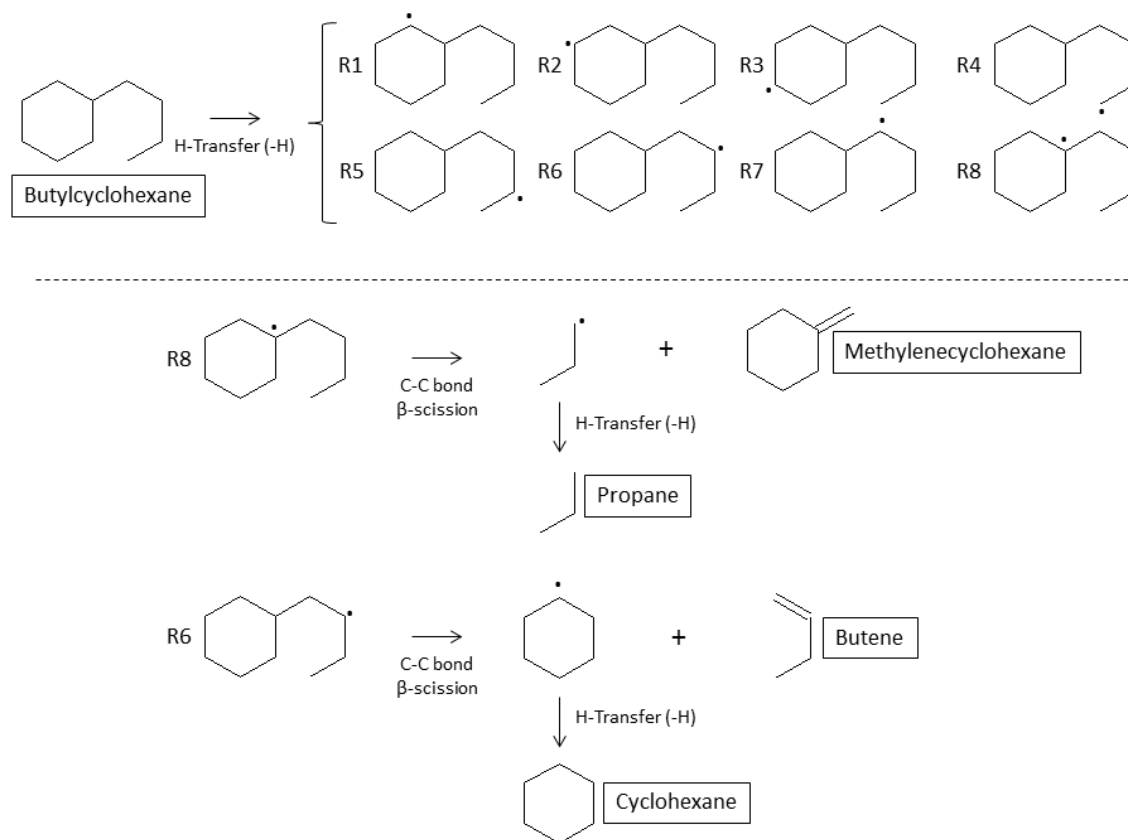


Figure 2.7 C-C breaking pathways leading to propane and cyclohexane

4.2.2 Aromatization

Figure 2.8 shows the mechanism of n-butylbenzene formation by the aromatization of the BCH reactant. The only butylcyclohexyl radical represented in the reaction scheme corresponds to a tertiary radical, which is the most stable one among the isomers. C-H bond decomposition occurred in the β -position from unsaturation (the resulting radical is stabilized by resonance with the unsaturation) and ultimately leads to butylbenzene. Intermediary compounds such as 1-butylcyclohexadiene were not detected in our study either because of analytical issues (differentiation between cyclohexadiene and benzene is impossible with GC-FID) or because of low stability (quick conversion into an aromatic compound). By analogy with the formation of benzene from 1,4-cyclohexadiene studied by Benson and Shaw [40], butylbenzene could be formed from 1-butylcyclohexadiene by a molecular reaction. Further kinetic modeling will help to answer the question of whether it is a fully free-radical mechanism or a molecular reaction (or a mixture of both).

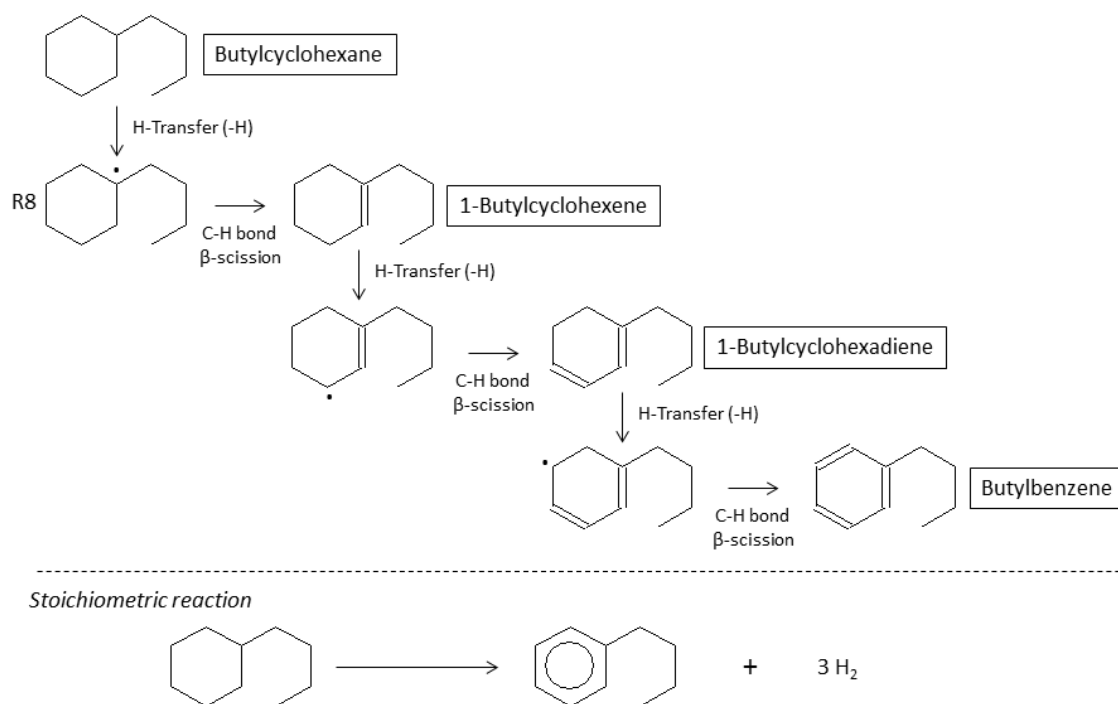


Figure 2.8 Main aromatization pathways

4.2.3 Cycle contraction

The formation of methylcyclopentane could result from one of two parallel reaction pathways that are depicted in Figure 2.9. Both start with the formation of a cyclohexyl radical, by H-transfer.

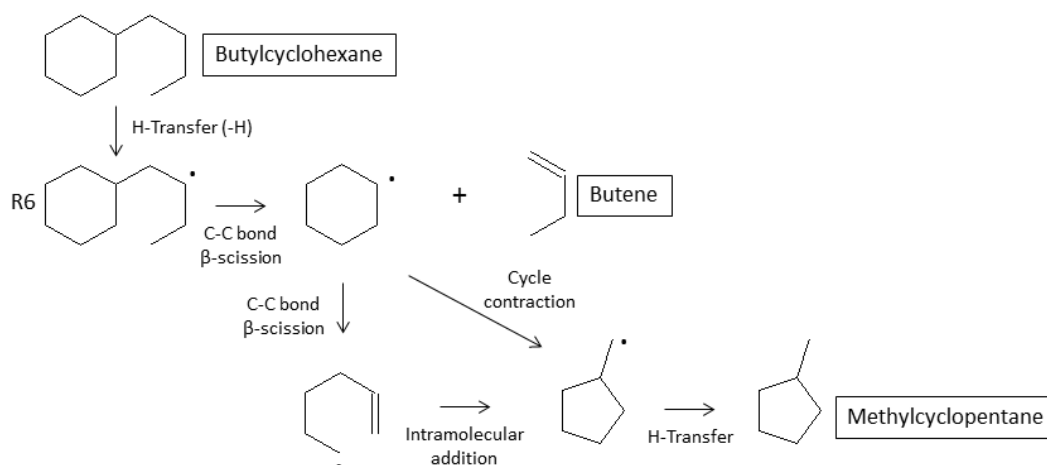


Figure 2.9 Possible pathways leading to methylcyclopentane

Firstly, the cyclohexyl radical could undergo a cycle contraction reaction to form a methylcyclopentyl radical, then methylcyclopentane is generated: by H-transfer or by C-C bond

β -scission followed by an intramolecular addition that occurs within the ring. Secondly, the pathway could correspond to a rearrangement of a free radical intermediate, which had already been studied by Franz and Camaioni [41] and was included in the case of the pyrolysis of tetralin to explain the production of 1-methylindan [42,43].

In our experimental conditions, no major pyrolysis products suggest ring opening but rather breaking of the alkyl- side chain. During the thermal cracking of BCH, n-alkanes (C_1 to C_4 , with a predominance of C_3) and alkylcyclohexanes (alkyl = H, methyl, ethyl or propyl) were indeed generated. Another notable reaction pathway was the cycle contraction from alkylcyclohexanes to alkylcyclopentanes, highlighted by the presence of methylcyclopentane. Other alkylcyclopentanes were detected, but were not measured due to their presence in minor quantities. Thus, before their cycle was opened, alkylcyclohexanes would first tend to structure like cyclohexane or its isomer methylcyclopentane. Meanwhile, the gas is enriched with continuously produced n-alkanes. Figure 2.10 shows the trend of products that were observed under pyrolysis conditions of 400°C and 72 h and represent molar fractions (%) of the chemical families. In these conditions n-alkanes accounted for 40%, alkylcyclohexanes (methylcyclopentane included) for 16%, alkylcyclohexenes with alkylbenzenes for 7% (Figure 2.10) and BCH for 29%. Overall, the conversion of BCH was 54%.

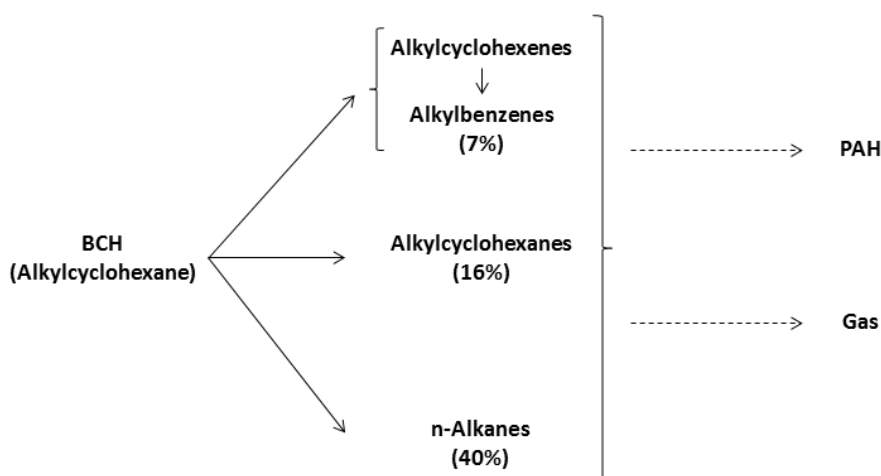


Figure 2.10 Distribution of products (molar fractions) at 54% conversion of BCH (400°C 72h) at 100 bar

The secondary reaction pathway is the aromatization of alkylcyclohexanes into alkylbenzenes, which is confirmed by the presence of intermediary molecules such as alkylcyclohexenes e.g. cyclohexene, 1-methylcyclohexene, 3-ethylcyclohexene. As in the case of alkylcyclohexanes, breaking of the alkyl- chain of alkylbenzenes can be assumed: the decrease in the yield of butylbenzene while a yield of benzene, toluene and ethylbenzene increase seems to confirm this assumption.

4.3 Apparent activation energy

By assuming a first-order kinetics, global rate constants $k(T)$ for the thermal cracking of BCH were determined by plotting $\ln(1-X)$ vs t (where X corresponds to BCH conversion), whose curves should be linear: the slope of the linear regression corresponds to the global rate which can be expressed as followed. Results for 300°C, 350°C, 375°C and 400°C are given in Table 2.8. Only experimental data in the conversion range [0-50%] were considered here as for higher conversion the assumption of first-order kinetics is unrealistic. From the calculated rate constants, the $t_{10\%}$ and $t_{50\%}$ pyrolysis times, which correspond to the duration needed to reach a conversion of 10% and 50% respectively, were determined.

Table 2.8 Bulk kinetic data for n-butyrcyclohexane (first-order kinetics) at 100 bar

T (°C)	k (s ⁻¹)	t _{10%} (h)	t _{50%} (h)
300	4.57E-09	6401	42111
350	4.18E-08	700	4603
375	3.48E-07	84	554
400	2.64E-06	11	73

From this experimental data, Arrhenius parameters i.e. apparent global energy E_a and frequency factor A were determined by plotting $\ln k$ vs $1/RT$ (where R is the perfect gas constant and T the temperature in K): the slope of the linear regression corresponds to E_a . The expression of rate constant considered here is:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

Kinetic parameters of the thermal decomposition of BCH at 350°C were then obtained: $E_a = 69$ kcal/mol and $A = 6.7 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Even though these values seem consistent with the values determined by [38] for propylcyclohexane at 350 bar and 450°C ($A = 2.6 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ and $E_a = 67.6$ kcal/mol), some uncertainties still remain, mainly due to insufficient data at low temperatures (300°C and 350°C).

4.4 Relative stability of naphthenes, comparison with literature

4.4.1 Effect of the length of the alkyl side chain

Lai et Song [36] experimentally showed the effect of the length of the alkyl chain of a mononaphthene by comparing different alkylcyclohexanes (from cyclohexane to decylcyclohexane) at 450°C and 8-200 bar; a longer alkyl side chain implies a lower stability than a smaller side chain. Figure 2.11 shows a comparison of the conversion of BCH with the results for propylcyclohexane (PCH) obtained by Widegren et Bruno [38] at 400°C and 350 bar. The conversion curve of methylcyclohexane (MCH) was generated from the kinetic model developed and validated with data in the literature at low pressure by Bounaceur *et al.* [44], which was then applied to 400°C and 100 bar.

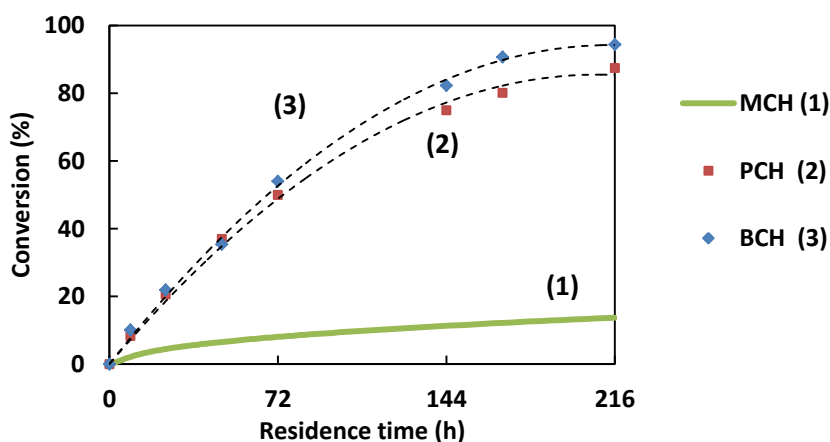


Figure 2.11 Comparison of thermal stability of different alkylcyclohexanes at high pressure (dotted lines suggest trends) MCH, PCH and BCH [this work]

The results of our study at 400°C and 100 bar are consistent with the effect of the alkyl chain, as $MCH > PCH > BCH$ in terms of thermal stability. More generally, the longer the alkyl side chain, the faster the thermal cracking. Furthermore, a gap seems to exist between the small alkyl chain and longer ones (carbon number superior to 3) as the difference of conversion between PCH and MCH is significant. This is consistent with the preponderance of methylated and ethylated compounds among naphthenes in oils, due to their greater thermal stability.

4.4.2 Comparison with other chemical classes

As mentioned above, naphthenes constitute one of the three main compounds in oil reservoirs. It is interesting to compare the thermal stability between a naphthene, a n-alkane and an aromatic compound. In this subsection, the thermal evolutions of different model compounds are compared in pure conditions: the mixture effect or interactions between classes are not investigated here. In Figure 2.12, a comparison at 400°C between BCH and different n-alkanes (nC_8 , nC_{10} , nC_{16} and nC_{25}) is shown. Like MCH, the conversion of the n-alkanes was simulated from a kinetic model based on the free-radical mechanism of Burklé-Vitzthum *et al.* [7], which was validated using experimental data from the literature.

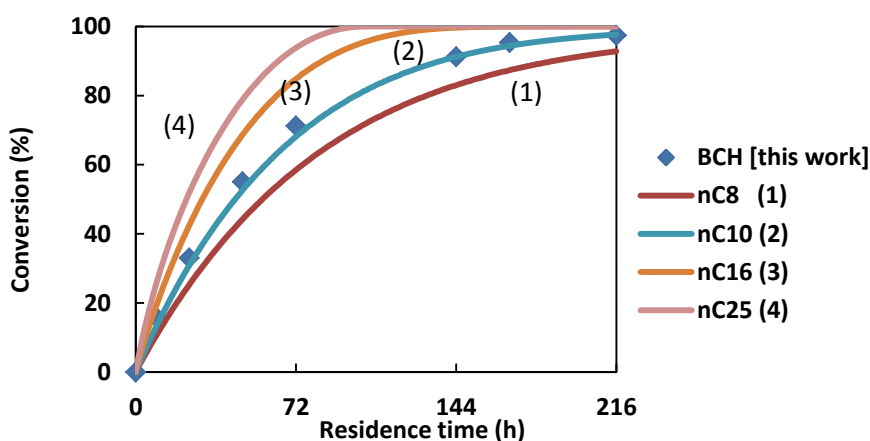


Figure 2.12 Comparison of thermal stability between naphthenes and n-alkanes at 400°C and 100 bar (line curves obtained with the model [7])

According to the simulated curves, n-alkanes have similar thermal evolutions as BCH. Among the n-alkanes, thermal stability decreases with increasing carbon number. nC_{10} has the same conversion curve as BCH. Thus, according to the simulation, at equivalent carbon numbers (superior to 7) the thermal stability of a mononaphthene seems to be the same as its equivalent n-alkane.

In Figure 2.13, the case of aromatic compounds i.e. toluene [4], ethylbenzene [45], butylbenzene [46], decylbenzene [16] and trimethylbenzene (TMB) [3] are compared.

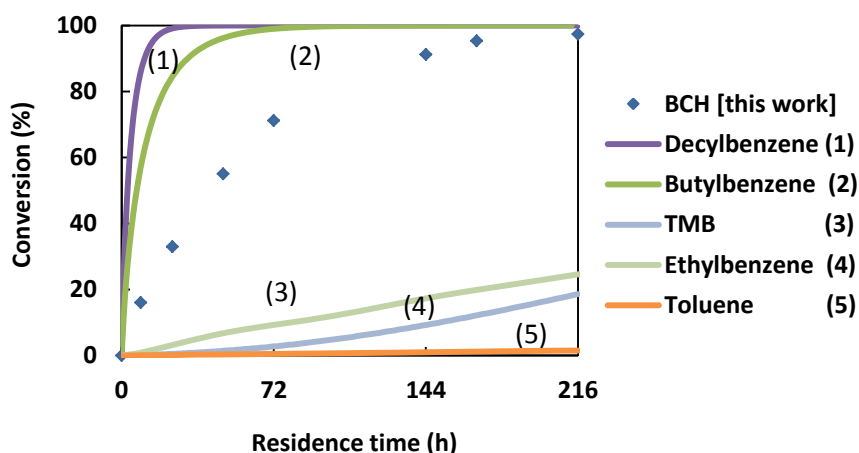


Figure 2.13 Comparison of thermal stability between naphthenes and aromatic compounds at 400°C and 100 bar: decylbenzene, butylbenzene, TMB, ethylbenzene and toluene

The same differentiation seems to exist between alkylaromatic compounds with a long side chain (carbon number superior to 3) and a short one. Thus, toluene, ethylbenzene and trimethylbenzene are much more thermally stable than butylbenzene and decylbenzene are. The same effect of the length of the side chain is also observed here: the longer the alkyl chain, the faster the conversion (i.e. the less stable the alkylbenzene is). TMB is more stable than ethylbenzene but less so than toluene. Thus, the length of the side chain seems to have a greater influence on thermal stability than the number of methyl side chains does. In contrast to n-alkane, there is a difference of thermal stability between an aromatic compound and a mononaphthene of equivalent carbon number. Indeed, butylbenzene is less stable than BCH.

These results can partly explain the composition of oils in reservoirs, especially the predominance of methylated and ethylated compounds among the aromatic and naphthenic fractions, as they have a higher thermal stability compared to their equivalent compounds with longer alkyl side chains [15,47]. The next step will be to understand the interactions between different classes of compounds by studying the binary mixtures of a naphthene, an n-alkane and an aromatic compound.

5. Conclusion

BCH was extensively pyrolyzed at 100 bar and 300°C, 350°C, 375°C, 400°C or 425°C for 6-672 h in sealed gold tubes. In these conditions, the conversion of BCH is between 3% and 99%: it starts to be significant (> 20%) at 400°C after 24 h. Three main chemical families were observed: n-alkanes (from methane to butane), naphthenes (alkylcyclohexanes and alkylcyclopentanes) and alkylbenzenes. As minor products, alkenes, mostly alkylcyclohexenes, isoalkanes and alkanes (pentane and hexane), were also quantified. In the heavy aromatic fraction of pyrolysis products, di- and tri-aromatic structures such as naphthalene or phenanthrene were detected, but could not be quantified due to their low amounts. Thus no major pyrolysis products suggest a ring opening occurring at high pressure and low temperature. Kinetic parameters of BCH thermal decomposition were determined under the assumption of a first-order rate law: apparent global decomposition energy of 69 kcal/mol and a frequency factor of $6.7 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Possible reaction pathways were specified to explain the formation of the main products, such as C-C breaking of alkyl chains that led to propane and cyclohexane, aromatization of naphthenes that led to alkylbenzenes and cycle contraction reactions, which could explain the formation of methylcyclopentane.

The experimental data gathered for BCH constitute a first step in understanding the thermal stability of naphthenes in oils. Several comparisons with other model compounds enabled the influence of the alkyl side chain on thermal stability at high pressure to be observed. Two major points can be made, which are applicable to both a naphthene e.g. alkylcyclohexane and an aromatic compound e.g. alkylbenzene. Firstly, the longer the side chain, the faster the conversion during thermal cracking. Secondly, there is a differentiation in terms of thermal behavior between alkylated compounds and methylated ones: the latter, such as toluene or methylcyclohexane, seem to be much more thermally stable than the former. Concerning the relative stability compared to other chemical species, an alkylcyclohexane has the same thermal behavior as an n-alkane at the equivalent carbon number, but is more stable than the alkylated aromatic equivalent, according to the data gathered at high pressure. However, regarding the structures present in oils e.g. polycyclic compounds, studying other model compounds such as dicyclic naphthenes is needed to fully understand the stability of a naphthene. Furthermore, determining coupling reactions by studying binary mixtures i.e. n-alkane plus naphthene and aromatic plus naphthene, or even tertiary ones i.e. n-alkane, aromatic and naphthene is needed to better understand the thermal evolution of oils in geologic reservoirs.

The next step of this study will be the development of a detailed kinetic model based on a free-radical mechanism, which will be validated with the experimental data obtained and extrapolated to geological conditions and thus helps to estimate a window of thermal stability of naphthenes in comparison with n-alkanes and aromatics during geological history.

Références de l'article 1

- [1] **B.P. Tissot, D.H. Welte**, Petroleum Formation and Occurrence, Springer-Verlag, 1984.
- [2] **V. Burklé-Vitzthum**, R. Michels, R. Bounaceur, P.-M. Marquaire, G. Scacchi, Experimental Study and Modeling of the Role of Hydronaphthalenics on the Thermal Stability of Hydrocarbons under Laboratory and Geological Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8972–8987. doi:10.1021/ie050381v.
- [3] **L. Fusetti**, F. Behar, R. Bounaceur, P.-M. Marquaire, K. Grice, S. Derenne, New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1,2,4-trimethylbenzene. Part I: A mechanistic kinetic model, *Org. Geochem.* 41 (2010) 146–167. doi:10.1016/j.orggeochem.2009.10.013.
- [4] **F. Lannuzel**, R. Bounaceur, R. Michels, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, An extended mechanism including high pressure conditions (700bar) for toluene pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 87 (2010) 236–247. doi:10.1016/j.jaap.2010.01.001.
- [5] **F. Dominé**, R. Bounaceur, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, D. Dessort, B. Pradier, et al., Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model, *Org. Geochem.* 33 (2002) 1487–1499.
- [6] **F. Behar**, F. Lorant, L. Mazeas, Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking, *Org. Geochem.* 39 (2008) 764–782. doi:10.1016/j.orggeochem.2008.03.007.
- [7] **V. Burklé-Vitzthum**, R. Bounaceur, P.-M. Marquaire, F. Montel, L. Fusetti, Thermal evolution of n- and iso-alkanes in oils. Part 1: Pyrolysis model for a mixture of 78 alkanes (C1–C32) including 13,206 free radical reactions, *Org. Geochem.* 42 (2011) 439–450. doi:10.1016/j.orggeochem.2011.03.017.
- [8] **T.J. Ford**, Liquid-phase thermal decomposition of hexadecane: reaction mechanisms, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 240–243. doi:10.1021/i100022a010.
- [9] **F. Khorasheh, M.R. Gray**, High-pressure thermal cracking of n-hexadecane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 1853–1863. doi:10.1021/ie00021a008.
- [10] **C. Song**, W.C. Lai, H.H. Schobert, Condensed-Phase Pyrolysis of n-Tetradecane at Elevated Pressures for Long Duration. Product Distribution and Reaction Mechanisms, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 534–547. doi:10.1021/ie00027a010.
- [11] **K.J. Jackson**, A.K. Burnham, R.L. Braun, K.G. Knauss, Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking, *Org. Geochem.* 23 (1995) 941 – 953. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(95)00068-2.
- [12] **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 Fuels.* 10 (1996) 932–940.
- [13] **R. Bounaceur**, V. Warth, P.-M. Marquaire, G. Scacchi, F. Dominé, D. Dessort, et al., Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 64 (2002) 103–122.

- [14] **V. Burklé-Vitzthum**, R. Michels, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, D. Dessort, B. Pradier, et al., Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions, *Org. Geochem.* 35 (2004) 3–31. doi:10.1016/j.orggeochem.2003.06.001.
- [15] **F. Behar**, F. Lorant, H. Budzinski, E. Desavis, Thermal Stability of Alkylaromatics in Natural Systems: Kinetics of Thermal Decomposition of Dodecylbenzene, *Energy Fuels*. 16 (2002) 831–841. doi:10.1021/ef010139a.
- [16] **V. Burklé-Vitzthum**, R. Michels, R. Bounaceur, P.-M. Marquaire, G. Scacchi, Experimental Study and Modeling of the Role of Hydronaphthalenics on the Thermal Stability of Hydrocarbons under Laboratory and Geological Conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8972–8987. doi:10.1021/ie050381v.
- [17] **T. Al Darouich**, F. Behar, C. Largeau, Pressure effect on the thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – Implications for deep prospects, *Org. Geochem.* 37 (2006) 1155–1169. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.04.004.
- [18] **S.S. Levush**, S.S. Abadzhev, V.U. Shevchuk, Pyrolysis of cyclohexane, *Pet. Chem. USSR*. 9 (1969) 185–191.
- [19] **F. Billaud**, P. Chaverot, M. Berthelin, E. Freund, Thermal decomposition of cyclohexane at approximately 810.degree.C, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 759–764. doi:10.1021/ie00077a007.
- [20] **D.S. Aribike**, **A.A. Susu**, Kinetics of the pyrolysis of cyclohexane using the pulse technique, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 915–920. doi:10.1021/ie00078a003.
- [21] **T.C. Brown**, **K.D. King**, Very low-pressure pyrolysis (VLPP) of methyl-and ethynyl-cyclopentanes and cyclohexanes, *Int. J. Chem. Kinet.* 21 (1989) 251–266.
- [22] **S.W. Benson**, **G.N. Spokes**, Application of very low pressure pyrolysis to combustion kinetics, *Symp. Int. Combust.* 11 (1967) 95–103. doi:10.1016/S0082-0784(67)80137-1.
- [23] **L.E. Guseľ'nikov**, V.V. Volkova, P.E. Ivanov, S.V. Inyushkin, L.V. Shevelkova, G. Zimmermann, et al., Direct infrared spectroscopic evidence of allyl radical and definition of the initiation step in thermal decomposition of cycloalkanes., *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 21 (1991) 79 – 93. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(91)80016-2.
- [24] **K.K. Pant**, **D. Kunzru**, Pyrolysis of methylcyclohexane: Kinetics and modelling, *Chem. Eng. J.* 67 (1997) 123 – 129. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S1385-8947(97)00023-5.
- [25] **S. Zeppieri**, **K. Brezinsky**, I. Glassman, Pyrolysis studies of methylcyclohexane and oxidation studies of methylcyclohexane and methylcyclohexane/toluene blends, *Combust. Flame.* 108 (1997) 266 – 286. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0010-2180(96)00125-3.
- [26] **X. Liu**, W. Li, H. Xu, Y. Chen, A comparative study of non-oxidative pyrolysis and oxidative cracking of cyclohexane to light alkenes, *Fuel Process. Technol.* 86 (2004) 151–167. doi:10.1016/j.fuproc.2004.01.002.
- [27] **M. Braun-Unkhoff**, C. Naumann, P. Frank, A study on the initial product channels of cyclohexane pyrolysis behind reflected shock waves, *Prepr Pap-Am Chem Soc Div Fuel Chem.* 49 (2004) 388.

- [28] **J.H. Kiefer**, K.S. Gupte, L.B. Harding, S.J. Klippenstein, Shock Tube and Theory Investigation of Cyclohexane and 1-Hexene Decomposition, *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 13570–13583. doi:10.1021/jp905891q.
- [29] **S. Peukert**, C. Naumann, M. Braun-Unkhoff, U. Riedel, Formation of H-atoms in the pyrolysis of cyclohexane and 1-hexene: A shock tube and modeling study, *Int. J. Chem. Kinet.* 43 (2011) 107–119. doi:10.1002/kin.20539.
- [30] **Y. Zhao**, B. Shen, F. Wei, Quantitative interpretation to the chain mechanism of free radical reactions in cyclohexane pyrolysis, *J. Nat. Gas Chem.* 20 (2011) 507–514. doi:10.1016/S1003-9953(10)60233-2.
- [31] **Z. Wang**, Z. Cheng, W. Yuan, J. Cai, L. Zhang, F. Zhang, et al., An experimental and kinetic modeling study of cyclohexane pyrolysis at low pressure, *Combust. Flame.* 159 (2012) 2243–2253. doi:10.1016/j.combustflame.2012.02.019.
- [32] **B.M. Fabuss**, R. Kafesjian, J.O. Smith, C.N. Satterfield, Thermal decomposition rates of saturated cyclic hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 3 (1964) 248–254.
- [33] **B.L. Kalra**, S.A. Feinstein, D.K. Lewis, Pyrolysis of cyclopentane behind reflected shock waves, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 1324–1328.
- [34] **W. Tsang**, Thermal decomposition of cyclopentane and related compounds, *Int. J. Chem. Kinet.* 10 (1978) 599–617. doi:10.1002/kin.550100607.
- [35] **P.E. Savage, M.T. Klein**, Asphaltene reaction pathways. 4. Pyrolysis of tridecylcyclohexane and 2-ethyltetralin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1348–1356. doi:10.1021/ie00080a003.
- [36] **W.-C. Lai, C. Song**, Pyrolysis of alkylcyclohexanes in or near the supercritical phase. Product distribution and reaction pathways, *Fuel Process. Technol.* 48 (1996) 1–27. doi:10.1016/0378-3820(96)01030-2.
- [37] **S. Ratz**, P.E. Savage, L. Tan, Pyrolysis Kinetics for Long-Chain *n*-Alkylcyclohexanes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1805–1810. doi:10.1021/ie0007973.
- [38] **J.A. Widegren, T.J. Bruno**, Thermal Decomposition Kinetics of Propylcyclohexane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009) 654–659. doi:10.1021/ie8008988.
- [39] **M.E. MacDonald**, W. Ren, Y. Zhu, D.F. Davidson, R.K. Hanson, Fuel and Ethylene Measurements during *n*-dodecane, methylcyclohexane, and iso-cetane pyrolysis in shock tubes, *Fuel.* 103 (2013) 1060–1068. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.068.
- [40] **S.W. Benson, R. Shaw**, Kinetics and mechanism of the pyrolysis of 1, 4-cyclohexadiene, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 985–992.
- [41] **J.A. Franz, D.M. Camaioni**, Fragmentations and rearrangements of free radical intermediates during hydroliquefaction of coals in hydrogen donor media, *Fuel.* 59 (1980) 803–805.
- [42] **M.L. Poutsma**, Progress toward the Mechanistic Description and Simulation of the Pyrolysis of Tetralin, *Energy Fuels.* 16 (2002) 964–996. doi:10.1021/ef020004k.

- [43] **R. Bounaceur**, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, F. Dominé, Mechanistic Modeling of the Thermal Cracking of Tetralin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4152–4165. doi:10.1021/ie000276f.
- [44] **R. Bounaceur**, V. Burklé-Vitzthum, P.-M. Marquaire, L. Fusetti, Mechanistic modeling of the thermal cracking of methylcyclohexane near atmospheric pressure, from 523 to 1273K: Identification of aromatization pathways, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 103 (2013) 240–254. doi:10.1016/j.jaap.2013.02.012.
- [45] **S.B. Domke**, R.F. Pogue, F.J.R. Van Neer, C.M. Smith, B.W. Wojciechowski, Investigation of the Kinetics of Ethylbenzene Pyrolysis Using a Temperature-Scanning Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 5878–5884. doi:10.1021/ie010483v.
- [46] **H. Freund, W.N. Olmstead**, Detailed chemical kinetic modeling of butylbenzene pyrolysis, *Int. J. Chem. Kinet.* 21 (1989) 561–574.
- [47] **T. Al Darouich**, F. Behar, C. Largeau, Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – experimental study and compositional modelling of molecular classes, *Org. Geochem.* 37 (2006) 1130–1154. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.04.003.

Modélisation de la pyrolyse du n-butylcyclohexane à haute pression (100 bar)

Les résultats présentés dans ce chapitre, ont fait l'objet d'un article publié (référence ci-dessous), dont le contenu a été inséré, sans changement, et est précédé d'un résumé étendu en français.

Thermal cracking of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) - Part 2: Mechanistic study
Rakotoalimanana, D. A.; Bounaceur, R.; Behar, F.; Burklé-Vitzthum, V.; Marquaire, P.-M.,
Journal of Applied and Analytical Pyrolysis, (Available online, May 2016)

Partie A : Résumé étendu

Dans ce chapitre, nous présentons la modélisation de la pyrolyse à haute pression du n-butylcyclohexane, par un mécanisme détaillé, formé essentiellement de processus radicalaires, décrivant les réactions telles qu'elles se déroulent à l'échelle moléculaire. Nous avons vérifié que ce composé se trouve dans un état monophasique (phase supercritique) dans nos conditions. Ce mécanisme a été construit de manière systématique en s'appuyant sur les connaissances théoriques des réactions radicalaires de pyrolyse d'hydrocarbures, sur nos résultats expérimentaux et sur les voies réactionnelles proposées dans le chapitre précédent. Ce mécanisme est ensuite validé par comparaison des résultats de simulation avec nos résultats expérimentaux. Une analyse cinétique des flux de vitesse à 400°C permet de mettre en évidence les chemins réactionnels préférentiels lors de la décomposition thermique du n-butylcyclohexane. A l'aide du mécanisme, nous avons finalement simulé le craquage thermique à haute pression de ce composé en conditions géologiques, plus particulièrement à la température de 200°C.

Le modèle de pyrolyse à haute pression (833 réactions au total) est composé d'un mécanisme primaire le plus exhaustif possible, rendant compte de la décomposition du réactif, et d'un mécanisme secondaire partiel, qui rend compte des voies de consommation de certains produits primaires de pyrolyse. Le mécanisme primaire, qui a été construit de manière systématique, est composé de réactions d'amorçage, de métathèses, d'isomérisation, d'addition intramoléculaire, de β -scissions et de terminaison. L'estimation des paramètres cinétiques de ces processus radicalaires a été facilitée par le fait qu'ils ont déjà été étudiés dans le cadre du craquage thermique des alcanes. Les réactions d'amorçage consistent en des ruptures unimoléculaires des liaisons C-C et C-H du n-butylcyclohexane en négligeant les ruptures dans le cycle. Les réactions de métathèse correspondent à des réactions de transfert d'un atome d'hydrogène entre le réactif et les principaux radicaux. Les réactions d'isomérisation sont également des réactions de transfert d'hydrogène, mais intramoléculaires. Les réactions de β -scissions correspondent à des ruptures de liaisons C-C en position β du point radicalaire, et ont été également pris en compte dans le cas des radicaux cycliques.

Le mécanisme secondaire décrit principalement les voies de formation et quelques voies de décomposition des alkylcyclohexènes et des composés aromatiques. Les alkylcyclohexènes sont formés soit par β -scissions ou soit par réactions Diels-Alder, qui consiste en une réaction d'addition conjuguée entre un diène et un alcène. Des voies radicalaires et moléculaires d'aromatisation des alkylcyclohexènes sont prises en compte, comme proposé dans le chapitre précédent. La décomposition du n-butylbenzène implique des réactions d'ipso-addition (substitution de la chaîne latérale par le radical H ou méthyl), des réactions de transfert d'hydrogène et des réactions de β -scissions sur la chaîne latérale. Quelques voies de formation des produits lourds ont été également incluses : réactions d'addition d'un radical butylcyclohexyl avec un alcène ou un alkylcyclohexène. Les différents processus pris en compte, ainsi que les constantes cinétiques correspondantes sont illustrés en annexe A4.

Nous avons utilisé le logiciel CHEMKIN II pour simuler notre mécanisme à 100 bar et à 375°C, 400°C et 425°C. En confrontant les simulations avec les résultats expérimentaux du chapitre précédent, nous obtenons globalement un bon accord (au moins jusque 50-60% de conversion), tant pour la décroissance du réactif que pour le profil des produits principaux de pyrolyse : n-alcanes, cycloalcanes et composés aromatiques. Nous avons ensuite effectué une analyse des flux à 400°C et à 35% de conversion. Ainsi, les réactions de transfert d'hydrogène constituent la voie prédominante (à 92%) de décomposition du n-butylcyclohexane, la deuxième voie étant les réactions de déshydrogénation moléculaire conduisant à la formation du n-butylbenzène. De plus, l'ouverture de cycle par β -scission s'avère minoritaire par rapport aux ruptures C-C de la chaîne latérale, qui constituent, par ailleurs, la voie principale de formation des alcanes et des cycloalcanes. Un autre résultat de l'analyse concerne la voie prédominante des alkylbenzènes, qui proviennent surtout des réactions de rupture C-C de la chaîne latérale du n-butylbenzène plutôt que de l'aromatisation des alkylcyclohexènes.

Nous avons extrapolé notre modèle validé autour de 400°C à la température géologique de 200°C. Par ailleurs, nous avons calculé l'énergie globale de décomposition du n-butylcyclohexane à 400°C et 200°C : nous avons obtenu respectivement une valeur de 71.5 kcal/mol et de 67.0 kcal/mol à 400°C et 200°C. Notons qu'un écart d'environ 5 kcal/mol existe entre les valeurs à 400°C et à 200°C, confirmant ainsi le fait que les paramètres cinétiques globaux peuvent varier avec la température. Nous avons ensuite simulé un cas géologique en appliquant un gradient thermique (2°C/Ma) et en partant de 160°C. Dans ces conditions, le n-butylcyclohexane commence à se décomposer (conversion dépassant 10%) à 180°C et reste stable (conversion inférieure à 50%) jusque 200°C. Les n-alcanes sont générés dès la décomposition du n-butylcyclohexane, alors que les naphtènes et les

composés aromatiques sont générés plus tard, 190°C et 200°C respectivement. Les simulations isothermes du modèle à 200°C semblent suggérer que le rapport alcanes/naphtènes (hors réactif) tend vers 1 alors que celles à 400°C montrent que ce rapport tend vers 2, donc très en faveur des alcanes. Finalement, nous avons également effectué des comparaisons de stabilité thermique à haute pression (100 bar) et basse température (200°C) avec des composés modèles des autres familles chimiques : n-alcanes et alkylbenzènes. Ainsi, à un nombre de carbone équivalent, les n-alcanes sont légèrement plus stables que le butylcyclohexane tandis que les alkylbenzènes le sont beaucoup moins. Une inversion de stabilité thermique s'opère entre le n-butylcyclohexane et le triméthylbenzène lorsque l'on passe de 400°C à 200°C : le triméthylbenzène devient effectivement le moins stable des deux composés à 200°C.

Partie B : Mechanistic modeling of thermal cracking of n-butylcyclohexane at 100 bar

1. Introduction

The understanding of thermal cracking reactions in oil reservoirs is necessary to better estimate the thermal evolution of oils over geological history and their composition [1]. Thermal processes i.e. cracking reactions occur at 100-1000 bar and 150-220°C in reservoirs. The first studies aimed at experimentally reproducing these thermal cracking reactions in closed system such as gold tubes eg. [2–4] at 100-700 bar but at higher temperature e.g. 300-450°C. Thus, a robust kinetic model of the thermal cracking of hydrocarbons mainly based on free-radical mechanism [5] was necessary to extrapolate such experimental data and perform simulations at geological conditions [6]. However, petroleum is a complex chemical mixture: it is basically composed of three major chemical families in close proportions i.e. alkanes (n- and iso-), cycloalkanes or naphthenes (mostly alkylcyclohexanes and alkylcyclopentanes) and aromatic compounds [1]. Therefore, each chemical class has been studied via model compounds eg. [7–11] but the knowledge of the thermal cracking at high pressure and low temperature actually lacks for the class of cycloalkanes. However, the first conclusions drawn from such studies about any applications to natural systems, should be moderate as these studies imply simplifications and do not consider possible mixture effects [12–14] or possible catalytic effects of sedimentary rocks [15], which can also have influence on the thermal degradation of reservoir oils.

Some mechanistic studies based on experimental data or theoretical calculations were performed to either estimate kinetic rate data depending on the structure of the compound or to propose some reaction pathways to account for the main pyrolysis products. Fabuss *et al.* [16] studied 28 saturated cyclic hydrocarbons including cyclohexane and decalin in borosilicate tube at 370-450°C and around 40 bar to formulate a general correlation between the global rate of thermal decomposition and the structure of the compound. A parameter was used to take into account the structure of the compound: the number of the side alkyl chains, their length, and the configuration of the cycle(s) (number of membered carbons, proximity between the cycles). The parameter basically increases with the global size of the molecule. This structure-reactivity correlation could be applied on alkylcyclohexanes but starts to diverge for those with a side alkyl chain longer than C₄. Savage *et al.* [17,18] studied tridecylcyclohexane in tubing bomb reactors at 375-450°C and 1 bar and deduced that thermal cracking of tridecylcyclohexane could be represented by three parallel chain reactions

which produce (1) cyclohexane plus tridecene, (2) dodecane plus methylenecyclohexane and (3) numerous minor products. They also showed that these reactions can be explained by free-radical mechanisms i.e. H-abstractions on the side alkyl chain, C-C bond beta-scissions and H-transfers. They considered that both C-C and C-H bonds within the ring remained stable during pyrolysis. Ratz *et al.* [19] also studied cycloalkanes with long side alkyl chain (from C₄ to C₁₈) in stainless batch microreactor at 400°C and 1 bar to investigate the effect of the alkyl chain length on the global kinetics. They applied the model proposed by Savage *et al.* [17] based on free-radical mechanisms to express a general kinetic model depending on 9 fixed parameters i.e. kinetic rates of elementary reactions and 2 global adjustable parameters. This analytical rate expression rate also showed that the global rate constant of the decomposition increases with the length of the side alkyl chain. They tested it against experimental data and obtained a better agreement with experimental data than Fabuss *et al.* [16]. Zhang *et al.* [20] studied the unimolecular thermal decomposition and isomerization of methylcyclohexane with a theoretical approach including high-level quantum chemical calculations and RRKM equation simulations. Their model is composed of 9 elementary reactions, i.e. C-H and C-C bond homolysis including the formation of biradicals which eventually lead to heptenes or methylhexenes (6 isomers in total) by intramolecular H-transfer. Thus, they calculated the rate of each elementary reaction depending on temperature (525-1725°C) and pressure (0.1-100 bar). More recently, Bounaceur *et al.* [21] built a kinetic model of pyrolysis of methylcyclohexane, which was mainly based on free-radical mechanism (1216 free-radical and 87 molecular reactions) and validated at 450-920°C and 1 bar. It also included reactions involving biradicals subsequent to ring opening. Aromatization pathways were investigated and more particularly the effect of the temperature. Butylcyclohexane was included in a global model of jet fuels named JetSurf [22] which aimed at modelling high-temperature oxidation of surrogate fuels and is still under development. In a similar way with methylcyclohexane [20], Akbar Ali *et al.* [23] studied n-butylcyclohexane pyrolysis with an ab initio approach at 500-800°C and 1 bar. Using Gaussian 09 (G3B3 method), C-C bond dissociation energies, which are in the range of 85-87 kcal/mol, and corresponding Arrhenius parameters of unimolecular C-C bond homolysis were calculated. After numerous simulations, it was concluded that the unimolecular C-C bond homolysis occurring within the ring were minor: initiation reactions leading to biradicals and subsequent reactions (generation of isomeric alkenes) can be neglected in the kinetic model of pyrolysis of BCH at low temperature.

In a previous paper [24], we studied the pyrolysis of n-butylcyclohexane (BCH) in gold sealed tubes at 300-425°C and 100 bar. It was found that BCH mainly leads to n-alkanes but also to cycloalkanes and aromatics whose formation pathways were also proposed from our experimental results. Apparent global Arrhenius parameters of BCH were determined at 400°C: frequency factor

$A = 6.7 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ and activation energy $E_a = 69 \text{ kcal/mol}$. The purpose of this work is the construction of the pyrolysis mechanism of butylcyclohexane at high pressure (100 bar), which is mainly based on free-radical reactions and is as detailed as possible concerning the decomposition of BCH. The proposed BCH mechanism is then validated by comparing the simulation results with our experimental data at low temperature (375-425°C) and high pressure (100 bar) [24]. The kinetic flow analysis allows pointing out the predominant primary decomposition pathways of n-butylcyclohexane at 400°C and also the main reaction pathways leading to the main products eg. alkanes. The detailed mechanism also allows us extrapolating to geological temperature (200°C), which gives more insights into the selectivity of the products of the thermal decomposition of cycloalkanes and about the relative stability between the different chemical classes in conditions of oil reservoirs.

2. Model construction

The pyrolysis of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) was mainly modeled with free-radical mechanisms [21,25,26] which include a primary and a secondary mechanism. The primary mechanism, which corresponds to free-radical decomposition reactions of BCH leading to the primary products, was written in a systematic manner to be as detailed as possible. The secondary mechanism, which corresponds to decomposition reactions of primary products, was partially written to limit the size of the global BCH mechanism. Meantime, some species were lumped. In the following section, each type of reactions considered in the mechanism is described.

2.1 Primary mechanism

The primary mechanism of the thermal decomposition of n-butylcyclohexane is composed of unimolecular initiations, H-transfers, β -scissions, isomerizations, intramolecular additions and termination reactions, which were written in a systematic manner. One example for each type of reaction is depicted in Figure 3.1. Supplementary illustrations of free-radical mechanisms can be found in supplementary material (cf annexe A4).

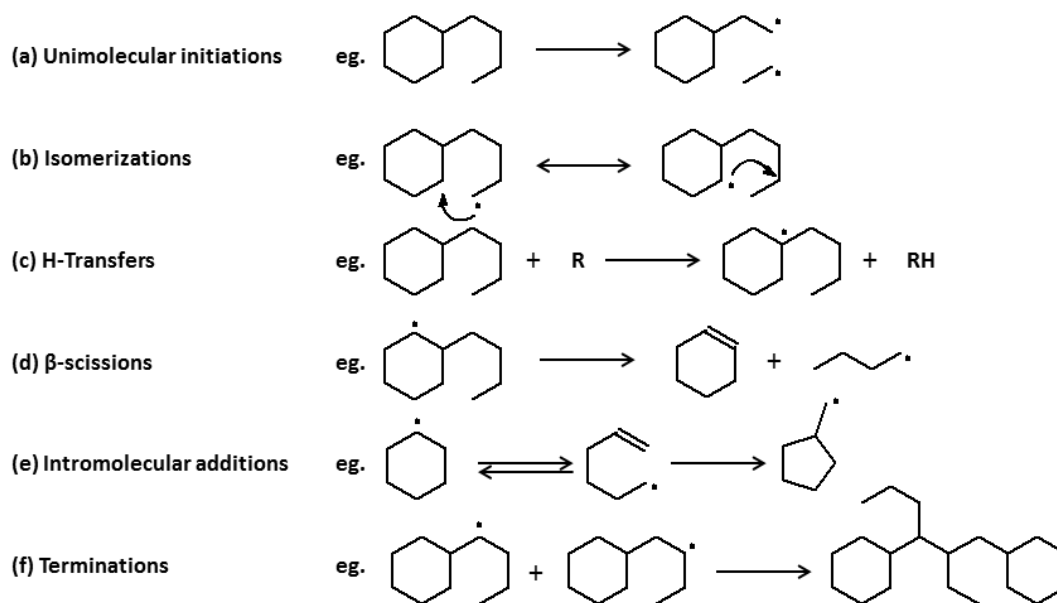


Figure 3.1 Structure of the primary mechanism

Initiation reactions

Akbar Ali *et al.* [23] calculated C-C bond dissociation energies (BDE) of BCH molecule to be in the range 85-87 kcal/mol (Figure 3.2), whereas C-H ones should be similar to the case of aliphatic alkanes i.e. around 95-100 kcal/mol [27]. It was concluded that C-C bond scissions within the ring could actually be neglected at low temperature domain (below 800°C). Thus, all possible unimolecular C-C and C-H bond scissions were included in the mechanism, except the elementary reactions leading to the formation of biradicals (Figure 1a).

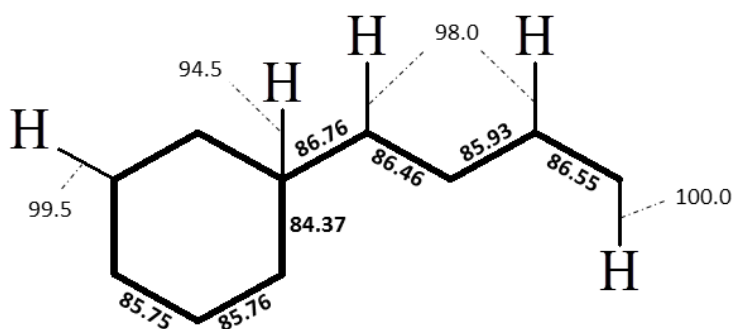


Figure 3.2 BDE of C-C and C-H bonds of n-butylcyclohexane

Isomerization reactions

The unimolecular isomerization reactions of alkyl, alkenyl and cyclic radicals were considered. They actually correspond to an intramolecular H-transfer via 5-to-7-membered ring transition state. An example is given in Figure 1b for the case of a butylcyclohexyl radical.

H-transfers

H-transfers from the reactant BCH to the main radicals i.e alkyl, alkenyl, cyclic and aromatic radicals were systematically written (Figure 3.1c). These reactions lead to the formation of 8 different butylcyclohexyl radicals depending on the position of the radical point and to molecular species (RH) such as alkanes, cycloalkanes or aromatic compounds.

Decomposition by β -scission

All radicals undergo decomposition by β -scission which corresponds in our condition to a C-C bond scission in β -position from the radical point (Figure 3.1d). However, due to the presence of a ring, two cases need to be distinguished for the case of butylcyclohexyl radicals i.e. radicals from BCH: breaking of the side alkyl chain or ring opening.

The breaking of side alkyl chain leads to 2 species: either an alkene and another cyclic radical or alkyl radical and a cycloalkane with an unsaturation, which is assimilated to an alkylcyclohexene (lumping of species) in our mechanism. Ring opening leads to an alkenyl radical which could undergo a β -scission, isomerization, intramolecular addition and is also subject to resonance equilibrium in the case of an allylic radical i.e. when the radical point is located near the unsaturation. This equilibrium (Figure 3.3) exists as the electron charge is shared between the three involved carbons. Furthermore, only isomerization reactions of alkenyl radicals leading to allylic radical were considered as allylic radical corresponds to the most stable isomer because of the stabilization of the unsaturation. Thus, all these reactions were considered to exhaustively describe the decomposition of alkenyl radicals subsequent to ring opening. An example is given in Figure 3.3 where all reactions to end-products are presented.

As a result of successive decompositions, two pairs of products can be highlighted: either a conjugated diene and an alkyl radical or an alkene and an alkenyl radical. In the experimental study of BCH [24], no dienes were detected at any conversion. However, these species are actually quickly consumed by Diels-Alder reactions, which will be later described in this paper. In order to reduce the size of the mechanism, all these reactions were summarized to synthetic reactions as shown in Figure 3.3. For each lumped reaction, kinetic data of the first C-C bond β -scission were considered as it constitutes the kinetically determining step of the decomposition of the alkenyl radical. Similarly to alkylcyclohexenes, dienes were gathered depending on the number of carbon atoms and assimilated to linear conjugated dienes to reduce the number of species involved in the mechanism.

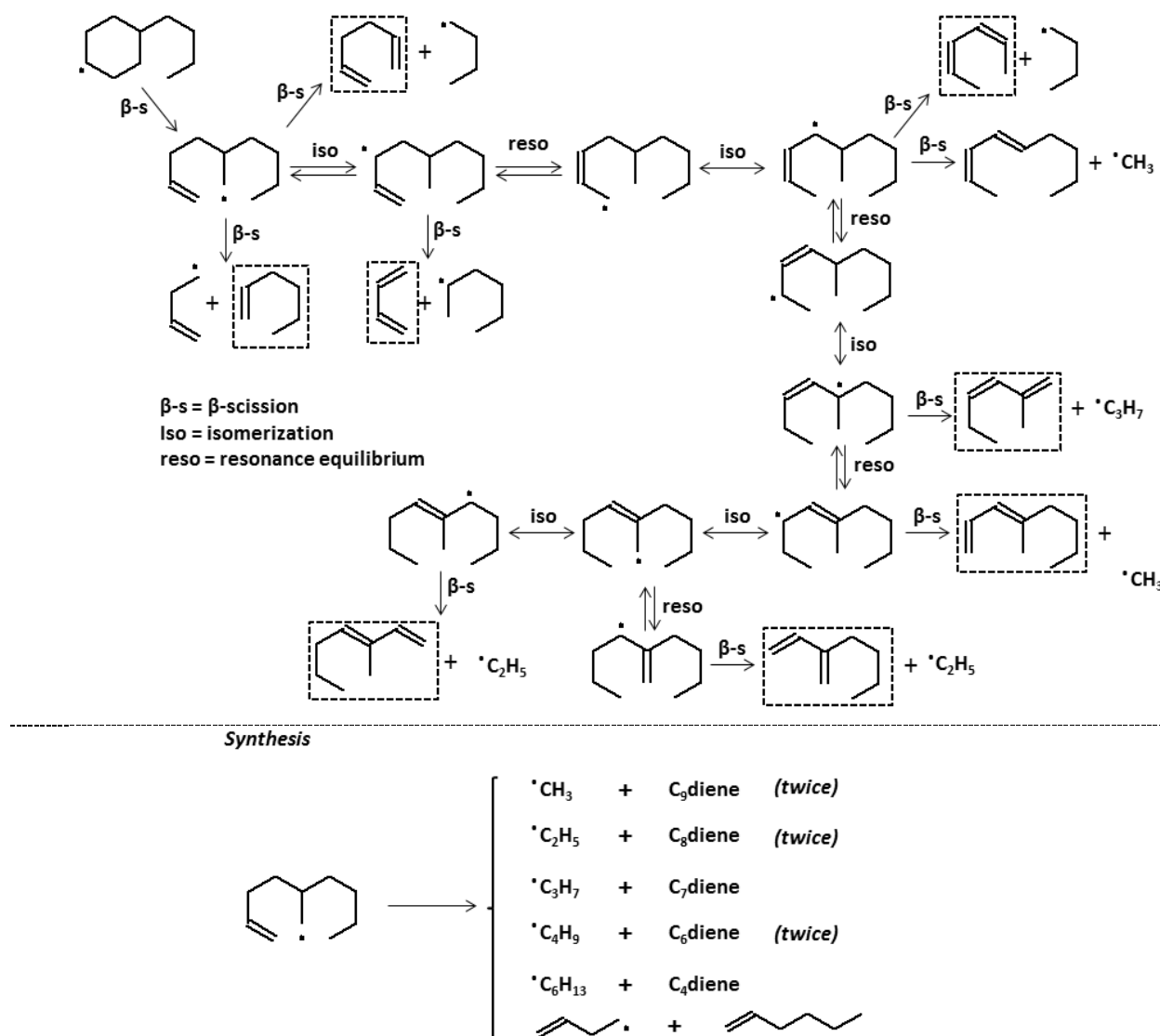


Figure 3.3 Decomposition pathways of an alkenyl radical

Intramolecular additions

Alkenyl radical could undergo intra molecular addition to form 5- or 6-membered ring radicals. In our case, all pathways to 6-membered ring radical were written whereas only the pathway to methylcyclopentyl radical (Figure 3.1e) was considered in the mechanism as only methylcyclopentane was detected as 5-membered ring structure in the experimental study of BCH pyrolysis [24].

Termination reactions

Termination reactions by combination of two radicals were considered in the BCH mechanism. An example (Figure 3.1f) describes the reactions between 2 butylcyclohexyl radicals which are predominant radicals under the considered conditions i.e. low temperature (<500°C) and

high pressure (> 10 bar) [5]. Combination reactions with small species such as, C₁-C₄ alkyl radicals were also considered.

2.2 Secondary mechanism

A partial secondary mechanism was written to describe the formation of alkylcyclohexenes via Diels-Alder reactions, alkylbenzenes via aromatization of alkylcyclohexenes and also some secondary degradation pathways of alkylbenzenes such as ipso additions.

Diels Alder reactions

Diels-Alder reactions are molecular reactions between a conjugated diene and a substituted alkene, which are known to occur at low temperature [28]. They lead to the formation of a substituted cyclohexene: these reactions involve a concerted mechanism with a 6-center transition state. These reactions beside initiation reactions allowed us to explain the formation of cyclohexene, methylcyclohexene, ethylcyclohexene, n-propylcyclohexene and n-butylcyclohexene, which could be precursors to alkylbenzenes.

Formation reactions of aromatic compounds

Experimental study of pyrolysis of BCH [24] showed that aromatic compounds were mostly composed of benzene and alkylbenzenes with a side chain from methyl to butyl. Two different formation pathways to alkylbenzenes were considered. On the one hand, the free-radical pathway (Figure 3.4a) consists in successive C-H bond decompositions occurring in β -position from the unsaturation followed by H-transfer reactions. On the other hand, the molecular dehydrogenation of alkylcyclohexenes and alkylcyclo-1,3-dienes was also considered (Figure 4b). Frey and Lister [29] and Benson and Shaw [30] respectively showed for 1-methylcyclohexa-1,4-diene and 1,4-cyclohexadiene that their dehydrogenation mainly followed a molecular mechanism below 400°C. Thus, molecular dehydrogenation was considered for the formation of benzene, toluene, ethylbenzene, propylbenzene and butylbenzene. It is worth noticing that a subsequent formation of hydrogen was detected during our experimental study [24].

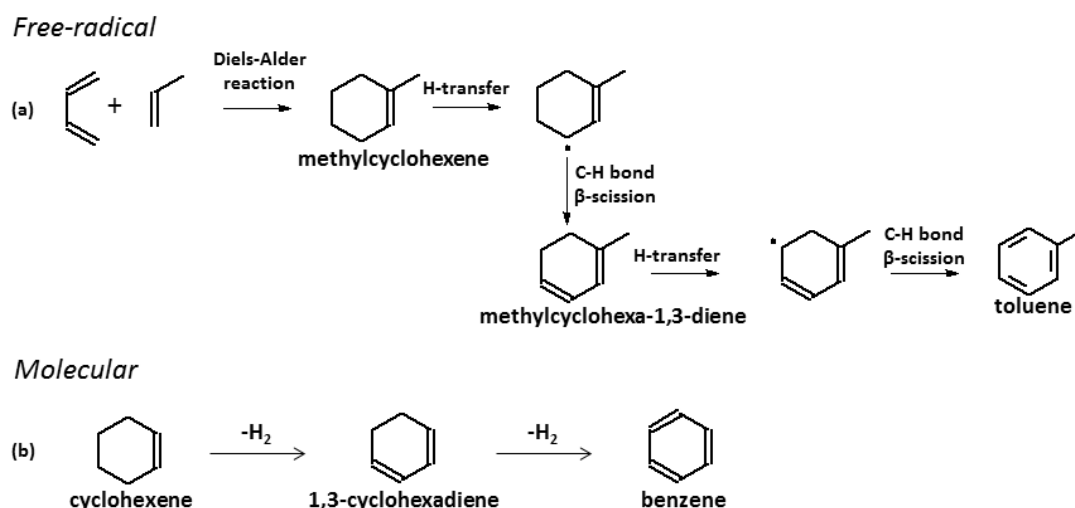


Figure 3.4 Formation of aromatics via (a) free-radical mechanism and (b) molecular dehydrogenation

Decomposition reactions of n-butylbenzene

Experimental study [24] showed an increasing yield of both benzene and toluene with a decreasing yield of n-butylbenzene. Therefore, some decomposition pathways of n-butylbenzene (Figure 3.5) were considered in the secondary mechanism such as ipso-addition, H-transfer and β -scission. Ipso-additions consist in a substitution of the side chain by $\cdot\text{H}$ or methyl radicals [25]. This reaction was considered for butylbenzene with H and methyl radicals, which lead to the formation of benzene and toluene respectively with a concerted mechanism. H-transfer reactions followed by C-C bond β -scissions were applied to butylbenzene, which also correspond to a formation pathway of toluene.

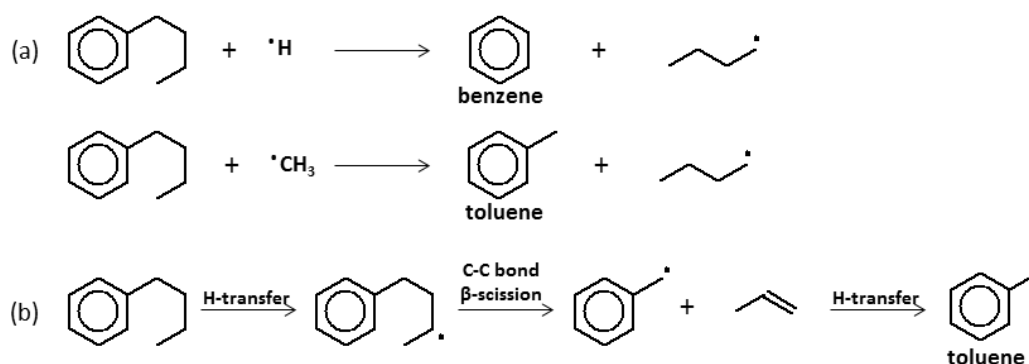


Figure 3.5 Decomposition pathways of n-butylbenzene by (a) ipso-addition (b) breaking of side alkyl chain

Addition reactions

Molecular identification [24] highlighted the slight formation of heavy products (high molecular weight) at high conversion. It was observed that most of these species were cyclic species. As these products were not separately identified, they were lumped in the mechanism into global species depending on the number of cycles: monocyclic species were lumped under the global species “cyc1” and bicyclic species into “bicyc2”. Cyc1 species result from addition reactions between a butylcyclohexyl radical (Figure 3.6a) and alkenes such as ethylene whereas bicyc2 species result from addition reactions between a butylcyclohexyl radical and an alkylcyclohexene i.e. 1-methylcyclohexene (Figure 3.6b).

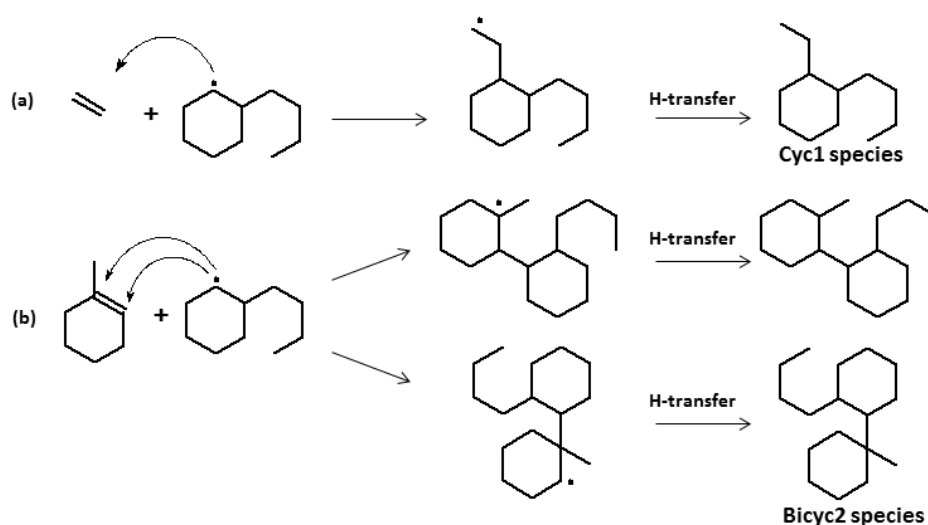
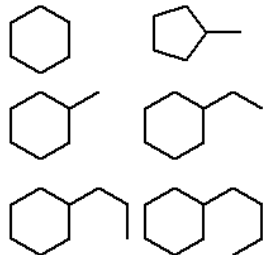
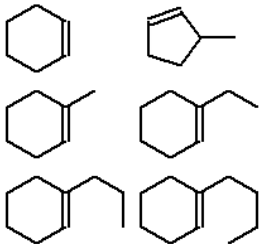
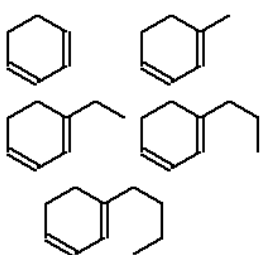
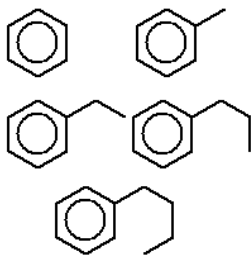


Figure 3.6 Example of formation of cyc1 (a) and bicyc2 (b) species

Two groups of reactions were added to the mechanism of BCH pyrolysis. On the one hand, pyrolysis reactions were selected from $\text{C}_0\text{-C}_2$ base which was developed by Barbé *et al.* [31] and validated for the oxidation of methane and ethane between 500°C and 1300°C. This base consists in all reactions between radical and molecular species including C_2 species. On the other hand, some formation reactions of benzene/toluene were taken from the pyrolysis model of propane developed by Ziegler *et al.* [32].

Thus, the final mechanism is composed of 833 reactions and involves 39 molecular species (Table 3.1) and 110 radicals. Additional information can be found in supplementary material (cf appendix A4).

Table 3.1 Main molecular species considered in BCH mechanism

<u>Alkanes</u>	<u>Alkenes</u>	<u>Cycloalkanes</u>
CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , nC_5H_{12} , $\text{isoC}_5\text{H}_{12}$, nC_6H_{14} , $\text{isoC}_6\text{H}_{14}$	C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} , C_6H_{12}	
<u>Alkylcyclohexenes</u>	<u>Alkylcyclohexadienes</u>	<u>Aromatic compounds</u>
		

2.3 Estimation of the kinetic parameters and thermodynamic data

No kinetic parameter of the elementary reactions considered in our mechanism has been directly measured during the experimental study of the BCH pyrolysis [24] or calculated. Most of the chosen parameters were taken from the literature [25,26,33] (free-radical mechanisms) and the NIST kinetic database [34] (molecular dehydrogenation for instance). Furthermore, several analogies were made with the mechanism of the thermal cracking of methylcyclohexane (MCH) of Bounaceur *et al.* [21] as MCH and BCH have a similar chemical structure, especially concerning initiation reactions via C-C bond homolysis. Concerning some lumped reactions such as the decomposition of alkenyl radicals, the first step of decomposition reaction by β -scissions (Figure 3) has been assimilated to a C-C bond β -scission of an acyclic alkyl radical (frequency factor of $2.0 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ and activation energy of 28.7 kcal/mol). Kinetic data for the molecular dehydrogenation of alkylcyclohexenes and alkylcyclohexa-1,3-dienes were taken from experimental study of Frey and Lister [29] and Benson and Shaw [30].

As most reactions are written irreversibly, thermodynamic data was barely required to build our final mechanism. Concerning the radicals involved in isomerization, which are not written irreversibly, thermodynamic data was obtained with the software Thergas [35], which allows the calculation of thermodynamic data from all species, based on additivity method of Benson [36].

In supplementary material (annexe A4), two tables are given to present the core mechanism. The first table gives an example of each type of reaction considered in the mechanism with their corresponding kinetic data i.e. frequency factor A, temperature coefficient b and activation energy E. A brief nomenclature (with corresponding structure of compounds) is given in the second table to help understanding the mechanism.

3. Validation of the mechanism at high pressure and low temperature

The BCH mechanism was simulated at 100 bar and 3 different temperatures 375°C, 400°C and 425°C (Table 3.2) with the software CHEMKIN II [37] by using the solver Senkine, which is suitable to isothermal and isobaric reactor. Simulation results were compared against experimental results [24] for validation in the widest range of conversion.

Table 3.2 Pyrolysis conditions for BCH study [24]

Temperature (°C)	Time (h)	Conversion range (%)
375	216	0-20
400	216	0-95
425	72	0-99

The following results have been obtained with the same set of kinetic data (explained above) without any particular fitting.

3.1 Conversion

The conversion of n-butylcyclohexane was simulated at 375°C, 400°C and 425°C and compared against experimental results [24] (Figure 3.7), which shows a quite good agreement for the three temperatures.

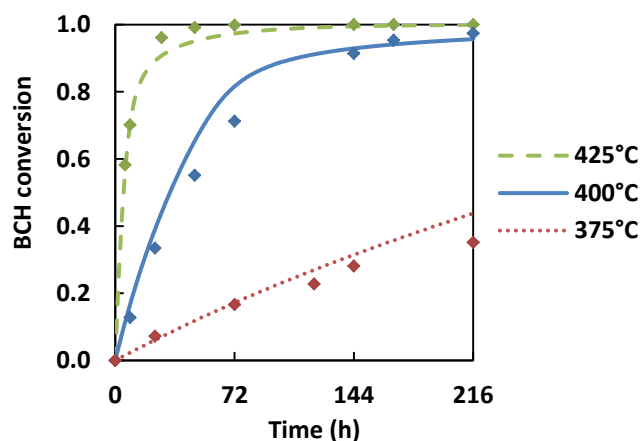


Figure 3.7 Comparison between experimental and simulated BCH conversion (lines correspond to simulations and dots to experimental data [24])

3.2 Main pyrolysis products

In this section, product yields over time (expressed in molar fraction) of the main pyrolysis products i.e. 4 chemical compounds of each predominant chemical family, are compared at 400°C and 100 bar in Figure 3.8:

- n-Alkanes: $C_1 + C_2$, C_3 , nC_4 and nC_5
- Cycloalkanes: cyclohexane, methylcyclohexane, ethylcyclohexane and methylcyclopentane
- Aromatic compounds: benzene, toluene, ethylbenzene and butylbenzene.

The simulated product yields of hydrogen, cyc1 and bicyc2 are also compared against experimental data (Figure 3.9). We can conclude that we obtain a quite good agreement between the experimental and simulated values for most of the products for BCH conversion up to 50% (until 72h at 400°C). For higher conversion, the partial secondary mechanism seems to be insufficient since simulated curves start to diverge from experimental data. However, the order of predominance is still kept within a given chemical class. One exception should be here mentioned concerning methane and ethane as selectivity between methane and ethane was not well reproduced by the model even though good results were obtained for the fraction $C_1 + C_2$.

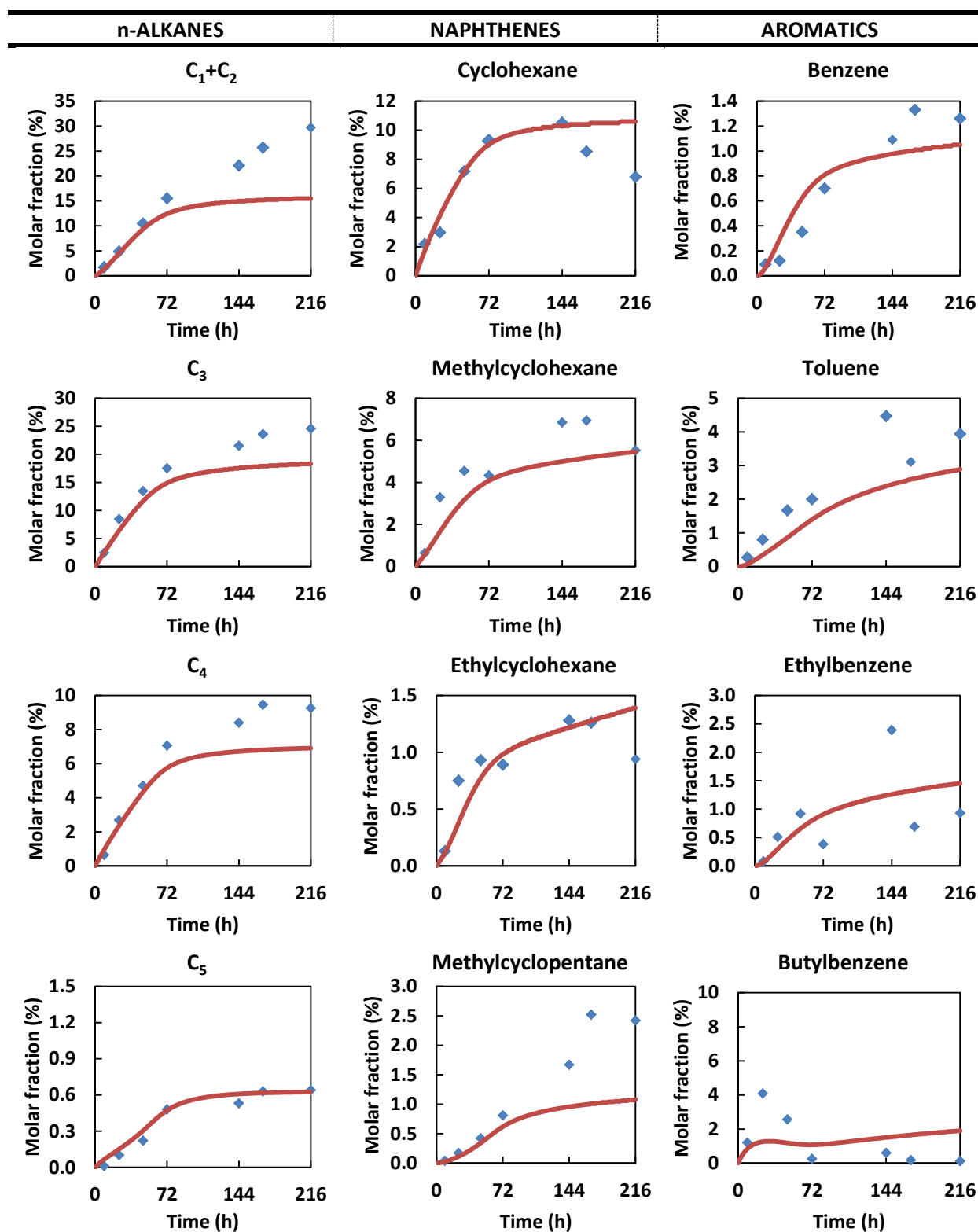


Figure 3.8 Comparison between experimental data (dots) and simulated data (line curves) of products yields at 400°C and 100 bar in molar fractions (%)

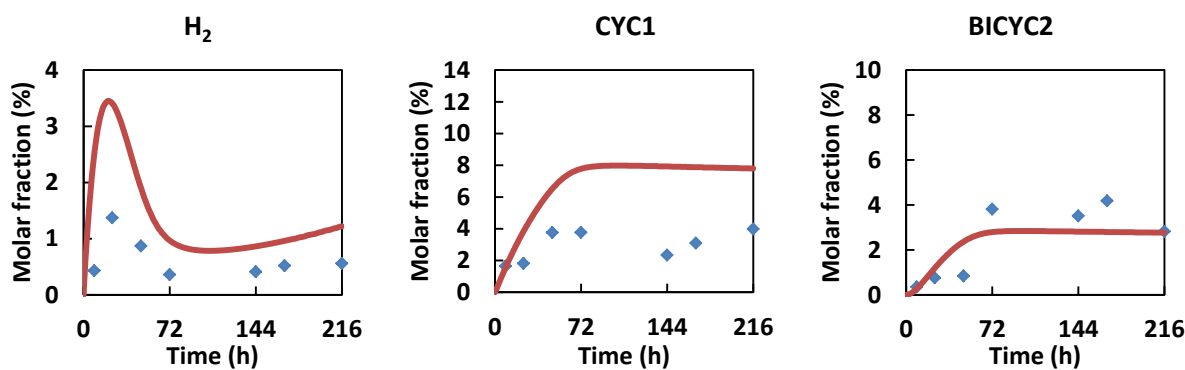


Figure 3.9 Comparison between experimental data (dots) and simulated data (line curves) of products yields at 400°C and 100 bar in molar fractions (%)

3.3 Chemical families

In a similar way than the fraction $C_1 + C_2$, it is interesting to verify trends of the different products regrouped by chemical family at the three temperatures (Figure 3.10) as it is usually done in petroleum geochemistry:

- **n-Alkanes** include C_1 , C_2 , C_3 , nC_4 , nC_5 and nC_6 .
- **Cycloalkanes** include cyclohexane, methylcyclohexane, ethylcyclohexane, propylcyclohexane and methylcyclopentane.
- **Cycloalkanes unsat** include cyclohexene, methylcyclohexene and ethylcyclohexene.
- **Aromatics** include benzene, toluene, ethylbenzene, propylbenzene and butylbenzene.

For the predominant chemical classes i.e. alkanes, cycloalkanes and aromatics, simulated curves have a quite good fitting with the experimental data: until 216h at 375°C (conversion range 0-20%), until 72h at 400°C (conversion range 0-50%) and until 9h at 425°C (conversion range 0-50%). Furthermore, the order of predominance of products chemical family is well simulated i.e. n-alkanes > cycloalkanes > aromatics.

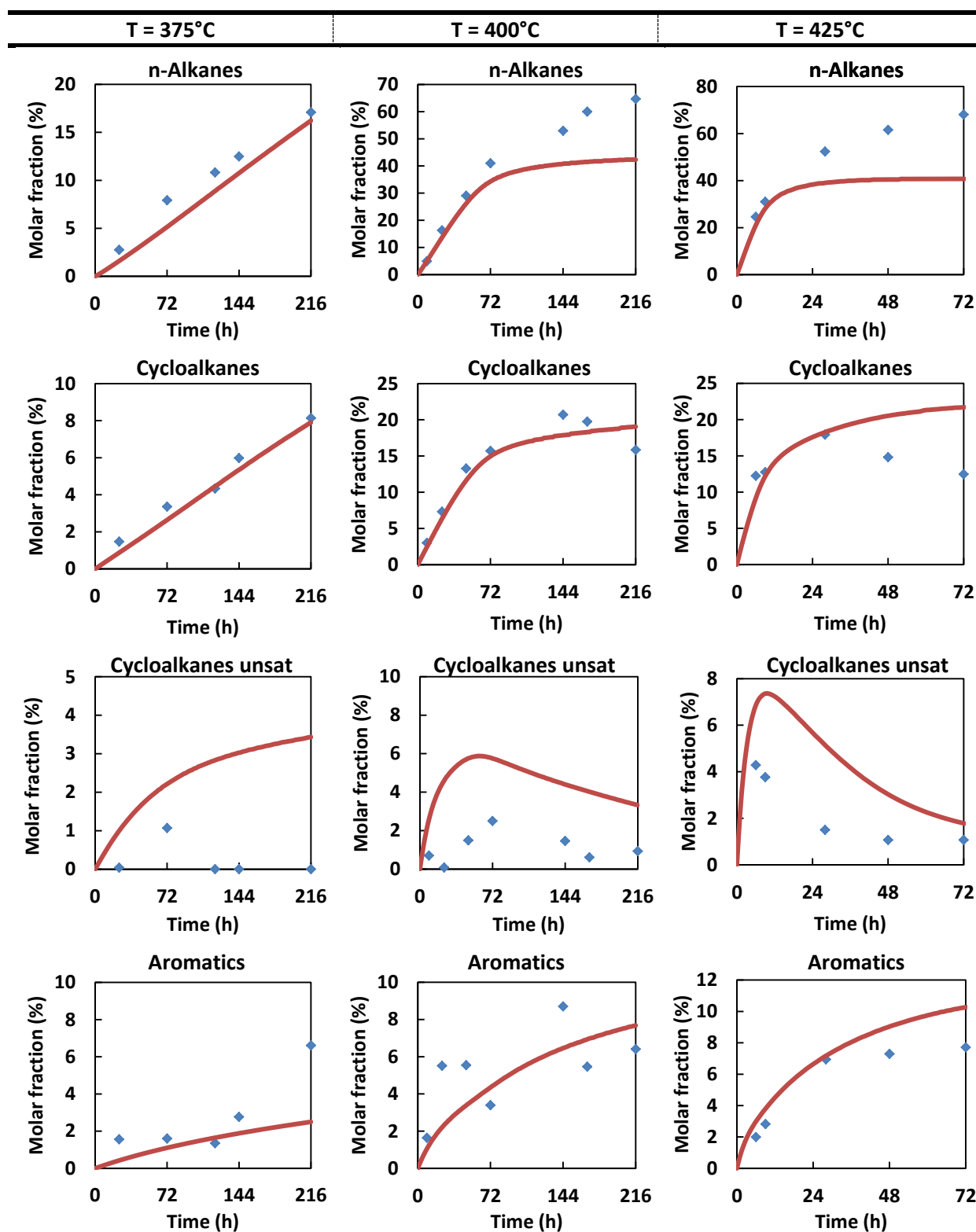


Figure 3.10 Figure Comparison of experimental and simulated yields of different chemical families (dots correspond to experimental data and lines to simulation)

The proposed mechanism allows simulating the thermal cracking of BCH at high pressure i.e. 100 bar and low temperature i.e. 375-425°C. A global agreement was reached against experimental data [24] for BCH conversion up to 50%, for both BCH conversion and main product yields (also by chemical families). Above a conversion of 50%, primary and secondary mechanisms are insufficient to fully describe the thermal cracking of BCH as all present species need to be considered as reacting species (n-ary mechanisms) like BCH, which induces much more reactions. Therefore, the validated mechanism can be extrapolated to the geological temperature e.g. 200°C.

4. Kinetic analysis of the mechanism

A kinetic analysis of BCH mechanism at a conversion of 35 % (obtained at 400°C after 48h) was made via flow analysis.

4.1 Flow analysis with different pathways at 400°C

Here we investigated the main reaction pathways at a conversion of 35% (Figure 3.11). Percentages along flows correspond to the fraction of the global rate of BCH consumption, which allow highlighting the main pathways to end-products.

Two pathways were identified as primary steps of the thermal decomposition of BCH: H-transfer reactions (92%) and molecular dehydrogenation leading to n-butylbenzene (8%). For the case of H-transfer reactions on BCH, the flow was divided in two groups depending on the final position of the radical point as it implies different reaction pathways: either on the ring (64%) or on the side alkyl chain (28%). Both ring and side radicals are subject to addition reactions and β -scissions. Due to the position of the radical point on the ring, β -scission could imply ring opening. It is worth noticing that ring opening is quite minor comparing to the side alkyl breaking (5% vs 24%), which confirms the assumption that ring opening is not very significant at low temperature.

Flow analysis also allows better understanding the predominant pathways which lead to the main pyrolysis products i.e. n-alkanes, cycloalkanes and aromatic compounds. Cycloalkanes mainly comes from side alkyl chain breaking reactions i.e. β -scission followed by H-transfer (11%) but another significant part (8%) comes from the hydrogenation of alkylcyclohexenes which are mostly formed by side alkyl chain breaking of side radicals (24%). The molecular pathway leading to alkylcyclohexenes i.e. Diels-Alder reactions has a very low contribution (1%) as the pathway to dienes is itself very minor. Alkylcyclohexenes mainly undergo addition reactions to form cyc1 and bicyc2 species. Thus, alkylcyclohexenes do not constitute the precursors of aromatic compounds in our

mechanism: the free-radical pathway presented earlier in this paper turns out to be very minor. The formation of alkylbenzenes seems to mainly come from breaking of the side alkyl chain of n-butylbenzene. Concerning the alkanes, they mainly come from breaking of the side alkyl chain (28%) of both ring and side radicals, which was expected. A minor part (3%) still comes from the β -scission of alkenyl radicals which are subsequent to ring opening.

It is interesting mentioning the formation of styrene in our model, whereas styrene is not observed at high pressure, both in our experimental conditions [24] and by simulation (molar fraction lower than 1%). On the contrary, at low pressure (around 1 bar), Freund and Olmstead [38] observed styrene in significant quantities. The mechanistic explanation to justify this drastic difference according to the pressure is that addition reactions are favored at high pressure. Subsequently, styrene (and respectively olefins) is quickly consumed by hydrogenation reactions, which was proved to occur in oil matrix [39] and by addition reactions with other radicals (H radical included).

4.2 Apparent activation energy and kinetic chain length

Apparent decomposition activation energy E_a of BCH was calculated at $T_1=400^\circ\text{C}$ and $T_2=200^\circ\text{C}$. Several simulations were made at 100 bar at very low conversion (1%) to calculate the initial consumption rate r_0 at different temperatures. At 400°C , E_a was found to be around 71.5 kcal/mol (frequency factor $A = 6.6 \times 10^{17} \text{ s}^{-1}$), which is a little higher than the one found in the experimental study i.e. 69 kcal/mol but it is still consistent. This value can be compared with the activation energy of MCH [21] at 400°C which is close to 63 kcal/mol. A significant gap (8 kcal/mol) between these two values seems to confirm the drastic difference in term of stability between methylated and alkylated compounds, which has already been observed for the case of aromatic compounds [9,40]. Simulations at 200°C displayed a lower value of 67 kcal/mol (frequency factor $A = 1.9 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) which is compatible with the value determined for a $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ saturated fraction from Safanya oil [3] i.e. 67.2 kcal/mol (frequency factor $A = 3.9 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$).

The kinetic chain length λ allows estimating how many times the propagation chain (decomposition of main radicals) occurs with one initiation reaction and determining whether propagation or initiation reactions controlled kinetics. It practically corresponds to the ratio of the rate of propagation reaction over the rate of the initiation or termination. At 100 bar and a conversion of 1%, the chain length is greater than 9.5×10^4 at 400°C and even greater at 200°C (over 6.5×10^6), which means that the BCH pyrolysis follows a very long chain free-radical mechanism: it is mainly controlled by propagation reactions at both temperatures 400°C and 200°C .

5. Discussion

5.1 Thermal stability of *n*-butylcyclohexane

In petroleum geochemistry, the thermal stability of a model compound and thus a chemical class is usually estimated by calculating its conversion as a function of the geothermal gradient (usually $1\text{-}2^\circ\text{C/My}$). The window of thermal stability of an oil [3,6], an oil fraction or a compound is usually estimated by calculating its half-life, which corresponds to the time when 50% of the compound is thermally cracked. Figure 3.12 shows the thermal degradation of BCH over geological time with a thermal gradient of 2°C/My and the evolution of the product yields of different chemical families i.e. *n*-alkanes, naphthenes (BCH excluded) and aromatic compounds.

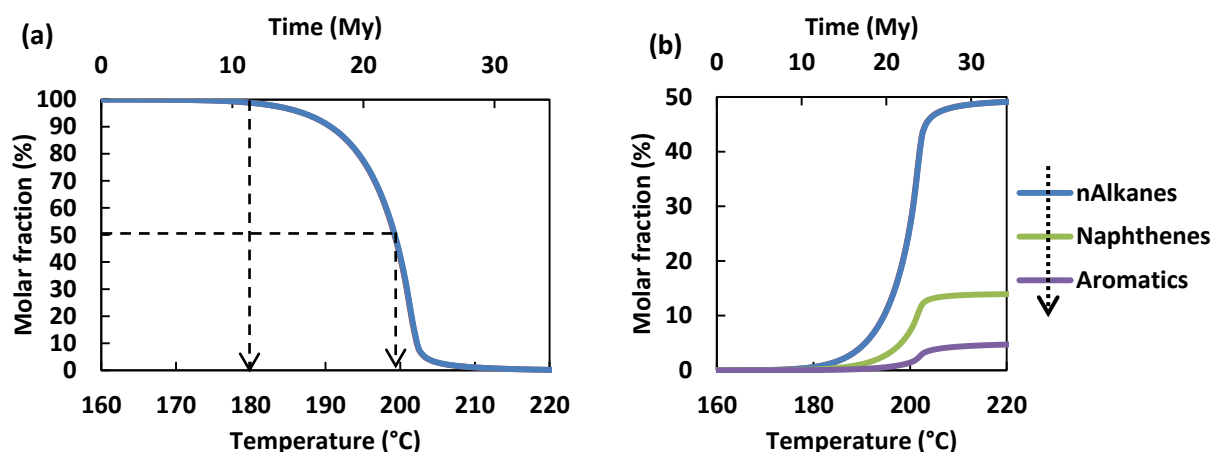


Figure 3.12 Thermal degradation of BCH (a) and production of products (b) and in function of a temperature profile (2°C per million year)

According to simulation results, we can conclude that BCH starts to undergo thermal cracking at 180°C and remains stable until nearly 200°C. Furthermore, thermal cracking of BCH over geological time results to a high level of n-alkanes (which implies an increase of the Gas Oil Ratio) i.e. 50%. It is worth mentioning that n-alkanes are generated as soon as BCH is cracked (from 180°C) whereas generation of naphthenes (190°C) and aromatic compounds (200°C) occurs later. These results are quite consistent with previous simulations on oil cracking at geological conditions, especially it was found by Béhar *et al.* [3] that saturated hydrocarbons (including both alkanes and cycloalkanes) start to crack above 180-190°C. There is however a nuance between these two cases as we are dealing with a pure compound BCH in our case. Thus, any mixture effect such as inhibition effect of naphthenoaromatic compounds eg. tetralin [12] or aromatic compounds eg. toluene [9] on the thermal cracking of n-alkanes are not here considered. Al Darouich *et al.* [13] found that the thermal cracking of light aromatic compounds such alkylbenzenes is significant above 160°C whereas Dominé *et al.* [6] showed that n-alkanes are much more stable as their thermal cracking starts around 215°C.

5.2 Influence of the temperature on the selectivity of products

As aforementioned, the final model is valid up to a BCH conversion of 50-60%. Thus, it can be extrapolated to geological temperature e.g. 200°C within this domain of conversion

Simulations at geological temperature allowed investigating the predominance of the different chemical families among pyrolysis products. Only the time range (20 millions of years) leading to a BCH conversion range of 0-50% was here studied as it corresponds to the validity domain of our kinetic model as shown before.

Cycloalkanes, commonly known as naphthenes in petroleum geochemistry, are pivot species between alkanes and aromatic compounds due to the presence of a cycle in their structure: experimental results showed that they can lead to the formation of n-alkanes via side chain breaking or ring opening (followed by C-C bond scissions) and aromatic compounds via aromatization pathways, which have already been described earlier in this paper via our model. The relative proportion of n-alkanes and aromatic compounds among pyrolysis products at 200°C is compared to the proportion of produced naphthenes in Figure 3.13.

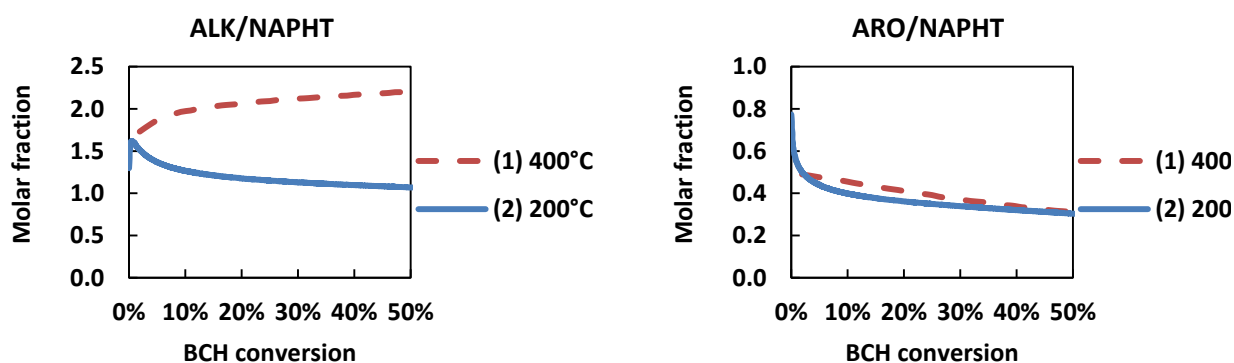


Figure 3.13 Ratio Alkanes/Naphthenes (left) and Aromatics/Naphthenes (right)

Concerning the tendency to aromatization, no major change occurs at both temperatures: the ratio aromatics/naphthenes tends to about 40% (more in favor to naphthenes). However, when it comes to the yield alkanes/naphthenes, an inversion occurs between 400°C and 200°C: at 400°C the yield increases in favor to n-alkanes up to over 2 whereas at 200°C the yield decreases to the plateau value of 1. Thus, at low temperature, the thermal cracking of a naphthene tends to lead to less n-alkanes in favor to naphthenes. This is consistent with the global composition of oil reservoirs where naphthenes and alkanes are in similar proportions.

5.3 Relative stability of n-butylcyclohexane, comparison with other model compounds

The differences of reactivity between n-alkanes and corresponding cycloalkanes (same number of carbon atoms) was already observed experimentally by Lai and Song [41] (Figure 3.14). We can notice from the diagram that our model confirms that the gap between n-alkanes and cycloalkanes seems to go thinner with an increasing length of alkyl chain in terms of thermal stability.

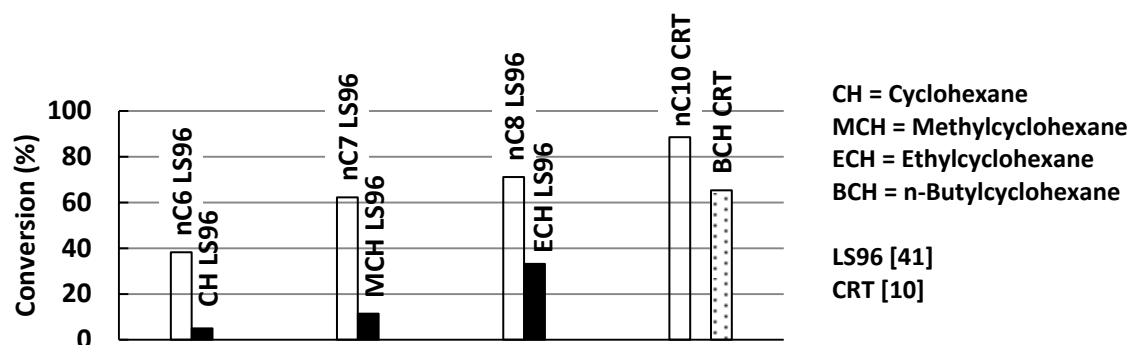


Figure 3.14 Comparison of conversion between n-alkanes (left) and naphthenes (right) at 450 and 20 bar after 4h (experimental data from Lai and Song [41])

Besides, the thermal stability of BCH is here compared with other model compounds of different chemical classes (Figure 3.15) and a comparison between the major chemical families among pyrolysis products will also be made. In the study of BCH pyrolysis [24], a comparison was made at 400°C and 100 bar between naphthenes, n-alkanes and aromatics compounds, which constitute altogether the main composition of oil reservoirs.

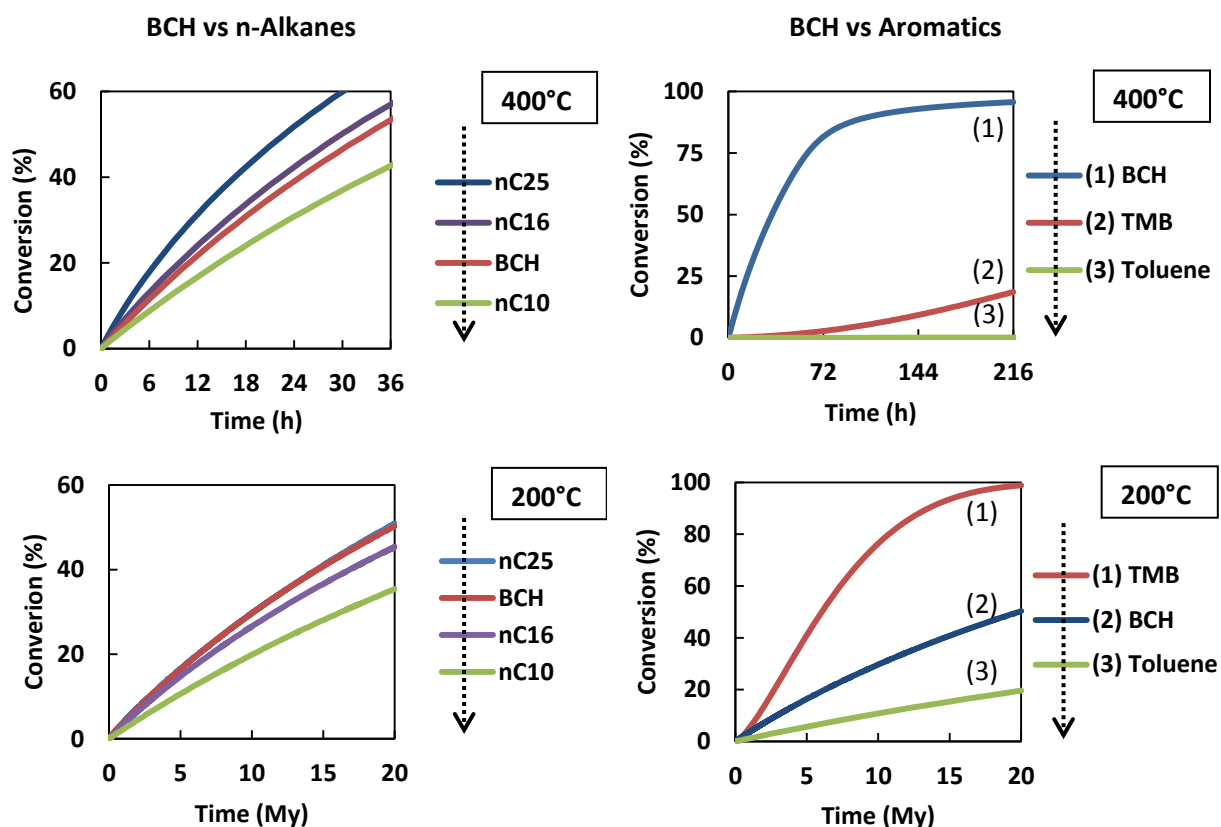


Figure 3.15 Comparison of simulated thermal stability between naphthenes and n-alkanes (left) and naphthenes and aromatics (right) at 400 and 200°C)

Two major points were observed: at same carbon number, the thermal stability of an alkylcyclohexane and n-alkane are quite similar whereas the equivalent aromatic compound i.e. alkylbenzene seems much less stable than the alkylcyclohexane. In this section, the same comparison is made but at geological temperature e.g. 200°C. The conversion (in %) curves are given in Figure 3.15, where the simulated conversion curve of BCH at 200°C and 100 bar is compared with simulated conversion curves of other model compounds. Concerning the n-alkanes, three model compounds were selected: nC₁₀, nC₁₆ and nC₂₅. Their conversion curves were simulated thanks to a model of thermal cracking of a mixture of n- and iso-alkanes developed by Burklé-Vitzthum *et al.* [11]. Concerning aromatic compounds, two model compounds were chosen: trimethylbenzene TMB [10] and toluene [9], which are both alkylbenzenes. Furthermore, all comparisons were made between pure compounds (no mixture effect).

At 200°C, the thermal stability of BCH is slightly lower than the one of its equivalent n-alkane i.e. nC₁₀. This could partly explain why naphthenes still remained in oil reservoirs over geological history. Furthermore, it is worth mentioning that no drastic difference between n-alkanes could be highlighted: up to a conversion of 25%, the profiles of conversion of nC₁₆ and nC₂₅ are very similar. Concerning the aromatic compounds, the profiles are completely different. At 400°C, the reactivity of BCH is much greater than TMB and toluene: for a BCH conversion of 50%, TMB and toluene are barely consumed. At 200°C, an inversion occurs since TMB becomes much more reactive than BCH and toluene: for a BCH conversion of 50%, TMB is nearly completely consumed whereas the conversion of toluene is about 20%. Thus, the less the temperature is, the more reactive TMB becomes compared to toluene and BCH. Therefore, it seems that the reactivity of aromatic compounds increases compared to naphthenes with a decreasing temperature. This point is consistent with the results of a previous study of oil cracking [3]. While, for a given thermal maturity, both yields of saturated (either aliphatic or cyclic) and aromatic hydrocarbons decrease but with a different rate, there is a significant difference between laboratory and geological conditions. Globally, saturated compounds get thermally cracked faster than aromatic compounds among oil at laboratory temperature e.g. 450°C whereas the phenomenon is reversed at geological temperature e.g. 200°C. Meantime, both our results and the previous ones [23] showed how important it is to build a robust kinetic mechanism to allow extrapolation to geological temperature and highlighting phenomena such as the inversion of thermal stability.

6. Conclusion

This paper reports the kinetic modeling of the pyrolysis of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) and low temperature (below 450°C) which led to the construction of a model mainly based on free-radical mechanism involving 39 molecular species with a total of 833 reactions. The primary mechanism was written in an exhaustive way but by neglecting the formation reaction of biradicals and a partial secondary mechanism was also included to mainly describe the reactions of formation and decomposition of aromatic compounds. The model was tested against experimental published data at 100 bar, between 375°C and 425°C and appeared robust enough in the conversion range [0-50%] to be simulated at geological temperature (200°C) in this conversion range. Flow analysis at 400°C allowed determining predominant pathways and showed that ring opening by β -scissions is minor. Another major point is that n-butylbenzene seems to come directly from the dehydrogenation of n-butylcyclohexane and then undergoes the breaking of its side alkyl chain like n-butylcyclohexane to form benzene, toluene and ethylbenzene. Thus, the free-radical aromatization pathway from alkylcyclohexenes is minor at 400°C. Our model shows that the pyrolysis leads to normal alkanes > alkyl cyclics > alkyl aromatics, in order of predominance: breaking of alkyl side chain reactions prevail on dehydrogenation reactions and ring opening at 400°C and 100 bar.

Simulations at geological temperature (200°C) showed that the selectivity of pyrolysis products is modified in comparison with results at 400°C: whereas the ratio between aromatic compounds and naphthenes seems unaffected, the ratio between n-alkanes and naphthenes drastically decreases to 1. This is actually consistent with the average composition of oil reservoirs where cyclic and aliphatic compounds are in similar proportions in the saturated phase. Comparisons at 200°C of the thermal stability of BCH with other model compounds of other chemical classes pointed out another order of thermal stability than at 400°C: aromatic compounds are much less stable than naphthenes at equivalent carbon number whereas n-alkanes are slightly more stable. Furthermore, at 200°C the discrimination between aromatic compounds in terms of thermal stability is much wider than between n-alkanes.

As a major chemical class in oil reservoirs and due to their particular structure, cycloalkanes are key compounds to better understand interconversions between main chemical classes i.e. alkanes (n- and iso-), cycloalkanes (alkylcyclohexanes) and aromatics (alkylbenzenes) in geological conditions (several hundred bars and 200°C). This model could provide some answers of the thermal stability of petroleum fluids as the three major classes have been elucidated. In the next step of this study, the pyrolysis of the mixture n-butylcyclohexane / n-octane will allow to investigate the possible kinetic effect of naphthene on the thermal degradation of normal alkanes in reservoir oils.

Références de l'article 2

- [1] **B.P. Tissot, D.H. Welte**, Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag, 1984.
- [2] **T. Al Darouich**, F. Behar, C. Largeau, Pressure effect on the thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – Implications for deep prospects, *Org. Geochem.* 37 (2006) 1155–1169. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.04.004.
- [3] **F. Behar**, F. Lorant, L. Mazeas, Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking, *Org. Geochem.* 39 (2008) 764–782. doi:10.1016/j.orggeochem.2008.03.007.
- [4] **V. Burklé-Vitzthum**, R. Michels, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, Mechanistic modeling of the thermal cracking of decylbenzene. Application to the prediction of its thermal stability at geological temperatures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 5791–5808. doi:10.1021/ie030086f.
- [5] **R. Bounaceur**, V. Warth, P.-M. Marquaire, G. Scacchi, F. Dominé, D. Dessort, et al., Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 64 (2002) 103–122.
- [6] **F. Dominé**, R. Bounaceur, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, D. Dessort, B. Pradier, et al., Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model, *Org. Geochem.* 33 (2002) 1487–1499.
- [7] **G.W. Mushrush, R.N. Hazlett**, Pyrolysis of organic compounds containing long unbranched alkyl groups, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 23 (1984) 288–294. doi:10.1021/i100015a004.
- [8] **A.K. Burnham**, R.H. Sanborn, H.R. Gregg, Thermal dealkylation of dodecylbenzene and dodecylcyclohexane, *Org. Geochem.* 28 (1998) 755 – 758. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00032-1.
- [9] **F. Lannuzel**, R. Bounaceur, R. Michels, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, An extended mechanism including high pressure conditions (700bar) for toluene pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 87 (2010) 236–247. doi:10.1016/j.jaap.2010.01.001.
- [10] **L. Fusetti**, F. Behar, R. Bounaceur, P.-M. Marquaire, K. Grice, S. Derenne, New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1,2,4-trimethylbenzene. Part I: A mechanistic kinetic model, *Org. Geochem.* 41 (2010) 146–167. doi:10.1016/j.orggeochem.2009.10.013.
- [11] **V. Burklé-Vitzthum**, R. Bounaceur, P.-M. Marquaire, F. Montel, L. Fusetti, Thermal evolution of n- and iso-alkanes in oils. Part 1: Pyrolysis model for a mixture of 78 alkanes (C1–C32) including 13,206 free radical reactions, *Org. Geochem.* 42 (2011) 439–450. doi:10.1016/j.orggeochem.2011.03.017.
- [12] **R. Bounaceur**, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, F. Dominé, O. Brévar, D. Dessort, et al., Inhibiting effect of tetralin on the pyrolytic decomposition of hexadecane. Comparison with toluene, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 4689–4701. doi:10.1021/ie0108853.
- [13] **T. Al Darouich**, F. Behar, C. Largeau, Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – experimental study and compositional modelling of molecular classes, *Org. Geochem.* 37 (2006) 1130–1154. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.04.003.

- [14] **V. Burklé-Vitzthum**, R. Michels, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, D. Dessort, B. Pradier, et al., Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions, *Org. Geochem.* 35 (2004) 3–31. doi:10.1016/j.orggeochem.2003.06.001.
- [15] **F.D. Mango**, The stability of hydrocarbons under the time-temperature conditions of petroleum genesis., *Nat. Lond. U. K.* 352 (1991) 146–8. doi:10.1038/352146a0.
- [16] **B.M. Fabuss**, R. Kafesjian, J.O. Smith, C.N. Satterfield, Thermal decomposition rates of saturated cyclic hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 3 (1964) 248–254.
- [17] **P.E. Savage, M.T. Klein**, Asphaltene reaction pathways. 4. Pyrolysis of tridecylcyclohexane and 2-ethyltetralin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1348–1356. doi:10.1021/ie00080a003.
- [18] **P.E. Savage, D.J. Korotney**, Pyrolysis kinetics for long-chain *n*-alkylbenzenes: experimental and mechanistic modeling results, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 499–502.
- [19] **S. Ratz**, P.E. Savage, L. Tan, Pyrolysis Kinetics for Long-Chain *n*-Alkylcyclohexanes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1805–1810. doi:10.1021/ie0007973.
- [20] **F. Zhang**, Z. Wang, Z. Wang, L. Zhang, Y. Li, F. Qi, Kinetics of decomposition and isomerization of methylcyclohexane: starting point for studying monoalkylated cyclohexanes combustion, *Energy Fuels.* 27 (2013) 1679–1687. doi:10.1021/ef302097s.
- [21] **R. Bounaceur**, V. Burklé-Vitzthum, P.-M. Marquaire, L. Fusetti, Mechanistic modeling of the thermal cracking of methylcyclohexane near atmospheric pressure, from 523 to 1273K: Identification of aromatization pathways, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 103 (2013) 240–254. doi:10.1016/j.jaap.2013.02.012.
- [22] **H. Wang**, E. Dames, B. Sirjean, D.A. Sheen, R. Tango, A. Violi, et al., A high-temperature chemical kinetic model of *n*-alkane (up to *n*-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, *n*-propyl and *n*-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, *JetSurF* version 2.0, (2010). (<http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html>).
- [23] **M. Akbar Ali**, V.T. Dillstrom, J.Y.W. Lai, A. Violi, Ab Initio Investigation of the thermal decomposition of *n*-butylcyclohexane, *J. Phys. Chem. A.* 118 (2014) 1067–1076. doi:10.1021/jp4062384.
- [24] **D.A. Rakotoalimanana**, F. Behar, R. Bounaceur, V. Burklé-Vitzthum, P.-M. Marquaire, Thermal cracking of *n*-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) - part 1: experimental study, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* (2016). doi:10.1016/j.jaap.2015.11.009.
- [25] **M.L. Poutsma**, Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal, *Energy Fuels.* 4 (1990) 113.
- [26] **P.E. Savage**, Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 54 (2000) 109–126.
- [27] **Y.-R. Luo**, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds.*, CRC Press, 2002.
- [28] **D. Nohara, T. Sakai**, Addition reaction of allyl radical and butadiene., *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1925–9. doi:10.1021/ie00082a028.

- [29] **H.M. Frey, D.H. Lister**, The thermal unimolecular decomposition of 1-methylcyclohexa-1, 4-diene, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* (1967) 509–511.
- [30] **S.W. Benson, R. Shaw**, Kinetics and mechanism of the pyrolysis of 1,4-cyclohexadiene, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 985–992.
- [31] **P. Barbé**, F. Battin-Leclerc, G. Côme, Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 92 (1995) 1666–1692.
- [32] **I. Ziegler**, R. Fournet, P.M. Marquaire, Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon Part I. Experimental and modelling study of the formation of toluene and aliphatic species, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 73 (2005) 212–230. doi:10.1016/j.jaap.2004.12.005.
- [33] **D.L. Allara, R. Shaw**, A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules, *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 9 (1980) 523–560. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.555623.
- [34] **J.A. Manion**, R.E. Huie, R.D. Levin, D.R. Burgess Jr., V.L. Orkin, W. Tsang, et al., NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.09, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320., (n.d.). <http://kinetics.nist.gov/>.
- [35] **C. Muller**, V. Michel, G. Scacchi, G. Come, THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 92 (1995) 1154–1178.
- [36] **S.W. Benson**, *Thermochemical Kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters.* 2nd Ed., Wiley, 1976.
- [37] **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 Labs., Livermore, CA (USA), 1989.
- [38] **H. Freund, W.N. Olmstead**, Detailed chemical kinetic modeling of butylbenzene pyrolysis, *Int. J. Chem. Kinet.* 21 (1989) 561–574.
- [39] **A.K. Burnham**, H.R. Gregg, R.L. Ward, K.G. Knauss, S.A. Copenhaver, J.G. Reynolds, et al., Decomposition kinetics and mechanism of n-hexadecane-1, 2-13 C 2 and dodec-1-ene-1, 2-13C2 doped in petroleum and n-hexadecane, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61 (1997) 3725–3737.
- [40] **V. Burklé-Vitzthum**, R. Michels, R. Bounaceur, P.-M. Marquaire, G. Scacchi, Experimental study and modeling of the role of hydronaphthalenics on the thermal stability of hydrocarbons under laboratory and geological conditions, *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 (2005) 8972–8987. doi:10.1021/ie050381v.
- [41] **W.-C. Lai, C. Song**, Pyrolysis of alkylcyclohexanes in or near the supercritical phase. Product distribution and reaction pathways, *Fuel Process. Technol.* 48 (1996) 1–27. doi:10.1016/0378-3820(96)01030-2.

**Etudes d'autres systèmes réactionnels
impliquant des naphènes**

Dans ce chapitre, nous étudierons, dans une première partie (A), la pyrolyse de la butyldécane. Dans une partie B, nous étudierons la pyrolyse du mélange n-butylcyclohexane/n-octane afin d'étudier l'influence des alcanes cycliques (naphtènes) sur la pyrolyse des n-alcanes. Dans la troisième partie (C), nous développerons un mécanisme de pyrolyse du mélange n-butylcyclohexane/n-octane afin de pouvoir extrapoler nos conclusions aux temps et températures géologiques (env. 200°C)

Partie A : Etude expérimentale de la pyrolyse du 1-n-butylidécane

Les composés bicycliques correspondent également à des molécules abondantes au sein des naphtènes dans les huiles HP/HT. Cependant, à l'instar des alkylcyclohexanes, les études expérimentales et/ou mécanistiques d'hydrocarbures bicycliques sont encore moins fréquentes dans la littérature. L'essentiel des travaux sur le craquage thermique de composés bicycliques concernent l'étude de la pyrolyse de la décane (Figure 4.1) à haute température, au-delà de 500°C, pour des pressions allant de 1 bar à une centaine de bars (conditions de raffinage).

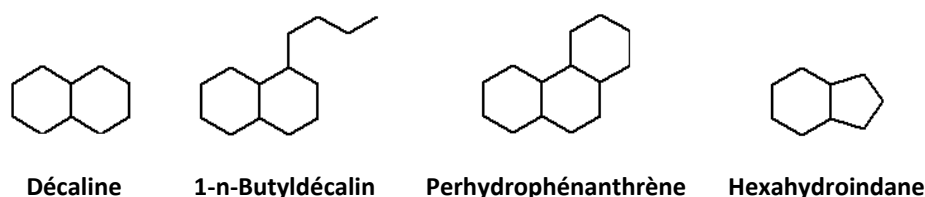


Figure 4.1 Structure de composés bi-et tricycliques

Bredael et Rietvelde (1967) ont initié les travaux sur la décane dans un but de comparaison avec la tétraline en termes de rendements en produits benzène, toluène et xylène (BTX) pour le procédé de steam cracking. En opérant entre 700°C et 950°C, à 0.5 bar et dans un réacteur à quartz chauffé avec N₂ comme gaz vecteur, ils ont montré que le craquage thermique de la décane conduit à l'ouverture d'un cycle pour former des composés alkylcycliques, qui sont ensuite très rapidement sujet à des réactions de désalkylation et de déshydrogénation. Ainsi, à 900°C le rendement en composés BTX est relativement important. Dans des conditions analogues, Virk *et al.* (1979) ont comparé la pyrolyse du cyclohexane, de la décane et du perhydrophénanthrène et ont proposé des schémas réactionnels radicalaires de décomposition pour expliquer la formation du benzène à partir de la décane et du perhydrophénanthrène. A l'aide d'une étude en réacteur tubulaire en quartz (600-800°C, 1 bar), Ondrushka *et al.* (1990) se sont intéressés aux voies de formation d'oléfines (hydrocarbures insaturés) et d'espèces cycliques insaturées, en particulier le

3-méthylènenecyclohexène en proposant des schémas radicalaires. Ils ont également montré l'absence de formation de naphthalène dans les conditions opératoires choisies. Dans une étude comparative avec le n-décane et la tétraline dans des conditions supercritiques (550-750°C, 2-100 bar), Stewart et al. (1998) ont montré une tendance de contraction de cycle C6 en cycle C5 favorisée lorsque la pression augmente en suivant des produits de pyrolyse tels que des indanes ou indènes.

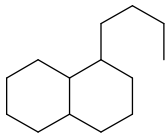
Ces études ont été motivées par une volonté de construire un mécanisme radicalaire plus ou moins détaillé de la pyrolyse de la décaline dans le but de comprendre le craquage thermique et l'oxydation à haute température de carburants e.g. jet fuels. Chae et Violi (2007) ont ainsi appliqué une approche *ab initio* pour mettre en évidence les voies prépondérantes de décomposition thermique de la décaline dans la gamme 550-1300°C à pression atmosphérique. Dagaut *et al.* (2013) ont proposé un mécanisme radicalaire détaillé (11000 réactions) de pyrolyse de la décaline, qu'ils ont ensuite validé à haute température (> 500°C) et à pression atmosphérique en s'appuyant sur les résultats de l'étude structure/réactivité de Zámotný *et al.* (2010). Ce mécanisme a été très récemment revu par Zhu *et al.* (2014) pour rendre compte des résultats obtenus à haute pression (20-50 bar).

Pour conclure ce bref état de l'art, la pyrolyse de la décaline a été étudiée principalement à haute température (>500°C) et à pression atmosphérique avec quelques études à haute pression (50 bar) soit dans une optique de mieux comprendre la cinétique d'oxydation de jet-fuels ou de justifier un meilleur rendement en oléfines et composés BTX en comparaison avec la tétraline (steam-cracking). Dans cette partie, nous allons étudier le composé 1-n-butylidécane (Tableau 4.1), pour mettre en évidence d'une part l'effet du cycle supplémentaire par rapport au n-butylcyclohexane et, d'autre part, l'effet de la chaîne alkyle latérale par rapport à la décaline.

1. Conditions opératoires

Au regard des analyses d'huiles de réservoirs et selon la disponibilité des molécules au niveau des fournisseurs, le composé butylidécane a été choisi comme composé modèle bicyclique (Tableau 4.1). Ce dernier a été synthétisé et fourni par BOC Sciences (Creative Dynamics Inc. USA). La pureté du produit est certifiée à 98% et les impuretés sont essentiellement des isomères de configuration, identifiées par chromatographie gazeuse.

Tableau 4.1 Structure du butyldécane (BD)

Compound	Formula	Structure	M (g/mol)	Density
BD	C₁₄H₂₆		194	0.849

La même démarche expérimentale, que celle détaillée dans le chapitre 2, a été appliquée pour étudier la pyrolyse du butyldécane à haute pression. En revanche, l'étude de pyrolyse à 100 bar s'est « limitée » à une seule température 400°C. Des bilans de masse systématiques (Tableau 4.2) ont été également établis afin de garantir une récupération quasi-totale et donc un bon dosage quantitatif des produits de réactions. Pour une condition de pyrolyse donnée, 4 fractions sont considérées : la fraction « Gas » (essentiellement des hydrocarbures de C₁ à C₅ et H₂), la fraction « BD » (quantité restante en réactif), la fraction C₆₊ (regroupant tous les hydrocarbures à partir de C₆ solubles dans le pentane) et la fraction « DCM » (regroupant les hydrocarbures insolubles dans le pentane mais solubles dans le dichlorométhane). On peut remarquer que contrairement au n-butylcyclohexane, nous n'avons pas détecté de résidu solide noir. Pour chaque condition, 2 tubes au minimum ont été chauffés et analysés pour vérifier la reproductibilité de nos résultats : les valeurs affichées dans Tableau 4.2 correspondent ainsi à des valeurs moyennes.

Tableau 4.2 Bilans massiques de la pyrolyse de BD dans les tubes en or à 400°C

t h	Charge mg	Gas	BD	C ₆₊ mg/g	DCM	total	Conversion %
0	100	0	1000.0	0	0	1000.0	0
9	101.7	22.7	902.6	38.4	0	963.7	9.7
24	102.0	48.1	821.6	92.5	0.9	963.0	17.8
48	77.0	125.8	698.0	144.0	1.5	969.3	30.2
72	77.0	171.2	584.3	207.4	2.6	965.5	41.6
144	52.4	242.9	310.0	421.9	3.1	978.0	69.0

Nous avons obtenu des bilans massiques satisfaisants (> 96%), ce qui valide la qualité de nos résultats expérimentaux. Du fait du protocole expérimental choisi, les composés en C₅ ne sont pas totalement identifiés et dosés. L'analyse des gaz permet néanmoins d'en estimer une fraction. L'écart au bilan peut également être attribué à la perte en masse du tube en or inhérente au protocole d'ouverture (estimée à env. 1-2 mg/g) et aux traces mal dosées en chromatographie gazeuse.

2. Résultats expérimentaux

2.1 Produits de réaction

Un exemple de chromatogramme est donné dans la Figure 4.2 **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** pour illustrer les produits identifiés dans la fraction C₆₊ lors de la pyrolyse du 1-n-butyl-décaldène. Ces produits correspondent à la fraction C₆₊ des bilans massiques (Tableau 4.2).

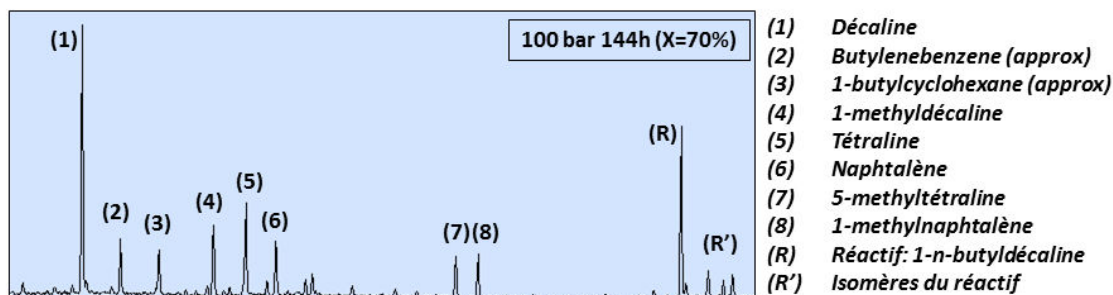
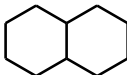
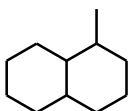
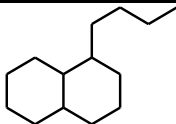
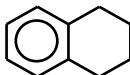
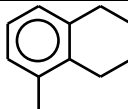
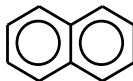
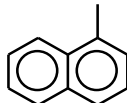


Figure 4.2 Chromatogramme des produits de pyrolyse du BD à 400°C, 100 bar pendant 144h

On peut remarquer le nombre finalement assez petit de produits en C₆₊ : on distingue 6 produits principaux. Les produits (2) et (3) n'ont pas pu être identifiés de manière certaine par spectromètre de masse (% de correspondance trop faible pour valider les structures proposés par la banque de données) : une structure voisine est tout de même proposée et reste cohérente avec les données de la littérature concernant la pyrolyse de la décaldène. Les produits, qui ont été quantifiés lors de l'étude de ce composé, sont rassemblés dans le Tableau 4.3, et ont été classés par familles chimiques. La phase « Gas » est essentiellement composée de n-alcanes et iso-alcanes ainsi que d'une faible proportion en alcènes et en H₂, tandis que la phase C₆₊ est composée principalement de trois familles chimiques : les cycloalcanes (dérivés de la décaldène), les composés hydroaromatiques (dérivés de la tétraline) et les composés aromatiques (dérivés du naphtalène).

Tableau 4.3 Hydrocarbures quantifiés

Alcanes			
Méthane	Ethane	n-Propane	n-Butane
n-Pentane	Isobutane	Isopentane	
Alcènes			
Ethylène		Propylène	
Cycloalcanes			
			
Décaline (D)	1-Méthyldécaline (MD)	1-n-Butyldécaline (BD)	
Composés hydroaromatiques ou naphtèno-aromatiques			
			
Tétraline (T)	5-Méthyltétraline (MT)		
Composés aromatiques			
			
Naphtalène (N)	1-Méthylnaphtalène (MN)		

Au regard de l'ensemble des produits de pyrolyse, on peut affirmer qu'à l'instar du n-butylcyclohexane, l'ouverture du cycle ne semble pas se produire dans nos conditions expérimentales, haute pression (100 bar) et basse température (400°C). La distribution des produits semble plutôt suggérer des ruptures de la chaîne alkyle en position β et α du cycle, ainsi qu'une aromatisation progressive des deux cycles, on observe bien la transition décaline > tétraline > naphtalène. En revanche, contrairement à la pyrolyse de la décaline à haute pression, on n'observe pas en quantité détectable la formation de composé de type indane ou indène. De plus, on ne détecte pas également la formation de composés BTX. On peut alors supposer que la présence d'une chaîne latérale ne favoriserait la contraction de cycle qui a été observée préférentiellement dans le cas de la décaline à haute pression (Stewart *et al.* 1998).

2.2 Conversion

La conversion de la butyldécaline a été déterminée directement par différence entre la quantité initiale de réactif et la quantité restante après réaction, qui est, quant à elle, déduite par intégration de pic du chromatogramme. Les résultats (valeurs moyennes) à 400°C sont présentés dans la Figure 4.3 (les lignes correspondant à des tendances).

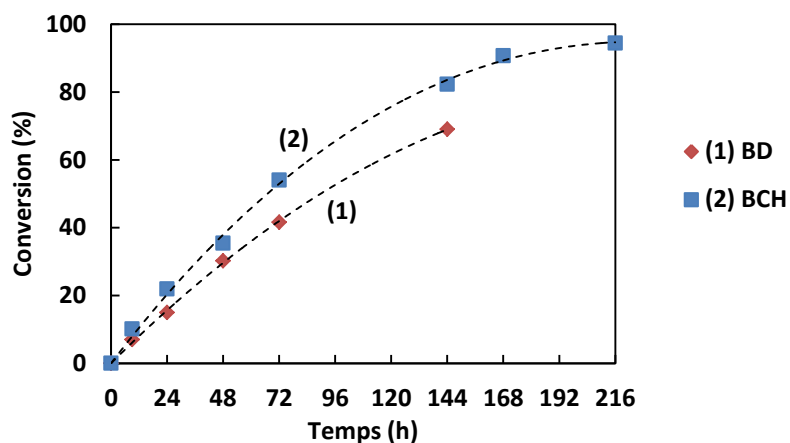


Figure 4.3 Comparaison de conversion à 400°C 100 bar entre la 1-n-butyldecaline (1) et le n-butylcyclohexane (2)

A 400°C, on constate que la butyldécaline et le n-butylcyclohexane ont une réactivité voisine, le composé bicyclique étant néanmoins légèrement moins réactif. Ainsi, la présence d'un deuxième cycle à proximité semble avoir un effet très légèrement inhibiteur sur la cinétique de craquage thermique d'un naphène.

2.3 Profils des produits

L'évolution des produits de pyrolyse à 400°C en fonction du temps, qui ont été dosés, est donnée dans le Tableau 4.4. Les courbes correspondant aux 4 produits principaux de la fraction « Gas » sont représentées dans la Figure 4.4 tandis que ceux des 6 produits de la fraction C6+ le sont dans la Figure 4.5.

Tableau 4.4 Evolution des fractions molaires (%) des produits à 400°C en fonction du temps

Produits						
	T (°C)	400				
	t (h)	9	24	48	72	144
	Conversion (%)	9.7	17.8	30.2	41.6	69.0
Fraction « Gas »						
H ₂		3.0	4.9	5.2	4.4	2.6
CH ₄		1.2	2.6	4.0	5.1	7.0
C ₂ H ₆		1.5	3.0	5.8	7.4	10.4
C ₂ H ₄		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
C ₃ H ₈		2.2	5.2	11.5	13.9	17.1
C ₃ H ₆		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
i-C ₄ H ₁₀		0.6	0.2	0.4	1.2	0.4
n-C ₄ H ₁₀		2.1	4.0	8.1	10.2	11.5
i-C ₅ H ₁₂		0.0	0.0	0.1	0.2	0.3
n-C ₅ H ₁₂		0.0	0.1	0.4	0.5	0.6
Fraction C6+						
Décaline		1.3	4.1	6.1	8.0	10.8
1-Méthyldécaline		0.3	0.8	1.2	1.5	2.0
Tétraline		0.6	1.6	3.0	4.3	8.6
5-Méthyltétraline		0.3	0.6	1.6	1.9	4.1
Naphtalène		0.0	0.2	0.7	1.1	3.6
1-Méthylnaphtalène		0.0	0.0	0.2	0.4	2.8

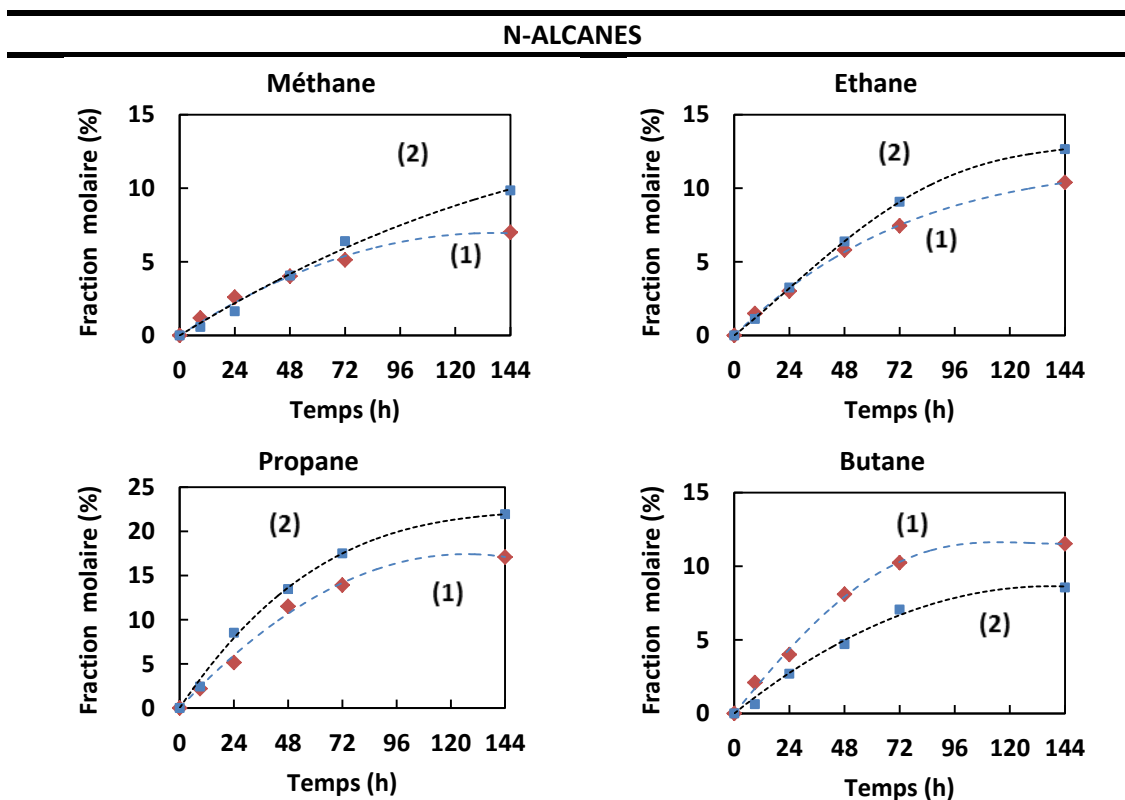


Figure 4.4 Evolution du profil des produits « Gas » à 400°C 100 bar : (1) BD (2) BCH (tendances en pointillés)

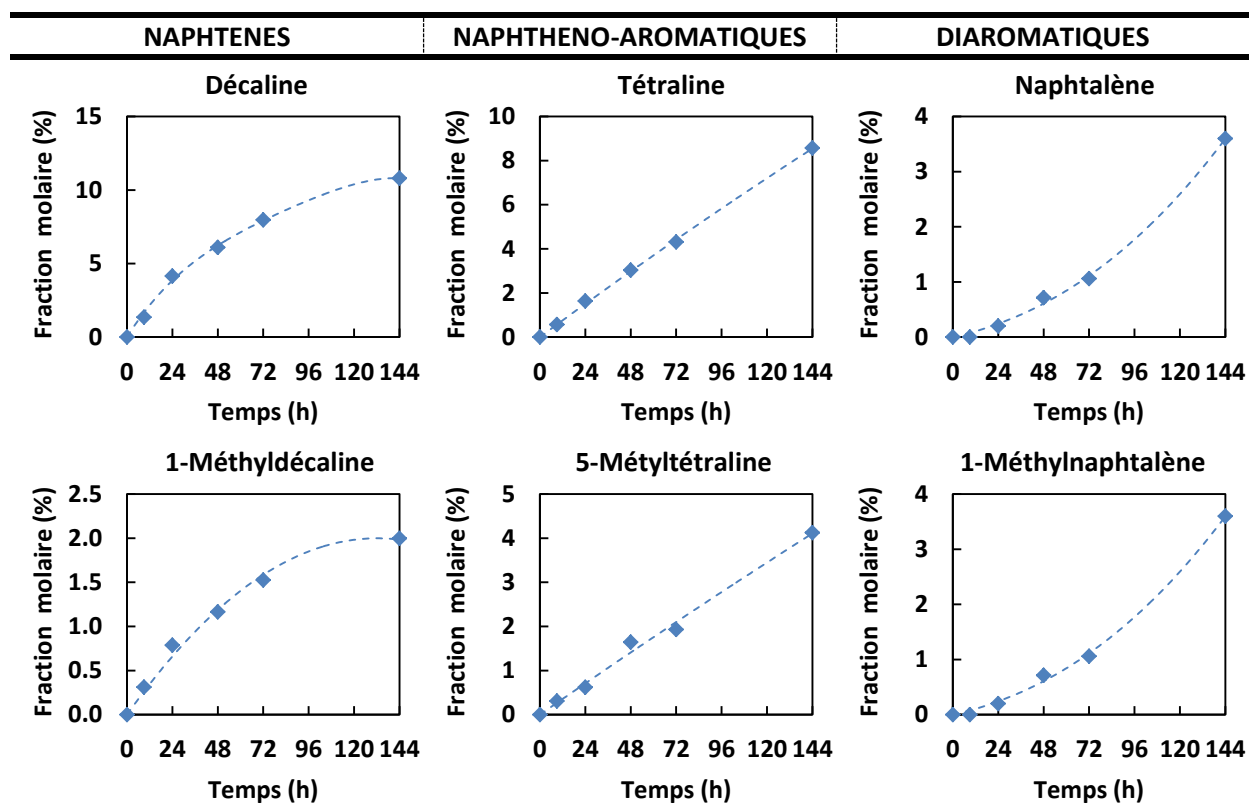


Figure 4.5 Evolution du profil des produits C₆₊ à 400°C 100 bar (tendances en pointillés)

Comparativement avec le n-butylcyclohexane, on peut observer un rendement inférieur en n-alcanes à l'exception du n-butane, ce qui laisserait à penser que la chaîne alkyle latérale aurait moins tendance à se détacher dans le cas de la n-butyldécane. Concernant les produits de la fraction C6+, on peut observer un rendement plus important en espèces non substituées par rapport à leurs équivalents méthylés. Le profil des produits aromatiques i.e. naphthalène et 1-méthyl-naphthalène (tangente nulle à l'origine) confirme bien que ces derniers correspondent à des produits secondaires, provenant de réactions d'aromatisation.

Un bilan de familles chimiques, très usuel en géochimie pétrolière, en fonction du temps est donné dans la Figure 4.6, dans laquelle est également rappelé le cas du n-butylcyclohexane (BCH). Dans le cas du 1-n-butyldecane, on obtient une grande majorité de n-alcanes (plus de 40% à 144h), suivis dans l'ordre de prédominance par les naphthènes, les naphthéno-aromatiques et finalement les diaromatiques. Cette distribution en famille chimique est similaire à celle obtenue dans le cas du n-butylcyclohexane, ce qui confirme que les deux composés modèles possèdent une chimie similaire de craquage thermique à haute pression. Par conséquent, la présence du second cycle de BD ne semble pas induire d'effet significatif.

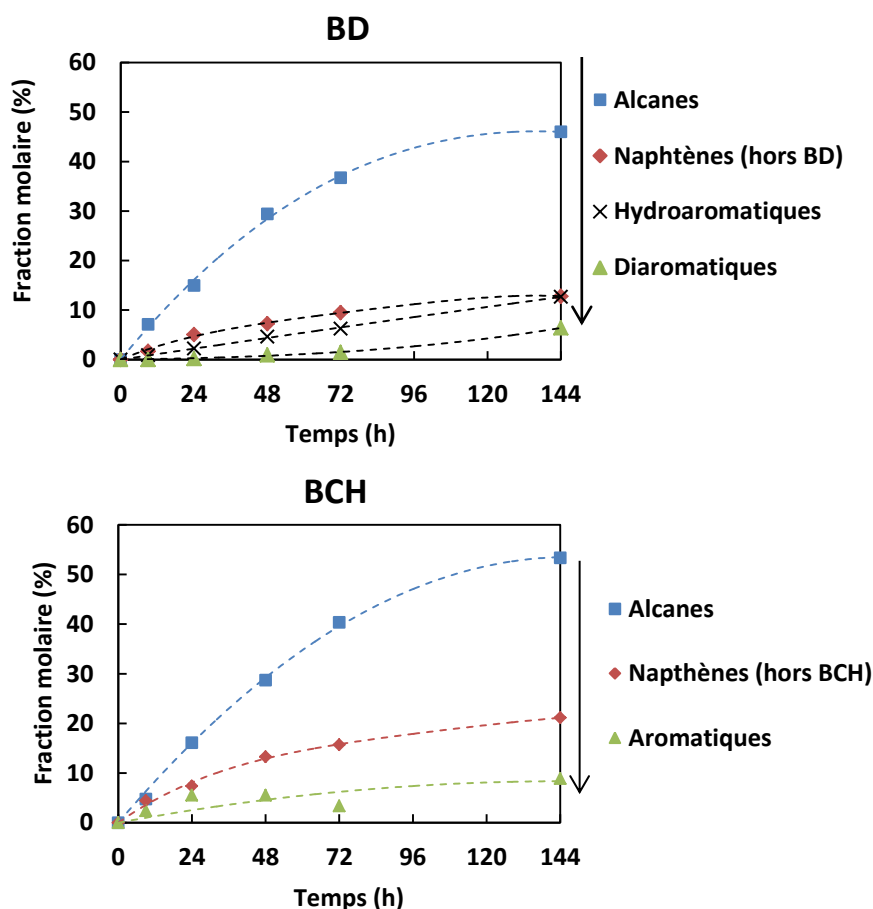


Figure 4.6 Evolution des produits par famille chimique à 400°C 100 bar (tendances en pointillés)

3. Proposition de schémas réactionnels

Cette section a pour but de proposer des schémas réactionnels radicalaires pour expliquer la formation des produits principaux de la phase C6+ i.e. décaline / 1-méthyl-décaline, tétraline / 5-méthyl-tétraline et naphthalène / 1-méthyl-naphthalène afin de guider un éventuel travail de modélisation cinétique de la pyrolyse de la butyl-décaline. En effet, étant donné la complexité des mécanismes radicalaires déjà existants de la décaline, comme celui de Dagaut *et al.* (2013), composé de près de 11 000 réactions, la construction d'un modèle radicalaire détaillé de la pyrolyse à haute pression de la butyl-décaline paraît ici très laborieuse dans l'état actuel de notre connaissance des naphthènes. De plus, la présence d'une chaîne latérale enlève toute symétrie possible à la molécule ; ce qui va dans le sens d'une complexification du mécanisme et d'un nombre encore plus élevés de processus élémentaires possibles

3.1 Formation des naphthènes

Par analogie avec le n-butylcyclohexane, les naphthènes sont principalement formés par rupture d'une liaison C-C de la chaîne alkyl latérale, comme décrit dans le chapitre 3. Plus précisément, la 1-n-butyl-décaline conduit d'abord par réaction de transfert d'hydrogène à la formation de 14 radicaux bicycliques (Figure 4.7), alors que dans le cas du n-butylcyclohexane, seuls 8 radicaux sont formés. Les radicaux R2 et R3 subissent alors une β -scission (liaison C-C) pour former respectivement d'une part du propylène et du but-1-ène et d'autre part la 1-méthyl-décaline et la décaline après une réaction de métathèse.

On peut également ajouter que la formation des n-alcanes i.e. méthane, éthane, propane et butane devrait suivre un schéma analogue de réaction et n'est pas par conséquent détaillée ici.

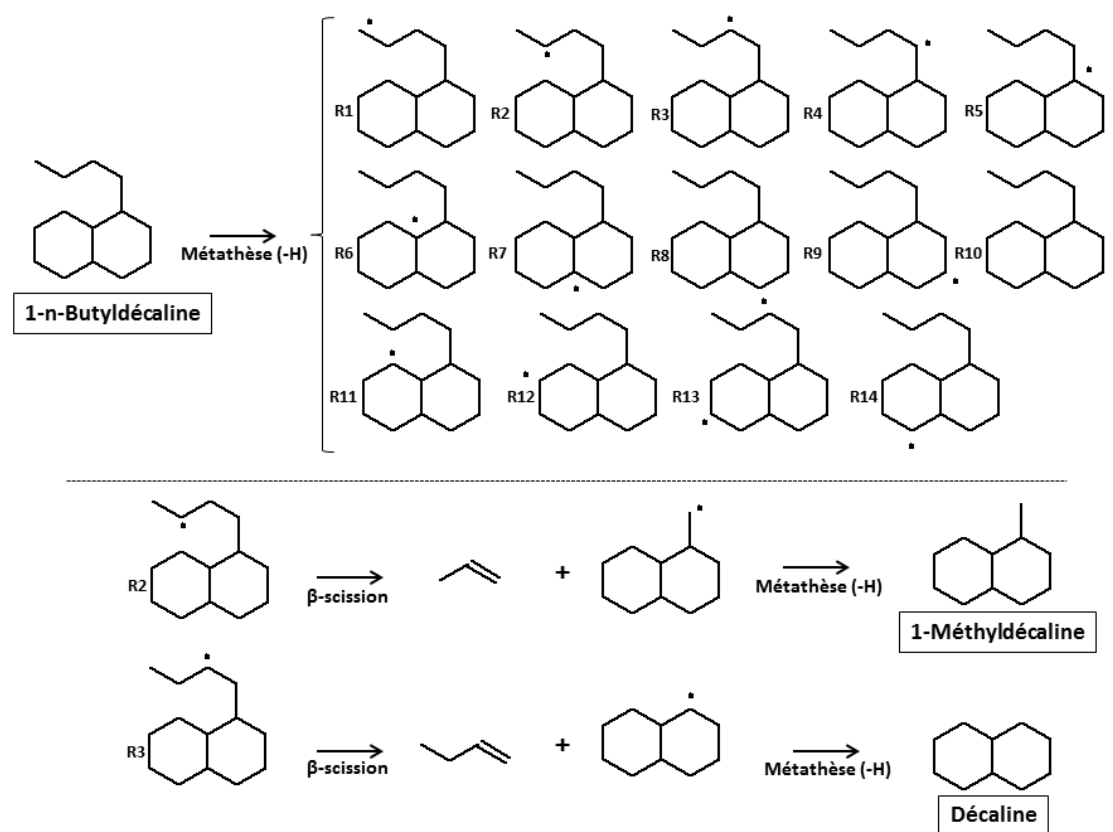


Figure 4.7 Voies de formation de la 1-méthyldecaldine et de la decaldine

3.2 Formation des naphténo-aromatiques

Le schéma d'aromatisation de la decaldine et de la 1-méthyldecaldine menant respectivement à la formation de la tétraline et de la 5-méthyltétraline est similaire à la voie d'aromatisation des alkylcyclohexenes lors de la pyrolyse du n-butylcyclohexane. Les étapes sont détaillées dans la Figure 4.8 et incluent des réactions successives de réactions de transfert d'hydrogène et de réactions de β -scission (liaison C-H). On peut également supposer l'existence d'une interconversion entre les espèces non substituées et les espèces méthylées par réaction d'ipso-addition, les radicaux $H^\bullet$ et $^\bullet CH_3$ étant présent dans le milieu réactionnel. Ces réactions sont d'autant plus favorisées par la présence du cycle insaturé stabilisateur. On peut également envisager l'effet inhibiteur des composés hydroaromatiques, ce qui pourrait expliquer une conversion moins rapide par rapport au n-butylcyclohexane.

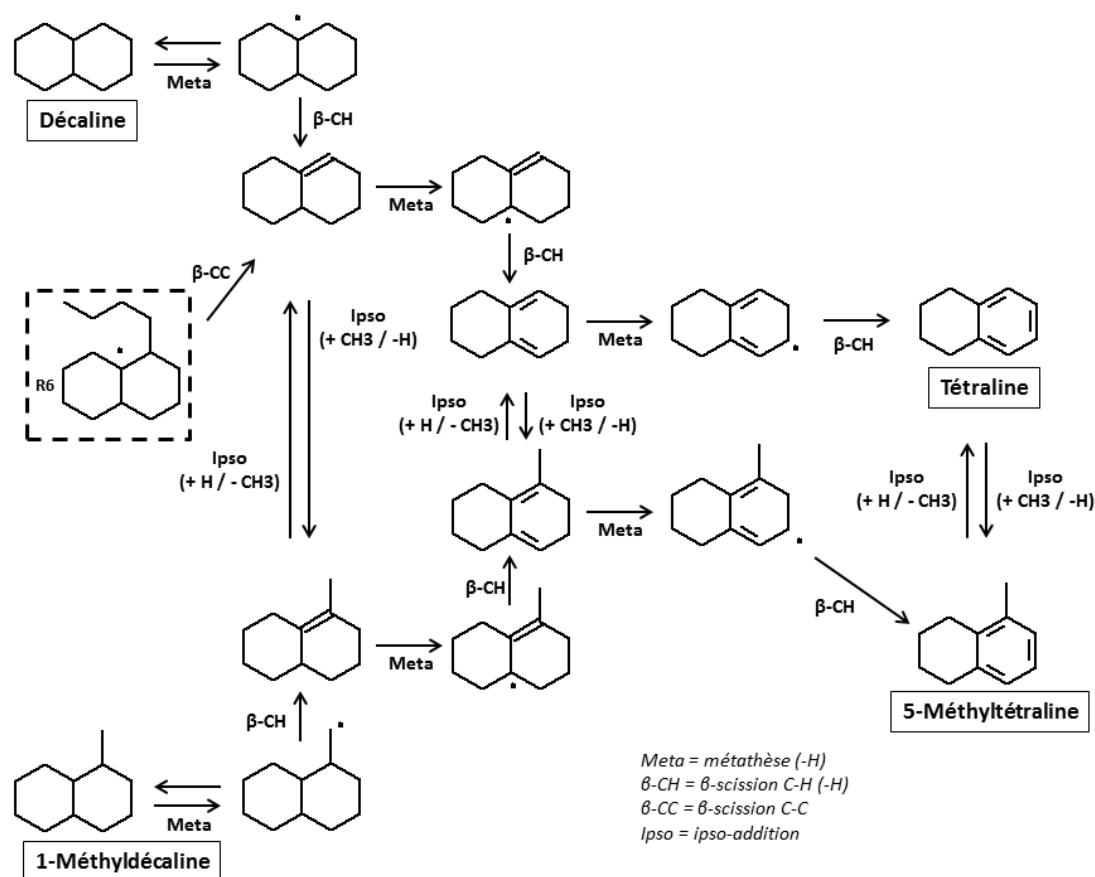


Figure 4.8 Voies de formation de la tétraline et de la 5-méthyltétraline

3.3 Formation des diaromatiques

La formation des diaromatiques ne représente que la suite logique à l'aromatisation d'un naphène en naphéno-aromatique. Les étapes sont ainsi détaillées dans la Figure 4.9. Du fait de la stabilité thermique légèrement supérieure de la butyldécane par rapport au n-butylcyclohexane, l'hypothèse d'une réaction moléculaire peut être également envisageable.

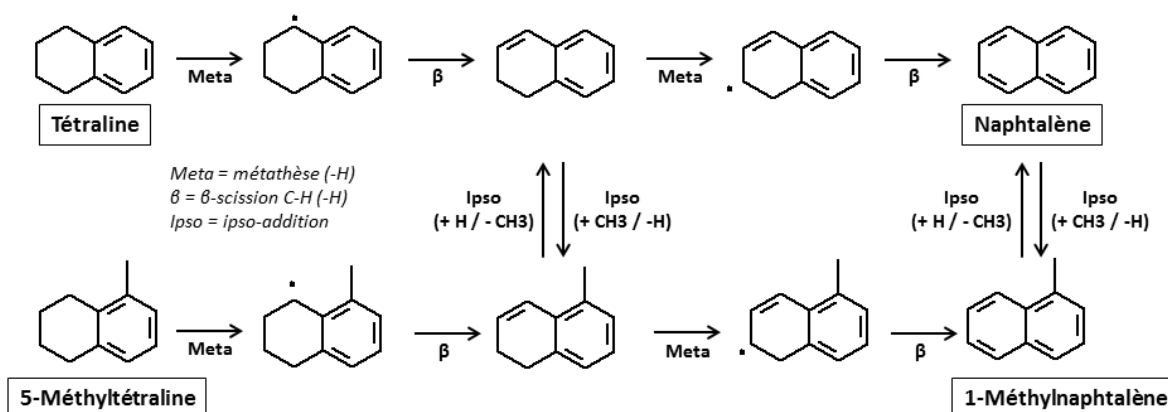


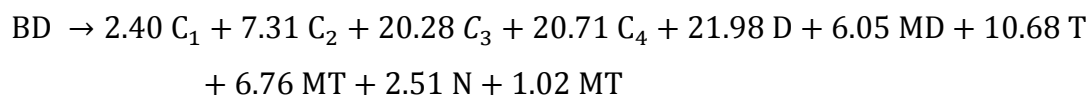
Figure 4.9 Voies de formation du naphthalène et du 1-méthylnaphtalène

4. Modèle cinétique stœchiométrique à 400°C et 100 bar

Concernant le rendement en produits de pyrolyse, le tableau 4.4 et les figures 4.4 et 4.5 indiquent une constante augmentation en fonction du temps à 400°C et 100 bar. Il semble ainsi envisageable de modéliser nos résultats expérimentaux sous la forme d'une seule réaction stœchiométrique. En supposant une loi cinétique d'ordre 1 par rapport au réactif, les paramètres cinétiques globaux et les coefficients stœchiométriques ont été obtenus par optimisation numérique par rapport aux données expérimentales (exprimées en fraction massique), à l'aide du logiciel IFP Geokin (Behar *et al.* 2008) suivant la méthode des moindres carrées. Cette méthode consiste à minimiser la fonction F suivante :

$$F = \sum_{k=1}^n r_k^2 \text{ with } r_k = w_k^{\text{exp}} - w_k^{\text{sim}}$$

où w_k et n correspondent respectivement à la fraction massique du produit k et au nombre total de produits. Nous avons obtenu l'équation stœchiométrique suivante (la nomenclature est donnée dans le tableau 4.3) :



Les résultats simulés avec ce modèle sont ensuite comparés avec nos données expérimentales dans la figure 4.10. De manière générale, un très bon accord est obtenu entre les résultats simulés et ceux expérimentaux, tant au niveau de la dégradation de BD qu'au niveau des rendements en produits, hormis pour le cas des hydroaromatiques et des diaromatiques, où le modèle commence à diverger à partir de 72h (sous-estimation des valeurs expérimentales). Ce résultat était attendu dans la mesure où ces composés correspondent à des produits secondaires (cf. section 3). Or un modèle en une seule étape ne peut prendre en compte ces réactions secondaires.

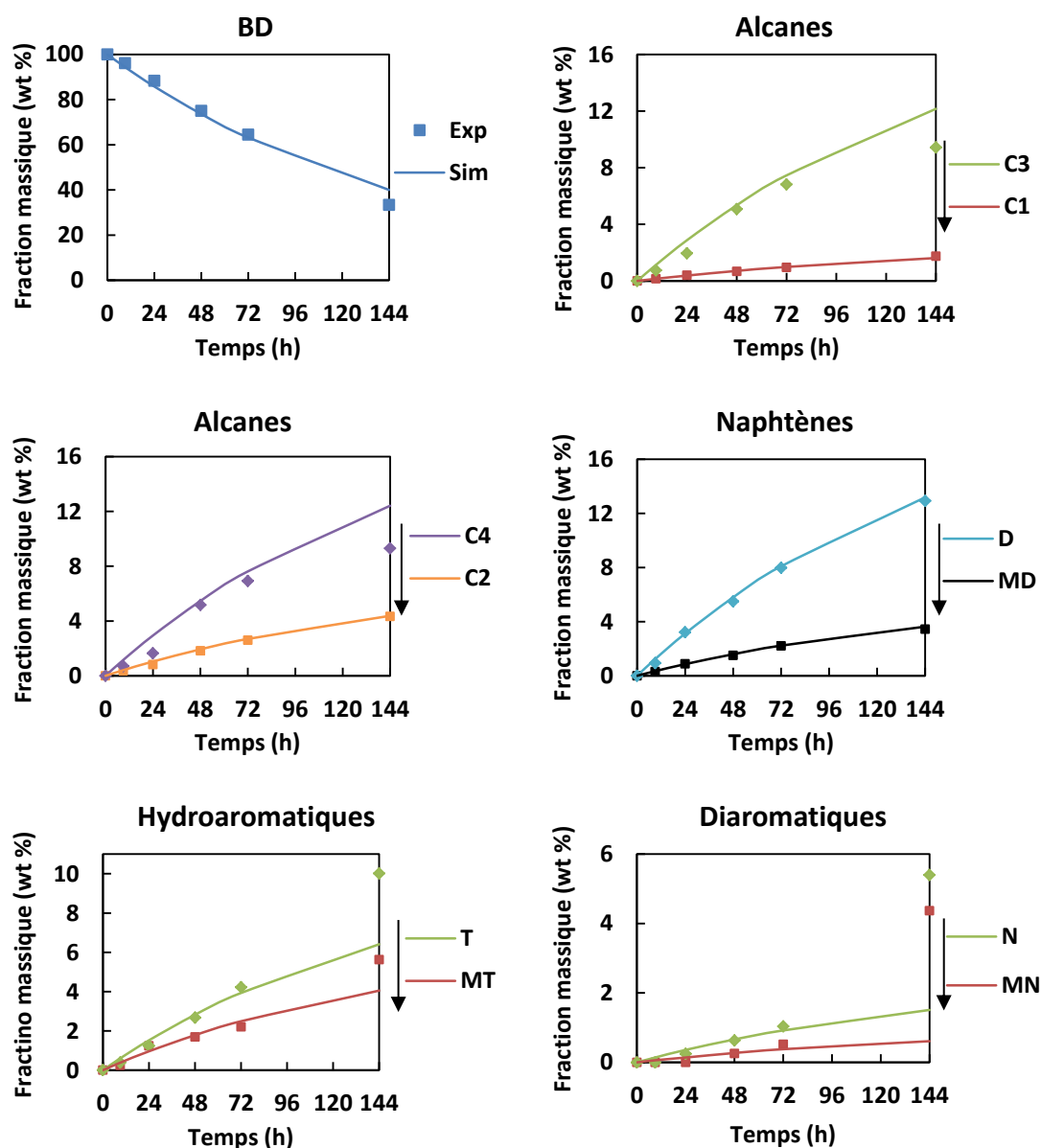


Figure 4.10 Comparaison entre les rendements expérimentaux (points) et simulés (lignes) en produits à 400°C

A l'aide de cette équation stœchiométrique, nous avons ensuite calculé une constante de réaction à 400°C : $k_{BD} = 1.83 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Pour rappel, une valeur de $2.44 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ a été obtenue pour le cas du n-butylcyclohexane (chapitre 2). En supposant une même énergie globale d'activation ($E = 69 \text{ kcal/mol}$), nous obtenons un facteur de fréquence pour la 1-n-butyl-décaldine de $5.0 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, dont la valeur est légèrement inférieure à celle du n-butylcyclohexane ($6.7 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$).

5. Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié le craquage thermique du 1-n-butyldécaline à haute pression (100 bar) et à 400°C, avec la même démarche expérimentale (tube en or) développée dans le chapitre 2.

A 400°C et 100 bar, la pyrolyse de la 1-n-butyldécaline conduit à la formation, en ordre de prédominance : des alcanes linéaires (de C_1 à C_4), des naphtènes (décaline et 1-méthylidécaline), des naphténo-aromatiques (tétraline et 5-méthyltétraline) et des diaromatiques (naphtalène et 1-méthylnaphtalène). A une conversion de 40%, on obtient 68 % d'alcanes, 18 % de naphtènes, 12% de naphténo-aromatiques et 2 % de diaromatiques (en fraction molaire). En comparaison avec la pyrolyse de la décaline à haute température ($> 600^\circ\text{C}$) et pression atmosphérique, il est intéressant de noter l'absence de formation de composés BTX. Nos données expérimentales ne mettent pas en évidence de différence significative entre le craquage thermique à haute pression de la 1-n-butyldécaline et du n-butylicyclohexane.

Nous avons ensuite proposé des voies réactionnelles à l'aide de processus radicalaires, afin d'expliquer la formation des produits principaux de pyrolyse. Les alcanes et les naphtènes sont ainsi formés par des réactions de rupture de la chaîne alkyle latérale tandis que les composés hydroaromatiques et diaromatiques sont issus de réactions d'aromatisation successives.

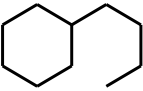
Partie B : Etude expérimentale de la pyrolyse du mélange n-octane/n-butylcyclohexane

L'extrapolation à basse température (200°C) de notre modèle cinétique représentant le craquage thermique du n-butylcyclohexane suggère que les n-alcanes et les naphènes ont une stabilité thermique voisine en conditions de réservoir. Dans cette partie, nous étudions l'effet cinétique possible d'un naphène sur la décomposition thermique d'un n-alcane en étudiant la pyrolyse du mélange n-octane/n-butylcyclohexane à haute pression (100 bar). Le n-octane a été choisi comme n-alcane de référence, puisqu'il a déjà été l'objet d'études récentes de mélanges binaires. Lannuzel *et al.* (2010) et Nguyen *et al.* (2012) ont respectivement mis en évidence l'effet inhibiteur du toluène et l'effet inducteur de H₂S et des composés thiols à haute pression sur la pyrolyse du n-octane. On a également observé l'effet inhibiteur du toluène et du décylbenzène sur la pyrolyse du hexadécane à haute pression (Bounaceur *et al.* 2002, Burklé-Vitzthum *et al.* 2004).

1. Conditions opératoires

Le composé modèle n-octane (Tableau 4.5) a été fourni par Alfa Aesar avec une pureté certifiée à 99%, ce qui a été vérifiée par chromatographie gazeuse.

Tableau 4.5 Propriétés du n-octane et du n-butylcyclohexane

Composé	Formule	Structure	M (g/mol)
BCH	C ₁₀ H ₂₀		140
nC8	C ₈ H ₁₈	-	114

La démarche expérimentale, détaillée dans le chapitre 2, a été également appliquée pour le mélange pour le mélange binaire n-octane/n-butylcyclohexane. Nous avons choisi d'étudier ce mélange avec un ratio massique 5 pour 1 (n-octane en excès) pour observer l'effet cinétique possible du n-butylcyclohexane sur la pyrolyse à haute pression (100 bar) du n-octane à 350°C et 400°C. Pour être en mesure de mieux distinguer cet effet, nous avons conservé la même quantité de n-octane à pyrolyser pur et en mélange (Tableau 4.6).

Des bilans massiques moyens (2 tubes au minimum) ont été ainsi établis pour garantir une récupération quasi-totale des produits de pyrolyse. Lors de la quantification des produits, 6 fractions

massiques ont été considérées : les quantités restantes en n-octane et en n-butylcyclohexane, respectivement « nC8 » et « BCH », les hydrocarbures C1-C5 et C6+, solubles dans le pentane, respectivement « Gas » et « C6+ », les hydrocarbures solubles dans le dichlorométhane, « DCM », et le solide éventuellement déposé sur les parois des tubes en or, « Res ».

Tableau 4.6 Bilans massiques de la pyrolyse du binaire n-octane / n-butylcyclohexane dans les tubes en or

T	t	Charge		Gas	nC8	BCH	C ₆₊	DCM	Res	total	Conversion	
°C	h	nC8	BCH	mg/g (masse totale)							nC8	BCH
		mg									%	
350	0	99.6	0	0	1000.0	0	0	0	0	1000.0	0	0
350	24	99.6	0	2.1	997.9	0	0	0	0	-	#	0
350	72	99.1	0	12.2	987.8	0	0	0	0	-	1.2	0
350	144	99.3	0	23.0	967.6	0	9.4	0	0	-	3.2	0
350	0	107.0	21.2	0.0	834.7	165.3	0	0	0	1000.0	0.0	0.0
350	24	107.0	21.2	1.5	834.7	163.8	0	0	0	-	#	0.9
350	72	104.0	20.6	5.7	834.7	159.6	0	0	0	-	#	3.4
350	144	100.5	19.9	7.6	832.6	157.6	2.2	0	0	-	#	4.6
400	0	50.7	0	0	834.7	165.3	0			1000.0	0	0
400	24	50.7	0	241.2	659.0	0	82.4	9.9	0	992.5	34.1	0
400	72	49.4	0	560.1	285.0	0	113.7	12.0	24.4	995.2	71.5	0
400	144	49.7	0	688.8	148.0	0	123.6	13.1	19.8	991.2	85.4	0
400	0	53.5	10.6	0	834.7	165.3				1000.0	0	0
400	24	53.5	10.6	172.7	605.5	106.0	80.2	29.0	0	993.4	27.5	35.9
400	72	53.4	10.6	474.1	269.1	34.0	156.3	29.4	31.7	994.5	67.8	79.5
400	144	52.2	10.3	630.2	87.0	5.9	201.0	31.7	36.7	992.2	89.4	96.4

De manière générale, nous avons obtenu de bons bilans massiques (plus de 99% dans la plupart des cas). Néanmoins à 350°C, les bilans massiques n'ont pu être déterminés par simple addition des différentes fractions. Dans le cas pur, la fraction en n-octane restante a été effectivement calculée à partir de la somme des produits de pyrolyse (faible conversion). Concernant le mélange binaire, on ne peut pas appliquer ce raisonnement, dans la mesure où le n-octane et le n-butylcyclohexane ont des produits communs de pyrolyse, comme par exemple, les hydrocarbures C1-C5, étant de plus, des produits majoritaires. Ainsi, la conversion a été déterminée, dans la mesure du possible, par différence entre la quantité initiale de réactif et la quantité finale dosée par chromatographie gazeuse. La conversion du n-octane en mélange à 350°C, et par conséquent le bilan correspondant, n'ont donc pas pu être déterminés.

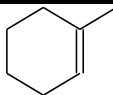
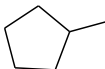
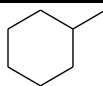
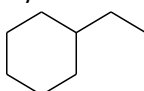
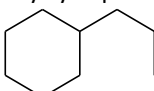
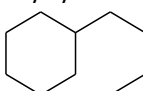
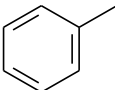
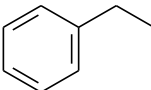
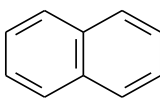
Les fractions massiques résiduelles en n-octane sont sensiblement les mêmes à 400°C dans le cas pur et en mélange. On peut néanmoins remarquer que la fraction « Gas » est systématiquement inférieure dans le cas du mélange binaire.

2. Résultats expérimentaux

2.1 Produits de réaction

Le Tableau 4.7 récapitule les produits de pyrolyse du mélange binaire n-octane/n-butylcyclohexane, quantifiés durant les expériences menées à 100 bar et à 350/400°C. Les produits y sont classés par famille chimique.

Tableau 4.7 Hydrocarbures quantifiés

Alcanes			
Méthane	Ethane	n-propane	n-butane
n-pentane	n-hexane	n-heptane	n-nonane
n-décane	n-undécane	Isobutane	Isopentane
4-méthyldécane	5-méthylundécane	6-méthyldodécane	7-méthyltridécane
Hydrocarbures insaturés			
C_2H_4	C_3H_6		
Ethylène	Propylène	1-Méthylcyclohexène	
Naphtènes			
			
Cyclohexane	Méthylcyclopentane	Méthylcyclohexane	
			
Ethylcyclohexane	Propylcyclohexane	Butylcyclohexane	
Composés aromatiques			
			
Benzène	Toluène	Ethylbenzène	
			
Xylène	Naphthalène		

Parmi les produits, on observe les n-alcanes C1-C6, provenant de la décomposition thermique soit du n-octane ou soit du n-butylcyclohexane. Les autres alcanes, avec un nombre de carbone plus élevé, correspondent à des produits caractéristiques de la pyrolyse du n-octane pur (Lannuzel *et al.* 2010b). Les autres familles chimiques de produits, naphthènes et composés aromatiques, sont observées lors de la pyrolyse de n-butylcyclohexane pur (chapitre 2). Cependant, la distribution des produits ne met pas en évidence l'existence de nouveaux co-produits, qui seraient issus de réactions de combinaison entre le n-octane et le n-butylcyclohexane. On peut alors supposer ici, que les deux composés semblent se décomposer thermiquement de manière indépendante à haute pression.

2.2 Conversion

La Figure 4.11 présente les courbes de conversion à 400°C et 100 bar du n-octane et du n-butylcyclohexane en condition pure et dans le cas du mélange binaire (traits correspondant à des tendances).

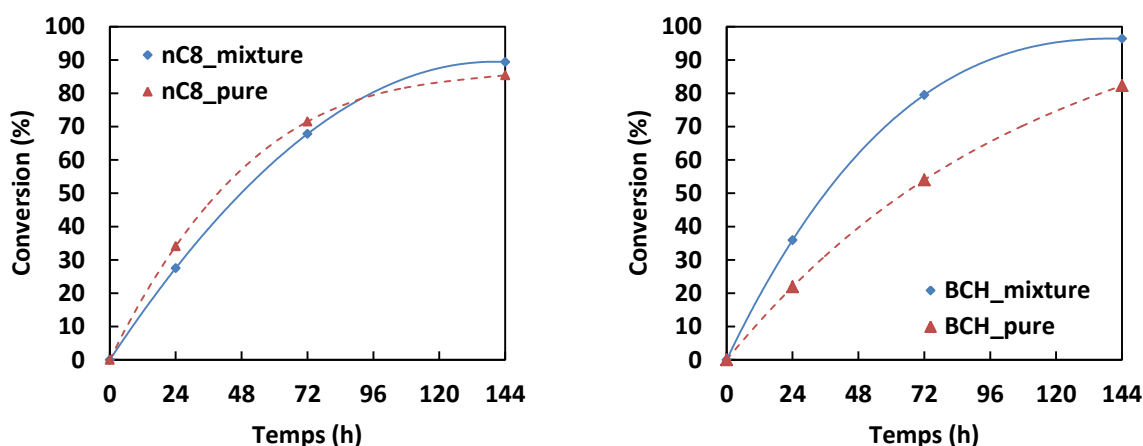


Figure 4.11 Conversion du n-octane (gauche) et du n-butylcyclohexane (droite) à 400°C et 100 bar

Les courbes de conversion du n-octane sont très voisines dans le cas pur et dans le cas du mélange binaire. Ainsi, l'ajout de n-butylcyclohexane (ratio massique 1 pour 5) ne semble pas avoir d'effet cinétique significatif sur la décomposition thermique du n-octane à 100 bar. Concernant le n-butylcyclohexane, on observe inversement un effet plus marqué. Ce dernier se décompose effectivement plus rapidement dans le cas du binaire qu'en condition pure : par exemple, à 72h, sa conversion est de l'ordre de 54% en condition pure, tandis qu'elle a déjà atteint une valeur proche de 80% dans le cas du binaire. Par conséquent, la décomposition thermique du n-butylcyclohexane à 400°C et 100 bar est légèrement accélérée en présence du n-octane, tandis que celle du n-octane ne semble pas être affectée.

2.3 Profils des produits

L'évolution des fractions molaires des produits dosés en fonction de la température et du temps de pyrolyse à 100 bar est donnée dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8 Evolution des fractions molaires (%) des produits à 100 bar

	T (°C)	t (h)	350						400					
			24	72	144	24	72	144	24	72	144	24	72	144
Conversion nC ₈ (%)			0.2	1	3.2	#	#	#	34	72	85	28	68	89
Conversion BCH (%)			0	0	0	0.9	3.4	4.6	0	0	0	36	80	96
Fraction « Gas »														
CH ₄			0.1	0	0.4	0.1	0.2	0.3	6.1	14	20	4.1	12	18
C ₂ H ₆			0.2	1	1.8	0.2	0.5	0.7	15	24	28	11	21	26
C ₂ H ₄			0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	0	0
C ₃ H ₈			0.1	1	1.7	0.1	0.4	0.6	13	21	22	11	20	23
C ₃ H ₆			0.1	0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.1
i-C ₄ H ₁₀			0	0	0	0.0	0.0	0.0	0.2	1.5	2.2	0.1	1.2	2.1
n-C ₄ H ₁₀			0.1	1	1.2	0.1	0.2	0.3	8.1	12	11	6.7	12	10
i-C ₅ H ₁₂			0	0	0	0.0	0.0	0.0	0.3	1.3	1.4	0.2	1.1	1
n-C ₅ H ₁₂			0	0	0.6	0.0	0.2	0.1	4.2	5.8	4.3	3.2	5.4	3
H ₂			0	0	0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Fraction C₆+														
n-C ₆ H ₁₄			0	0	0	0	0	0	1.3	1.7	1.6	1.6	2.1	2
n-C ₇ H ₁₆			0	0	0	0	0	0	0.9	0.8	0.7	1.2	1.4	1.2
n-C ₉ H ₂₀			0	0	0	0	0	0	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4	0.2
n-C ₁₀ H ₂₂			0	0	0	0	0	0	0.8	0.8	0.7	0.4	0.3	0
n-C ₁₁ H ₂₄			0	0	0	0	0	0	0.2	0.2	0.3	0.4	0	0
4-Méthyldécane			0	0	0.2	0	0	0.1	0.4	0.4	0.3	0.7	0.3	0
5-Méthylundécane			0	0	0.1	0	0	0.0	0.4	0.4	0.4	0.3	0	0
6-Méthylodécane			0	0	0.1	0	0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0
7-Méthyltridécane			0	0	0.1	0	0	0.0	0.4	0.3	0.2	0	0	0
Méthylcyclopentane			-	-	-	0	0	0	-	-	-	0.3	0.5	0.8
Cyclohexane			-	-	-	0	0	0	-	-	-	0.9	1	0.9
Méthylcyclohexane			-	-	-	0	0	0	-	-	-	0.7	0.8	0.8
Ethylcyclohexane			-	-	-	0	0	0	-	-	-	0.3	0.5	0.3
Propylcyclohexane			-	-	-	0	0	0	-	-	-	0	0	0
Benzène			-	-	-	0	0	0	-	-	-	0	0.4	0.7
Toluène			-	-	-	0	0	0	-	-	-	0	1.3	2
Ethylbenzène			-	-	-	0	0	0	-	-	-	0	0.4	0.6
Xylène			-	-	-	0	0	0	-	-	-	0.3	0.7	1
Naphthalène			-	-	-	0	0	0	-	-	-	0	0.2	0.1

Par la suite, on désignera respectivement alcanes- et alcanes+, les hydrocarbures saturés acycliques, dont le nombre d'atomes de carbone est inférieur à 8 et supérieur à 8. Les courbes expérimentales correspondant aux alcanes- et alcanes+ sont données respectivement dans les Figure 4.12 et Figure 4.13.

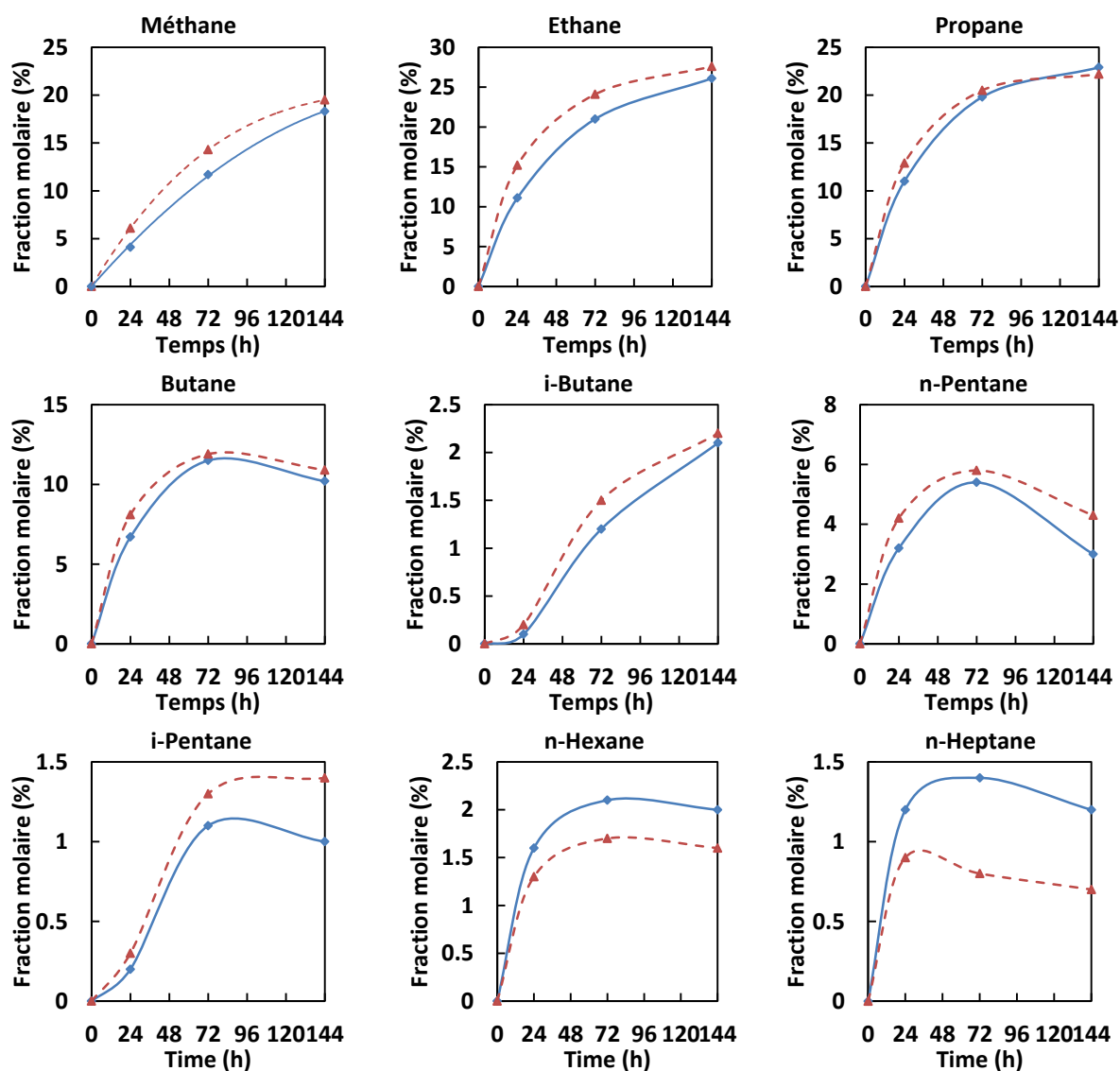


Figure 4.12 Evolution à 400°C des produits alcanes- en fonction du temps à 100 bar (pointillés désignant le cas n-octane pur)

De manière générale, le rendement en produits « Gas », méthane, éthane, propane et butane est très ou légèrement inférieur dans le cas du mélange binaire. Pour le cas de l'hexane et l'heptane, on observe le cas inverse, même si finalement les différences ne dépassent pas 2%. Concernant les autres alcanes+, il est plus délicat de comparer les profils, étant donné que les quantités correspondantes sont toutes inférieures à 1% (molaire). Dans de telles quantités, on ne peut plus alors négliger les imprécisions analytiques sur les produits en faible concentration. Ainsi, on ne peut pas mettre en évidence un effet sensible sur la production d'alcanes+. Par conséquent, ceci confirme également, que le n-butylcyclohexane ne semble pas avoir d'effet notable sur la décomposition thermique du n-octane à haute pression (100 bar), haute température (400°C) et dans le cas d'un ratio initial de 1 pour 5.

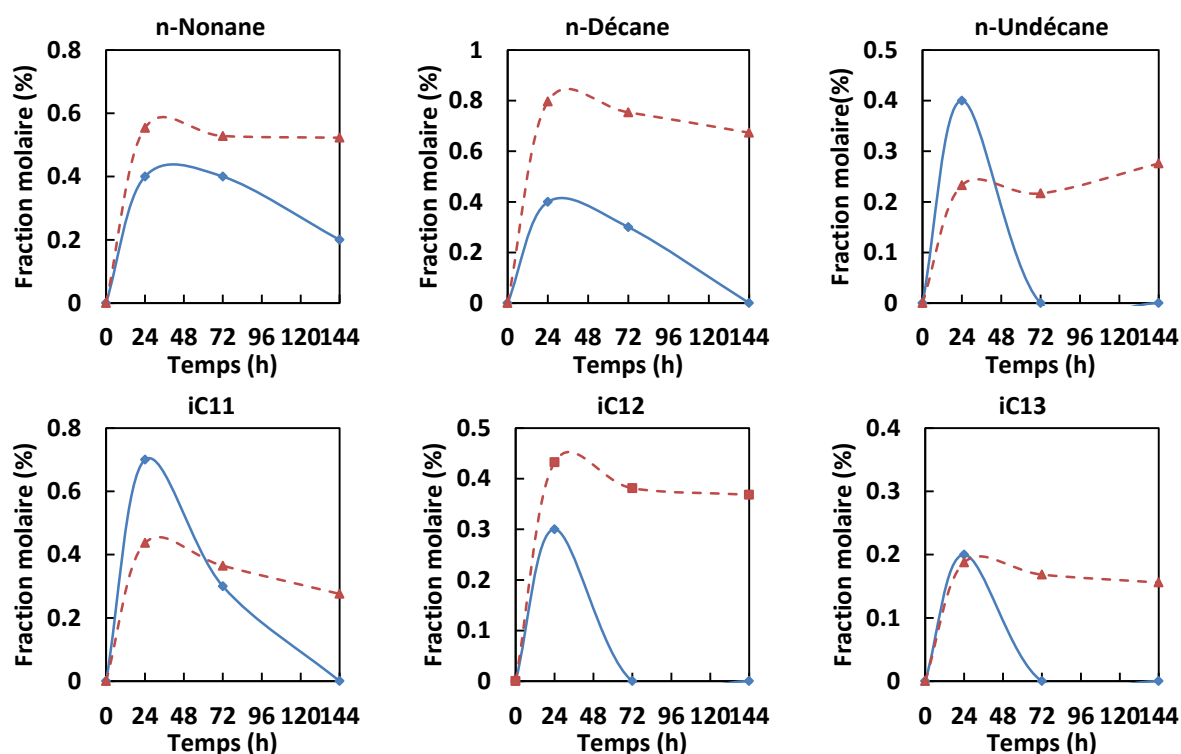


Figure 4.13 Evolution à 400°C des produits alcanes+ en fonction du temps à 100 bar (pointillés désignant le cas n-octane pur)

3. Décomposition thermique du n-butylcyclohexane en mélange

Nous avons observé que le craquage thermique du n-butylcyclohexane à haute pression est plus rapide dans le cas du binaire avec le n-octane. Il est alors intéressant de comparer le rendement en espèces cycliques et aromatiques dans les deux cas, ces produits étant issus exclusivement de la pyrolyse du n-butylcyclohexane. Les courbes d'évolution en fonction du temps à 400°C des produits cycliques principaux (cyclohexane, méthylcyclopentane et méthylcyclohexane) et des produits aromatiques (benzène, toluène et éthylbenzène) sont représentées dans la Figure 4.14. Afin de s'affranchir de l'effet de mélange (n-butylcyclohexane étant en défaut dans le mélange binaire), les quantités ont été exprimées en masse absolue (mg) rapportée sur la masse de n-butylcyclohexane initiale (g) en fonction de la conversion en n-butylcyclohexane (%). Concernant les produits cycliques, on n'observe pas de différence majeure entre les cas du n-butylcyclohexane pur et en mélange.

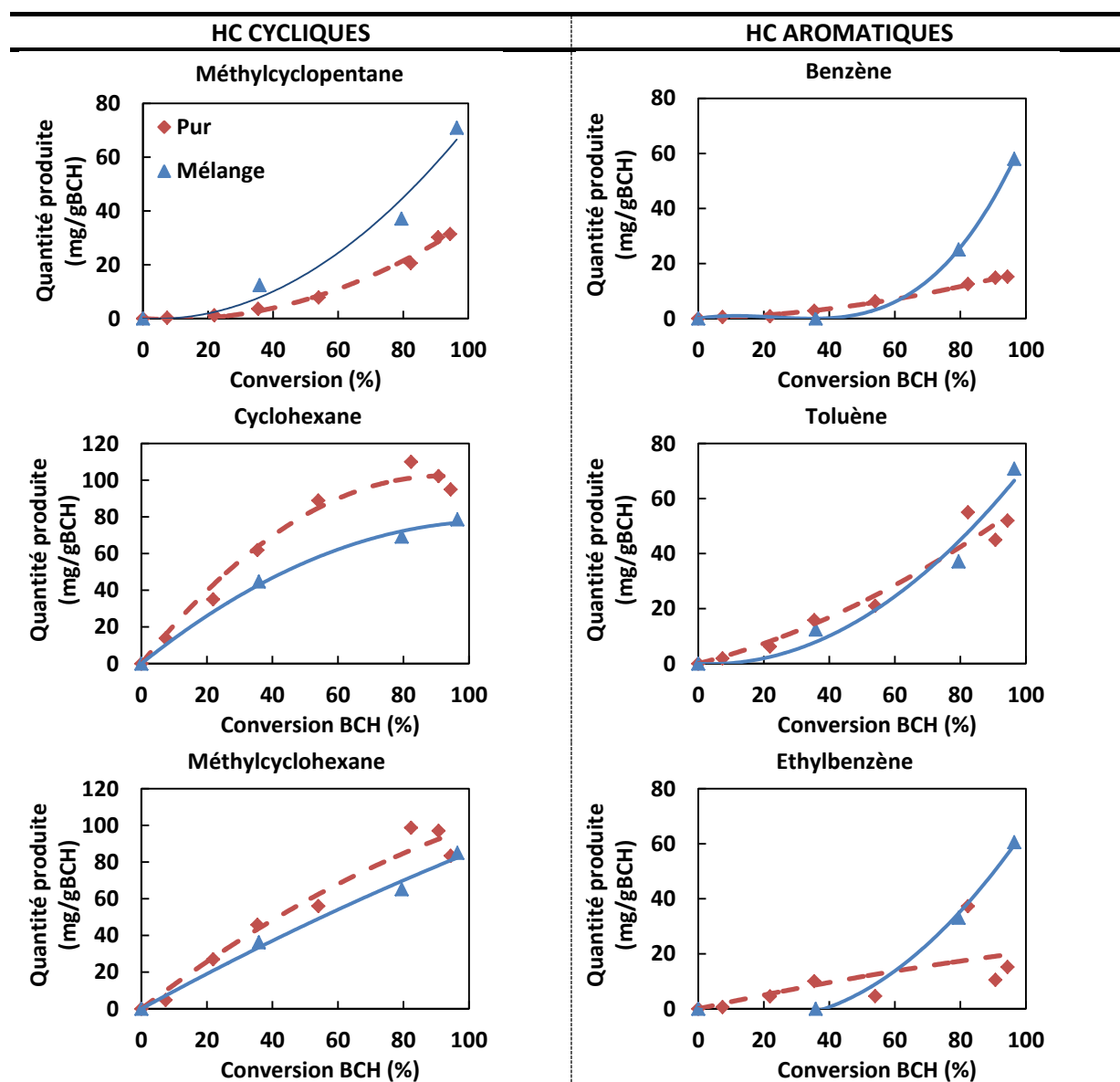


Figure 4.14 Comparaison du profil de produits cycliques et aromatiques (mg/mgBCH init) en fonction de la conversion

Pour conclure sur notre étude expérimentale, le n-butylcyclohexane (ratio 1 pour 5) n'a pas d'effet cinétique significatif sur la décomposition thermique du n-octane à haute pression (100 bar). Seul le n-butylcyclohexane se décompose légèrement plus vite dans le cas du binaire. Aucun co-produit, provenant potentiellement de réaction de combinaison entre le n-octane et le n-butylcyclohexane, a été détecté parmi les produits de pyrolyse du mélange binaire.

Partie C : Modélisation de la pyrolyse du mélange n-octane/n-butylcyclohexane

Dans cette partie, nous présentons le modèle détaillé radicalaire, représentant le craquage thermique du mélange binaire n-octane/n-butylcyclohexane à haute pression (100 bar). A l'aide du logiciel CHEMKIN II, nous avons simulé à 400°C, dans un premier temps, le cas de l'octane pur et, dans un second temps, le cas du mélange binaire avec un rapport massique de 1 pour 5 en n-butylcyclohexane. Les résultats des simulations sont ainsi comparés aux résultats expérimentaux détaillés dans la partie B de ce chapitre. A partir de ce mécanisme, nous avons, alors, étudié par simulation, l'influence de plusieurs paramètres sur la décomposition thermique du mélange n-octane/n-butylcyclohexane : la teneur en naphène ajouté et la température. Par extrapolation du modèle au cas géologique (température géologique avec gradient thermique), nous avons exploré l'effet des naphènes sur la stabilité thermique des n-alcanes au sein des huiles dans les conditions de réservoir.

1. Construction du modèle détaillé de pyrolyse du mélange n-octane/n-butylcyclohexane

Le modèle radicalaire détaillé représentant le craquage thermique à haute pression (100 bar) du mélange binaire n-octane/n-butylcyclohexane est composé de 3 parties : un modèle détaillé de la pyrolyse du n-octane pur, le modèle détaillé du n-butylcyclohexane (chapitre 3) et l'ensemble des réactions croisées entre le n-octane et le n-butylcyclohexane.

Dans la littérature, il existe plusieurs modèles radicalaires plus ou moins détaillés de la pyrolyse à haute pression d'hydrocarbures saturés linéaires. On peut citer, par exemple, le modèle de Burklé-Vitzthum *et al.* (2011) de la pyrolyse d'un mélange complexe de 78 alcanes (environ 13000 réactions radicalaires). Dans notre cas, nous avons repris le modèle détaillé de Lannuzel *et al.* (2010b) de la pyrolyse du n-octane (91 réactions radicalaires), qui a été principalement validé à faible conversion du n-octane (< 10%). Afin de prendre en compte un domaine de conversion plus important, nous avons donc complété ce modèle avec des réactions secondaires supplémentaires: des réactions d'addition entre un radical alkyl et un alcène, conduisant à la formation de nouveaux radicaux alkyles avec une chaîne plus longue, et des réactions de β -scissions sur les radicaux alkyles issus des réactions secondaires (Figure 4.15).

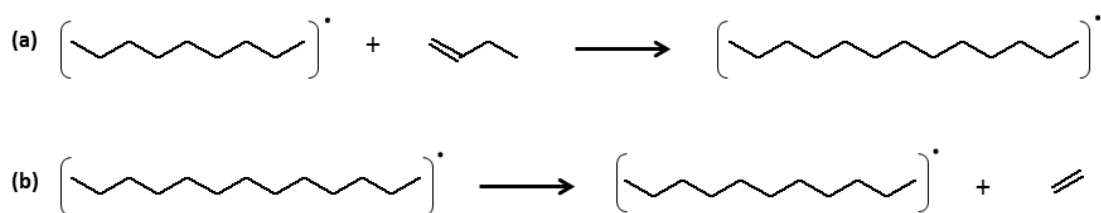


Figure 4.15 Exemple de réaction secondaire d'addition (a) et de β -scission (b)

Concernant les réactions d'addition, nous nous sommes limités à la formation d'alcanes possédant jusqu'à 15 atomes de carbone. L'étude expérimentale de la pyrolyse du n-octane a effectivement montré que l'espèce quantifiée parmi les produits possédant le plus grand nombre d'atomes de carbone est le 7-méthyltridécan (ou isotétradécane $C_{15}H_{32}$). Parmi les alcanes+, les composés, possédant le même nombre d'atome de carbone, ont été regroupés par sous une espèce générique iso. Le modèle représentant le craquage thermique du n-octane pur à 100 bar contient finalement 182 réactions radicalaires.

Concernant le n-butylcyclohexane, nous avons repris le modèle présenté dans le chapitre 3 (833 réactions). Dans la partie précédente, nous avons observé que le n-butylcyclohexane a peu d'effet sur la décomposition thermique à haute pression du n-octane : aucun produit, issu d'éventuelle réaction de combinaison entre le n-octane et le n-butylcyclohexane, a été détecté expérimentalement parmi les produits de pyrolyse. Ainsi, seules des réactions de transfert d'hydrogène (Figure 4.16) entre le n-octane et le n-butylcyclohexane ont été prises en compte (16 processus radicalaires au total).

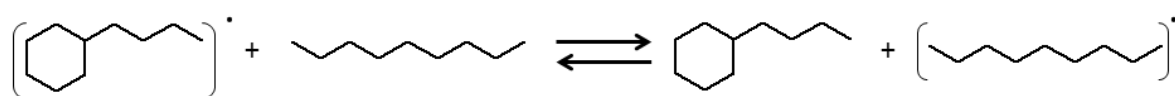


Figure 4.16 Exemple de réaction de métathèse « croisée »

2. Validation du modèle

Dans cette section, nous confrontons les résultats obtenus par simulation avec le logiciel CHEMKIN II de notre mécanisme et les résultats expérimentaux de la partie B. Dans un premier temps, nous traitons du cas de la pyrolyse du n-octane pur et ensuite celui du mélange binaire n-octane / n-butylcyclohexane à 400°C et 100 bar. Les courbes de simulation, présentées dans cette section, ont été obtenues après de légers ajustements (inférieurs à un ordre de grandeur) des paramètres cinétiques de certains processus élémentaires du mécanisme, en particulier les facteurs de fréquence de certains processus de métathèse ou de bêta-scission.

2.1 Validation du modèle de pyrolyse du n-octane

Pour le cas du n-octane pur, le modèle, représentant le craquage thermique du n-octane pur à 100 bar, a été légèrement ajusté au niveau des facteurs de fréquence (un ordre de grandeur au maximum) de certaines réactions de métathèse et réactions secondaires de bêta-scission. Dans un premier temps, nous comparons ici la conversion du n-octane (Figure 4.17), simulée avec notre modèle et celle calculée expérimentalement à 400°C et 100 bar. On constate ainsi un bon accord sur tout le domaine de conversion.

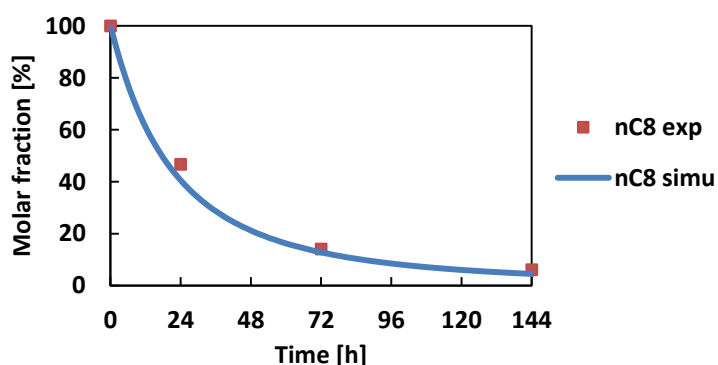


Figure 4.17 Evolution du n-octane en fonction du temps à 400°C et 100 bar

Dans un second temps, on s'intéresse plus particulièrement à l'évolution des produits de pyrolyse en fonction du temps (Figure 4.18). On obtient également un très bon accord pour la plupart des produits principaux même si les courbes semblent diverger à partir de 48h, temps à partir duquel la conversion du n-octane a déjà atteint 80%. Or, au-delà de 80%, il serait nécessaire d'approfondir le mécanisme radicalaire secondaire et d'introduire des mécanismes n-aires. Concernant les deux premiers produits ($C_1 + C_2$), à l'instar du modèle de pyrolyse du n-

butylcyclohexane, le modèle du n-octane ne représente pas de manière satisfaisante la distribution C_1 et C_2 bien que la somme des deux est relativement bien simulée.

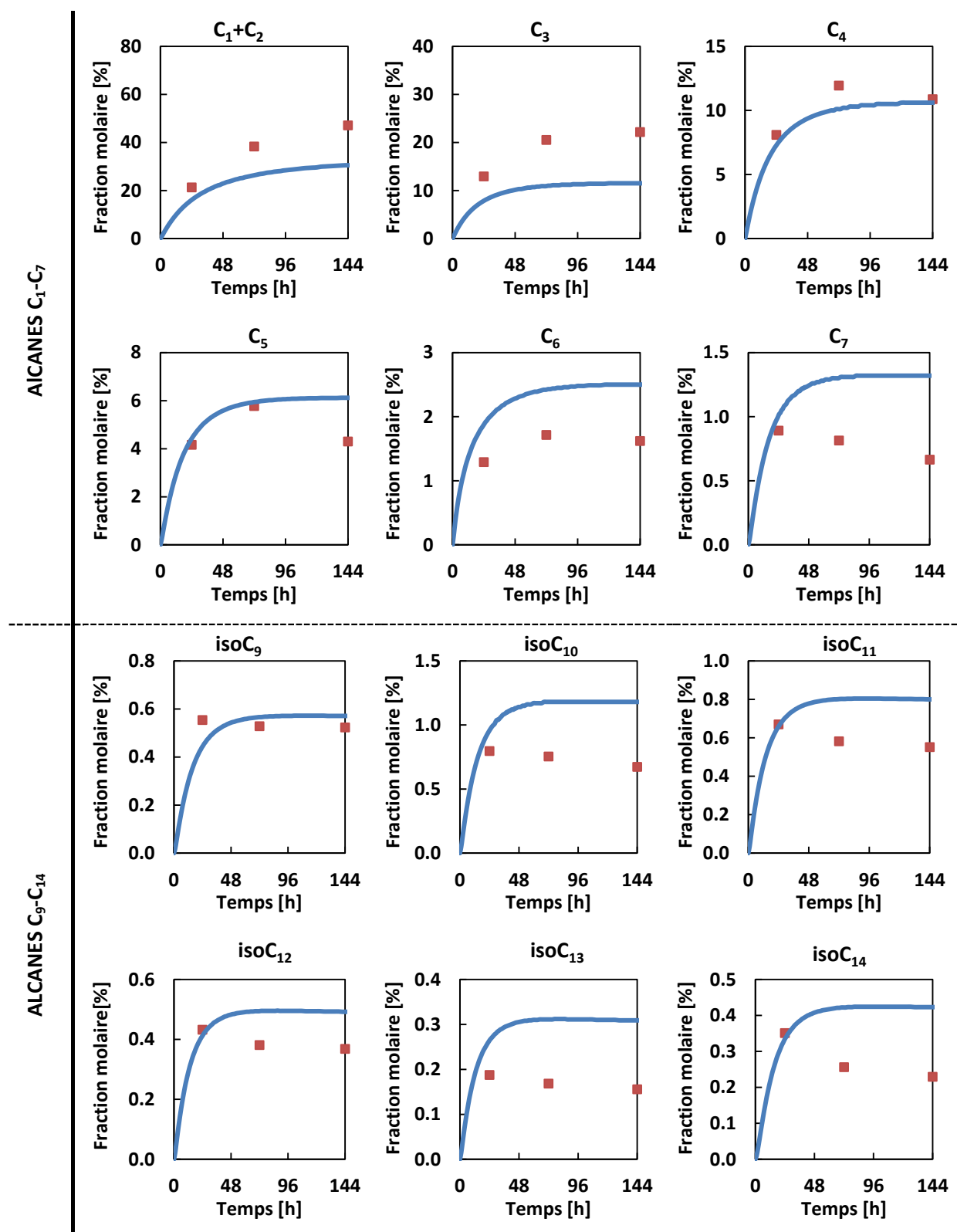


Figure 4.18 Comparaison des profils expérimentaux et simulés des produits de pyrolyse à 400°C et 100 bar

Une autre analyse des résultats consiste à comparer les fractions alcanes C1-C6 et alcanes C7-C14 (Figure 4.19). Cette approche est en effet similaire à celle utilisée en géochimie pétrolière, qui permet notamment de déduire rapidement le rapport gaz sur huile (GOR).

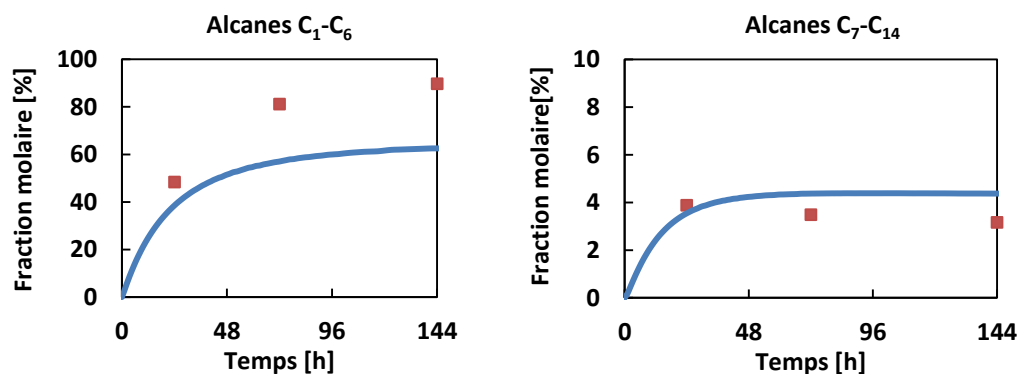


Figure 4.19 Evolution des fractions alcanes C1-C6 et alcanes C7-C14 en fonction du temps à 400°C et 100 bar

Pour les deux fractions, nous obtenons également un très bon accord jusqu'à 48h (équivalent à 80% de conversions). Ainsi, notre modèle détaillé, construit avec des processus radicalaires, représente bien le craquage thermique du n-octane pur à 100 bar et à 400°C. Un très bon accord a été effectivement constaté entre les résultats simulés (CHEMKIN II) et les résultats expérimentaux (partie B), tant pour la conversion que pour les profils des produits de pyrolyse. Seuls, quelques légers ajustements de certains paramètres cinétiques (facteur de fréquence) ont été effectués concernant certains processus élémentaires.

2.2 Validation du modèle de pyrolyse du mélange binaire

Les courbes de simulation, présentées dans cette section, ont été obtenues après quelques légers ajustements (un ordre de grandeur maximum) des facteurs de fréquence de certaines réactions de métathèse croisées entre le n-octane et le n-butylcyclohexane. De la même manière, nous comparons ici, dans le cas du mélange binaire n-octane/n-butylcyclohexane (ratio 5 pour 1), les courbes simulées de décroissance, respectivement du n-octane et du n-butylcyclohexane, avec les données expérimentales à 400°C et 100 bar (Figure 4.20).

Notre modèle représente bien la décroissance des deux réactifs en fonction du temps avec une légèrement surestimation vers 24h. Les Figure 4.21 et Figure 4.22 présentent les courbes d'évolution des fractions molaires des différents produits de pyrolyse du mélange binaire en fonction du temps. On peut noter le profil de plateau pour les produits cycliques, qui peut s'expliquer par le

fait qu'à partir 24h, la fraction molaire du réactif n-butylcyclohexane descend sous 5%. Ainsi, comparativement aux produits principaux de pyrolyse du n-octane i.e. alcanes C_1-C_6 (Figure 4.21), la quantité de n-butylcyclohexane est trop faible pour voir continuer à produire quantitativement des produits cycliques. Concernant les alcanes C_1-C_6 , on observe également un accord satisfaisant avec les données expérimentales, même si les courbes commencent à diverger à partir de 24h, temps où l'on a déjà atteint 50% de conversion du n-octane.

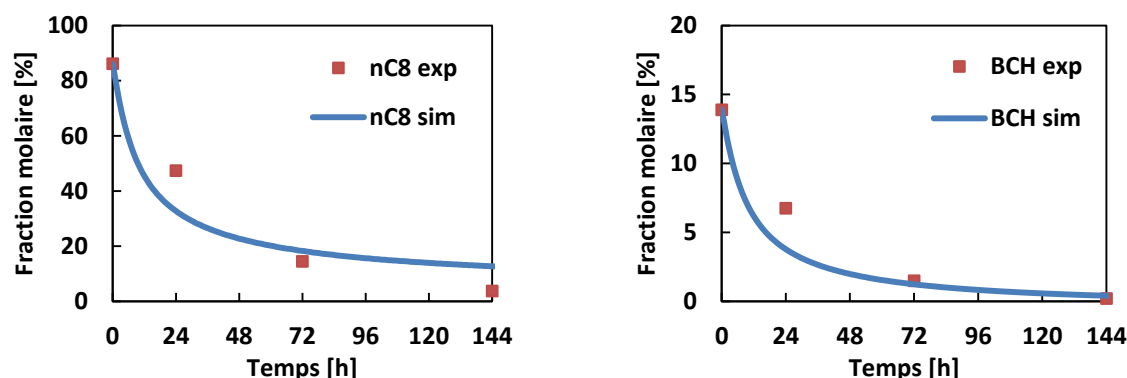


Figure 4.20 Evolution du n-octane (gauche) et du n-butylcyclohexane (droite) en fonction du temps à 400°C et 100 bar

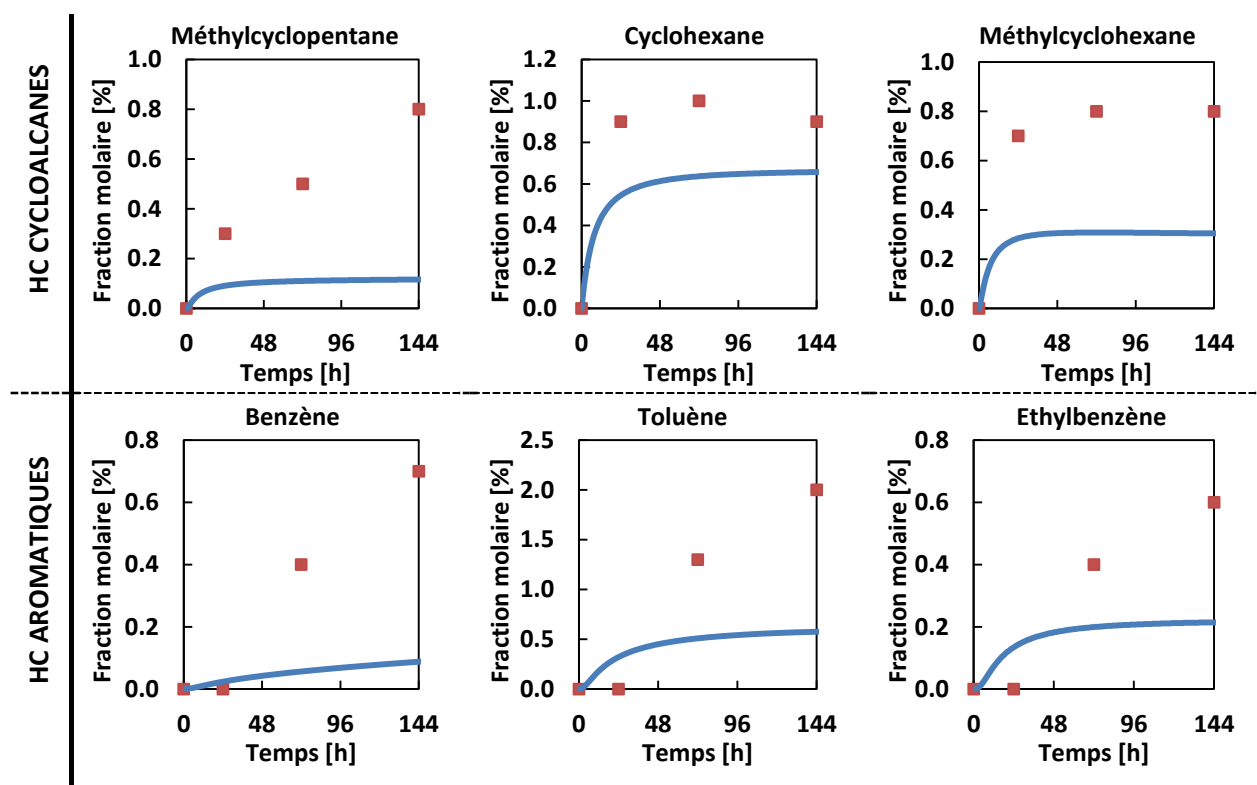


Figure 4.21 Evolution des produits de pyrolyse cycliques et aromatiques en fonction du temps à 400°C et 100 bar

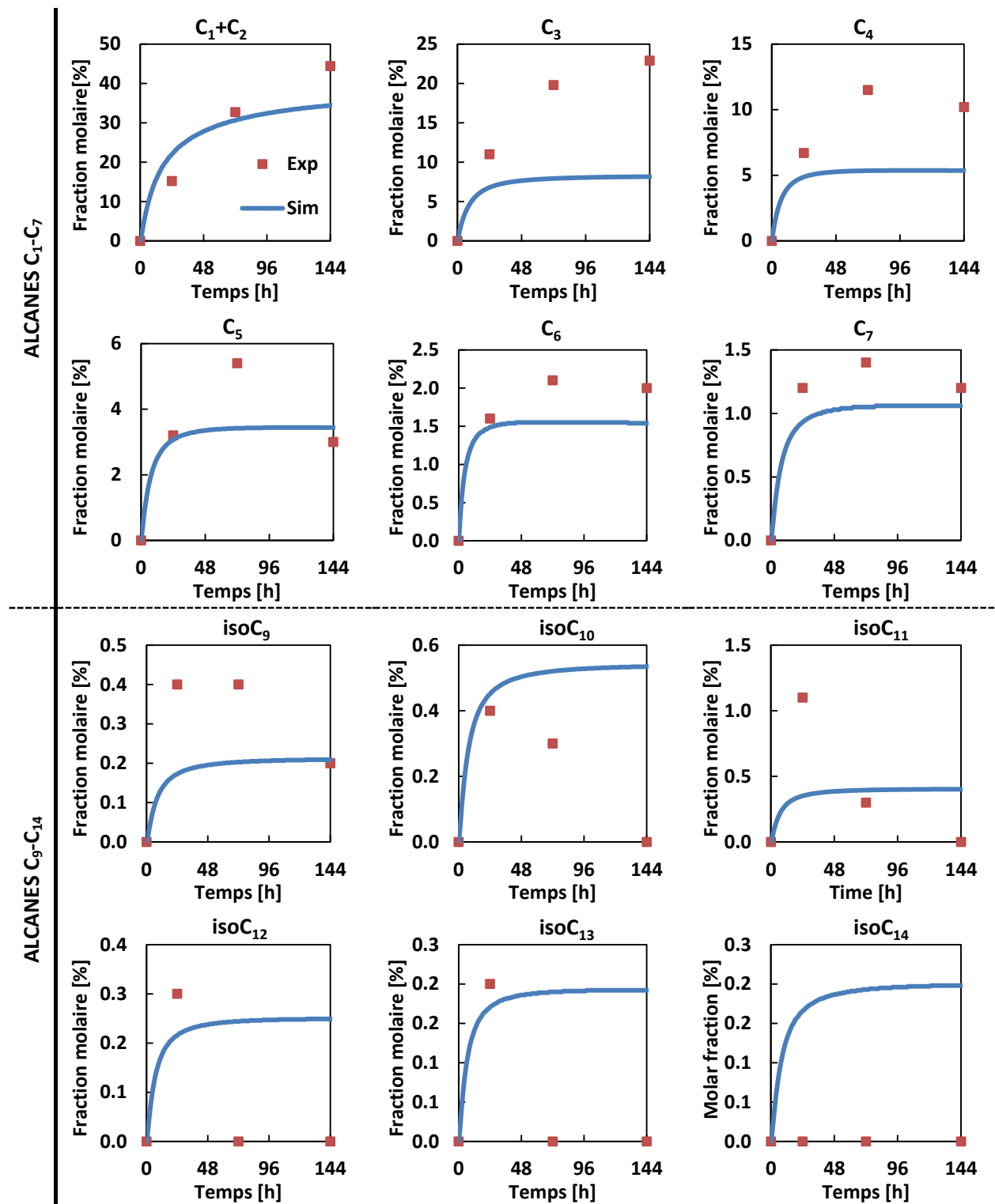


Figure 4.22 Evolution des alcanes en fonction du temps à 400°C et 100 bar

Dans un deuxième temps, à l'instar du cas du n-octane pur, nous comparons ici les rendements à 400°C en alcanes-, alcanes+, cycloalcanes et composés aromatiques (Figure 4.23): les hydrocarbures cycliques et aromatiques incluant respectivement méthylcyclopentane, cyclohexane, méthylcyclohexane, d'une part, et benzène, toluène, éthylbenzène, d'autre part.

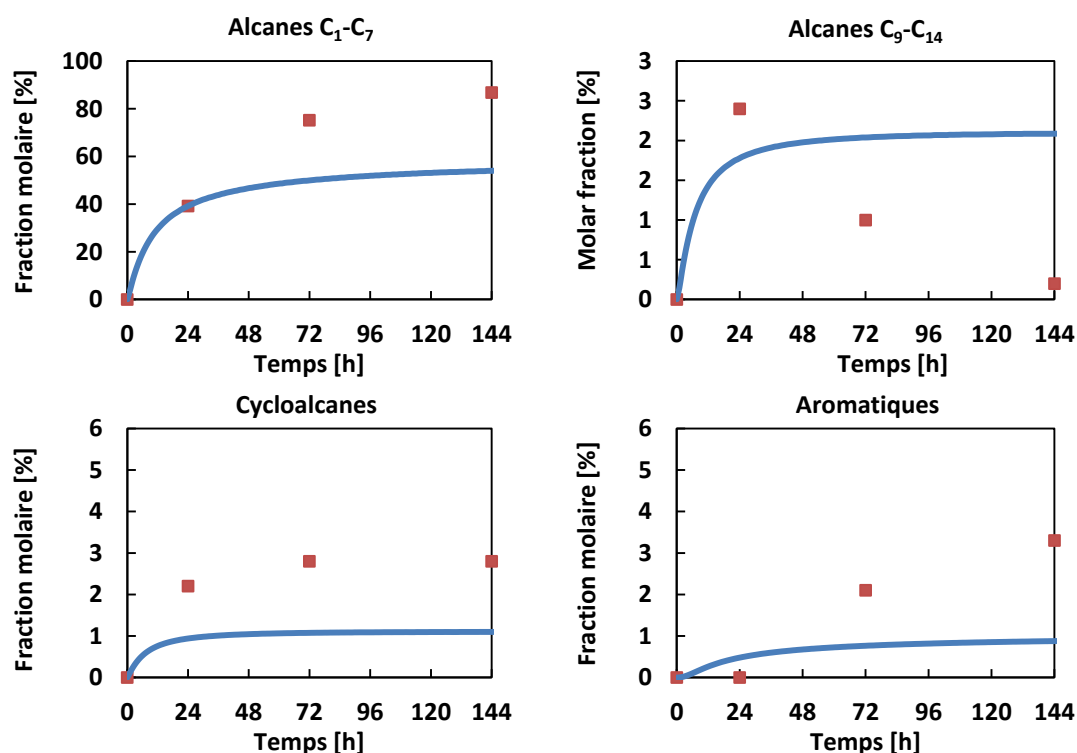


Figure 4.23 Comparaison entre la décroissance temporelle expérimentale et simulée des produits par famille à 400°C et 100 bar

On obtient relativement un bon accord avec une légère sous-estimation en hydrocarbures cycliques et aromatiques. La même remarque par rapport à la « divergence » du modèle peut également s'appliquer : au-delà de 48h, on est déjà à plus 85% de n-octane consommé.

3. Extrapolation du modèle

Nous disposons d'un mécanisme détaillé radicalaire représentant le craquage thermique du mélange binaire n-octane/n-butylcyclohexane (ratio 5 pour 1) à 400°C et 100 bar. Dans ces conditions, nous avons observé que le n-butylcyclohexane a très peu d'effet cinétique sur la décomposition thermique du n-octane. A l'aide du mécanisme, nous étudions ici l'influence de deux paramètres sur la décomposition thermique du n-octane en mélange binaire: la teneur en n-butylcyclohexane ajouté et la température de craquage. Dans le cas du mélange binaire n-octane/toluène, Lannuzel *et al.* (2010b) ont effectivement montré par simulation que l'effet inhibiteur est d'autant plus marqué que sa teneur initiale est grande et que la température est basse.

3.1 Effet de la teneur en n-butylcyclohexane

Nous testons ici par simulation l'effet de la variation de la teneur initiale r (fraction molaire en %) en n-butylcyclohexane dans le mélange binaire sur la décomposition thermique à 400°C et à 100 bar du n-octane et du n-butylcyclohexane. Nous faisons varier la teneur initiale de n-butylcyclohexane de 10% à 50%, le cas à 50% représentant le cas le plus proche de la composition des huiles HP/HT (Figure 4.24).

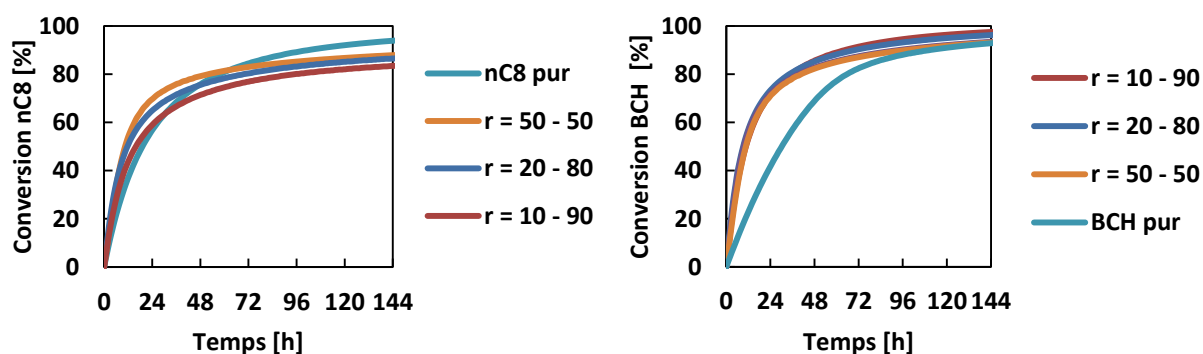


Figure 4.24 Conversion du n-octane (gauche) et du n-butylcyclohexane (droite) à 400°C et 100 bar

De manière générale, on peut conclure que les variations de la teneur initiale en n-butylcyclohexane (entre 10 et 50%) n'induisent pas d'effet cinétique significatif, tant pour la décomposition du n-octane, que pour le n-butylcyclohexane. Concernant le n-butylcyclohexane, sa conversion est accélérée dans le cas du mélange binaire: cet effet est relativement d'autant plus marqué (après 48h) que sa teneur est faible dans le mélange binaire initial. Par conséquent, nous étudierons désormais le cas du mélange équimolaire, qui est le plus représentatif de la composition des huiles de réservoirs.

3.2 Effet de la température

Nous comparons l'effet de la température sur le craquage thermique du mélange binaire : Nous extrapolons ici notre modèle à une température géologique typique des réservoirs HP/HT, vers 200°C (Figure 4.25).

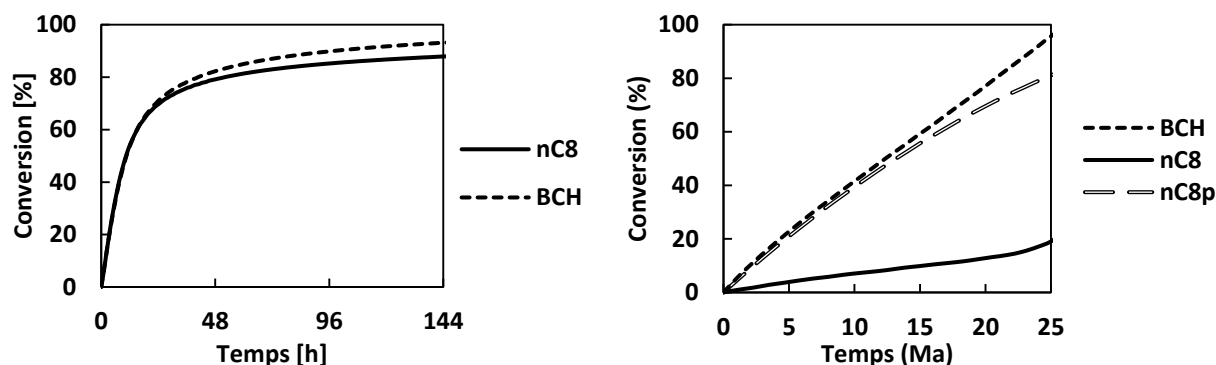


Figure 4.25 Conversion du n-octane et n-butylcyclohexane à 400°C (gauche) et à 200°C (droite) pour le ratio 50-50

On observe finalement un effet assez net de la température. A 400°C, les deux composés du mélange binaire semblent se décomposer à la même vitesse tandis qu'à 200°C, la conversion du n-octane est effectivement beaucoup plus retardée : lorsqu'une conversion de 50% est atteinte pour le n-butylcyclohexane, celle du n-octane est encore en dessous de 10%. Ainsi, à basse température, le modèle met en évidence une inhibition plus importante de la décomposition du n-octane dans un mélange initial équimolaire.

3.3 Cas géologique

Nous simulons ici un cas géologique en considérant un gradient thermique de 2°C/Ma et en partant de 160°C. Nous extrapolons ici le mélange avec un ration 5 pour 1 en n-octane, qui a été étudié expérimentalement à plus haute température (400°C).

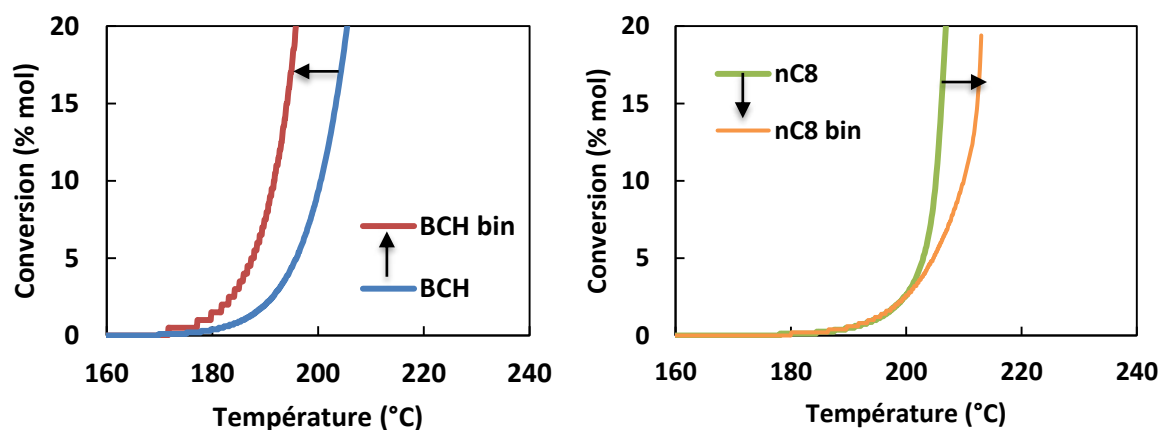


Figure 4.26 Simulation du craquage thermique du mélange binaire (5 pour 1) dans le cas géologique

Comme pour les simulations en conditions isothermes, on observe, dans le mélange, une accélération de la conversion du n-butylcyclohexane alors que le craquage du n-octane est ralenti.

3.4 Interprétation cinétique

L'extrapolation de notre modèle de pyrolyse d'un mélange binaire 50-50 à basse température, vers 200°C, a mis en évidence l'effet inhibiteur ou retardateur du n-butylcyclohexane, que ce soit en régime isotherme ou avec un gradient thermique. Or, cet effet n'a pas été observé, de manière significative, lors de notre étude expérimentale à 400°C : nous avons constaté une légère accélération de la décomposition du n-butylcyclohexane, mais sans incidence significative sur la décomposition du n-octane. Dans ce paragraphe, nous proposons une interprétation cinétique via une analyse de flux, effectuée à 400°C et 200°C, à très faible avancement vers 1%, afin d'expliquer la différence observée entre 400°C et 200°C.

Un premier résultat, valable pour les deux températures, concerne les voies principales de décomposition du n-octane et du n-butylcyclohexane à 100 bar : les réactions de métathèse avec l'ensemble des radicaux présents et les réactions de métathèse croisées (cf. section 1 de la partie C de ce chapitre) entre les deux réactifs (Figure 4.27). L'analyse à 400°C montre effectivement des flux de vitesse de métathèse légèrement plus importants avec le n-butylcyclohexane qu'avec le n-octane. Cette tendance se trouve alors plus prononcée à 200°C : ce qui explique alors une conversion du n-octane « retardée » (donc inhibée) à 200°C.

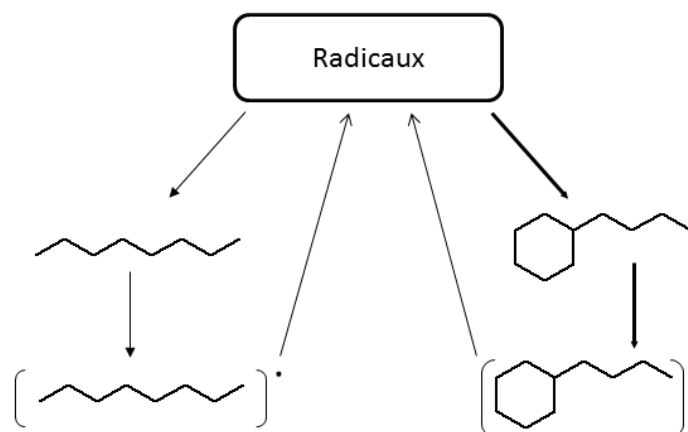


Figure 4.27 Voies de décomposition par métathèse du n-octane et du n-butylcyclohexane à 100 bar

Il convient alors de s'intéresser aux constantes cinétiques (eg. énergie d'activation) des processus de métathèse dans le cas du n-octane et du n-butylcyclohexane (Figure 4.27). Contrairement au cas du n-octane, où l'énergie d'activation du processus de métathèse ne varie pas en fonction de la position du point radicalaire sur le radical résultant, hormis pour les atomes de carbones terminaux, nous avons montré dans le chapitre 3, qu'il faut distinguer plusieurs cas pour le n-butylcyclohexane. En particulier, le processus, conduisant à la formation d'un radical tertiaire (tri-substitué et par conséquent plus stable) possède une énergie d'activation plus basse que les autres processus similaires : nous avons ici un écart de 3 kcal/mol pour ce processus. Ainsi, on explique la légère tendance à 400°C en faveur de la décomposition du n-butylcyclohexane par rapport au n-octane.

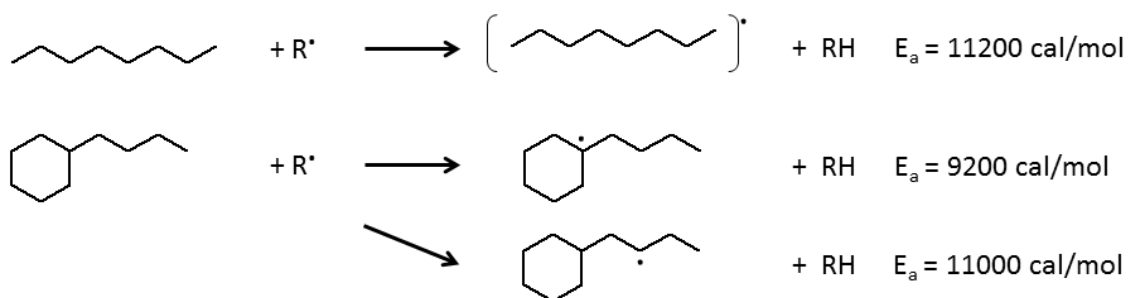


Figure 4.27 Voies de décomposition par métathèse du n-octane et du n-butylcyclohexane à 100 bar

Le corollaire à cet écart d'énergie d'activation permet ainsi d'expliquer le fait que la tendance, observée à 400°C, se retrouve très accentuée à 200°C. On peut illustrer ce point en comparant les flux de vitesse de métathèse r_{BCH} du n-butylcyclohexane (BCH) avec ceux r_{nC8} du n-octane en fonction de la température, en négligeant l'influence des facteurs de fréquences. Rappelons que nous pouvons appliquer la loi d'Arrhenius sur les processus radicalaires, dans la mesure où les constantes cinétiques correspondent à des constantes fondamentales.

$$\frac{r_{\text{BCH}}}{r_{\text{nC8}}} = \frac{k_{\text{BCH}}[\text{Radicaux}]}{k_{\text{nC8}}[\text{Radicaux}]} = \frac{A_{\text{BCH}}}{A_{\text{nC8}}} \exp\left(-\frac{E_{\text{BCH}} - E_{\text{nC8}}}{RT}\right) \approx \exp\left(-\frac{E_{\text{BCH}} - E_{\text{nC8}}}{RT}\right)$$

Or, dans notre cas de figure, nous avons $E_{\text{BCH}} - E_{\text{nC8}} < 0$. Par conséquent, une diminution de la température a pour effet d'augmenter le rapport de vitesse en faveur du BCH et donc d'inhiber la décomposition du n-octane.

Pour conclure, dans le cas du binaire n-butylcyclohexane/n-octane, le n-butylcyclohexane a un effet inhibiteur sur la décomposition du n-octane, mais cet effet est différent de celui du toluène (Lannuzel *et al.* 2010b). Contrairement au toluène, le n-butylcyclohexane ne possède pas d'atomes d'hydrogène particulièrement labiles, liés à la formation d'un radical stabilisé par résonance. En revanche, le radical tertiaire issu de la réaction de métathèse sur le n-butylcyclohexane se trouve être légèrement plus stable que les autres radicaux issus du n-octane ; sa formation est par conséquent favorisée au dépend des autres radicaux. Ceci induit une modification de la concentration des radicaux prépondérants, qui se traduit par une inhibition de la pyrolyse du n-octane. Cette inhibition devient plus importante à basse température (eg. 200°C).

Conclusions

Conclusions

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les réactions de craquage thermique des hydrocarbures saturés cycliques (naphtènes en géochimie pétrolière), se déroulant dans les réservoirs pétroliers pendant des millions d'années. Les naphtènes représentent une famille importante de composés présents dans les huiles « haute pression/haute température » (100-1000 bar, 190-220°C) des gisements profonds (plus de 5000m). Cependant, on trouve très peu d'études, dans la littérature, concernant le craquage thermique de ces composés dans ces conditions, tant en matière de données expérimentales que de modèles théoriques. La finalité de notre travail est d'obtenir une meilleure estimation de la stabilité thermique des naphtènes dans les conditions de gisement par extrapolation de modèles cinétiques théoriques qui ont été validés à plus haute température (300-400°C).

Dans un premier temps, nous avons réalisé une étude cinétique de la pyrolyse du n-butylcyclohexane à 100 bar, entre 300°C et 425°C, dans des réacteurs scellés (tube en or), en régime isotherme et isobare. Nos résultats couvrent un large domaine de conversion, de 3% à 99%. La pyrolyse du n-butylcyclohexane à haute pression conduit à la formation de trois familles principales de produits : les n-alcanes (du méthane au butane), les naphtènes (principalement des alkylcyclohexanes) et les composés aromatiques (principalement des alkylbenzènes). A 400°C, le n-butylcyclohexane commence à se décomposer thermiquement (conversion supérieure à 20%) après 24h. A 50% de conversion, ce composé produit 63% (molaire) de n-alcanes, 25% de naphtènes et 11% de composés aromatiques (alkylcyclohexènes inclus), ce qui montre bien que les naphtènes constituent des composés pivots au sein des huiles de réservoirs. Dans nos conditions expérimentales, nous n'avons pas observé de manière significative, de produits issus de l'ouverture de cycle, comme par exemple des iso-alcanes ou alcènes en C₁₀..

En supposant une loi cinétique d'ordre 1, nous avons déterminé les paramètres globaux de composition thermique du n-butylcyclohexane à 400°C : une énergie globale de 69 kcal/mol et un facteur de fréquence de $6.7 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues pour les n-alcanes par d'autres auteurs. En comparant avec les courbes de conversion, à 400°C et 100 bar, de composés modèles d'autres familles chimiques (littérature), nous avons mis en évidence que le n-butylcyclohexane et le n-décane possèdent une stabilité thermique voisine. Pour un même nombre d'atomes de carbone, les naphtènes et les n-alcanes sont plus stables thermiquement que les alkylaromatiques. De plus, nos résultats semblent conforter le fait qu'il existe un écart de réactivité significatif entre les hydrocarbures saturés cycliques avec une chaîne courte

(C1 et C2) et ceux avec une chaîne plus longue. Ceci a également été observé pour les composés mono-aromatiques.

Nous avons développé un modèle cinétique complexe, représentant le craquage thermique du n-butylcyclohexane à haute pression (100 bar). Notre modèle, comprend 833 réactions, essentiellement radicalaires ; il rend compte de nos résultats expérimentaux jusque 60% de conversion. À l'aide d'une analyse cinétique des flux, réalisée à 400°C et à 30% de conversion, nous avons pu identifier les voies prépondérantes de formation des produits principaux de pyrolyse. Les n-alcanes et les naphtènes proviennent principalement de ruptures de la chaîne alkyle latérale du n-butylcyclohexane. Les composés aromatiques sont produits essentiellement par rupture de la chaîne alkyl latérale du n-butylbenzène, qui est issu de l'aromatisation directe du n-butylcyclohexane. Concernant l'ouverture de cycle du n-butylcyclohexane à haute pression, elle peut se faire selon deux voies : la première consiste en un amorçage unimoléculaire par rupture d'une liaison C-C du cycle tandis que la deuxième voie résulte d'une β -scission d'un radical mu. En s'appuyant sur des autres travaux, la première voie a été négligée lors de la construction du modèle. Concernant la deuxième voie qui est prise en compte dans notre mécanisme, l'analyse cinétique des flux montre que cette voie est également minoritaire.

L'extrapolation de notre modèle à plus basse température (200°C) a mis en évidence un changement de sélectivité des produits de pyrolyse du n-butylcyclohexane. Tandis que le ratio molaire entre produits aromatiques et cycliques reste inchangé, celui entre n-alcanes et produits cycliques s'inverse et tend rapidement vers 1. Les paramètres globaux de décomposition du n-butylcyclohexane ont été calculés par simulation ; nous avons obtenu une énergie globale de décomposition de 67 kcal/mol à 400°C et de 71.5/mol à 200°C. On notera ainsi que les énergies globales peuvent varier avec la température. Nous avons également simulé le craquage thermique du n-butylcyclohexane dans des conditions géologiques d'enfouissement d'un réservoir pétrolier : température initiale de 160°C et gradient thermique de 2°C/MA (millions d'années). Dans ces conditions, le n-butylcyclohexane commence à se décomposer vers 180°C et son temps de demi-vie correspond à une température de 200-210°C.

Nous avons également étudié la pyrolyse de la butyldécane, à 400°C et à 100 bar, afin de mettre en évidence l'effet éventuel de la présence d'un second cycle. À 400°C, la butyldécane et le n-butylcyclohexane possèdent une réactivité voisine. La butyldécane produit principalement des n-alcanes (du méthane au butane) et des dérivés méthylés ou non de la décane, la tétraline et du

naphtalène. Cette distribution de produits suggère deux voies réactionnelles prépondérantes : ruptures de la chaîne alkyle latérale et aromatisation progressive des deux cycles de la butyldécane.

L'étude de la pyrolyse à 400°C et à 100 bar du mélange binaire n-butylcyclohexane / n-octane (ratio massique de 1 pour 5) n'a pas mis en évidence d'effet cinétique particulier du n-butylcyclohexane sur la décomposition thermique du n-octane, tant au niveau de la conversion que de la distribution des produits de pyrolyse. Nous avons construit un modèle radicalaire de pyrolyse de ce mélange, qui rend compte de nos résultats expérimentaux, obtenus à 400°C, jusque 60% de conversion du n-octane. À l'aide de ce modèle, nous avons testé l'influence de la teneur initiale en n-butylcyclohexane et de la température. La teneur initiale ne semble pas avoir d'effet significatif sur la décomposition du n-butylcyclohexane et du n-octane au sein du mélange binaire à 400°C. L'extrapolation du modèle à plus basse température (200°C) montre que le n-butylcyclohexane a finalement un effet inhibiteur sur la décomposition du n-octane. Dans des conditions géologiques d'enfouissement d'un réservoir pétrolier (température initiale de 160°C et gradient thermique de 2°C/MA), et en mélange équimolaire avec le n-butylcyclohexane, le n-octane se décompose vers 210°C, température à laquelle, on se situe déjà à la fin de la fenêtre de stabilité thermique du n-octane pur. Ainsi, à l'instar des composés aromatiques, les naphtènes auraient donc un effet inhibiteur sur le craquage thermique des hydrocarbures saturés linéaires dans les conditions de réservoir pétrolier.

Nos travaux de recherche contribuent ainsi à meilleure compréhension de la chimie de craquage thermique des naphtènes à haute pression. Durant cette thèse, un montage expérimental a été développé dans le laboratoire FGO de TOTAL Exploration et Production à Pau pour étudier la pyrolyse isotherme dans des réacteurs en tube en or. À l'aide du protocole mis en place, la pyrolyse à 100 bar de composés modèles a été étudiée : n-butylcyclohexane, 1-n-butyldecane et le mélange binaire n-butylcyclohexane/n-octane. Deux modèles cinétiques ont été ensuite développés au LRGP à Nancy pour représenter respectivement la pyrolyse du n-butylcyclohexane et du mélange binaire n-butylcyclohexane/n-octane. Ces modèles ont permis de simuler le craquage des naphtènes (représentés par le n-butylcyclohexane) en condition pur et en mélange avec les alcanes (représentés par le n-octane) dans des conditions proches de celles des gisements HP/HT. Les principaux résultats présentés dans ce manuscrit ont été, par ailleurs, valorisés par l'écriture de 3 publications dans le *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* (2 publiées, 1 soumise).

Perspectives

Au cours de notre étude de la décomposition thermique d'un alkylcyclohexane à haute pression (100 bar), nous avons pu montrer le faible impact du nombre de cycle sur la stabilité thermique à haute pression d'un naphène. Il serait intéressant d'étudier le comportement thermique des naphènes selon la longueur de chaîne alkyle et notamment la comparaison entre le méthylcyclohexane et les autres alkylcyclohexanes dans les mêmes conditions expérimentales.

De précédentes études sur l'effet de la pression sur le craquage thermique d'hydrocarbures n'ont pas mis en évidence de changement de chimie dans la gamme 100-1500 bar. Néanmoins, il serait intéressant de compléter nos données expérimentales obtenues à 100 bar avec des expériences à plus haute pression (700, 1000 voire 1500 bar) afin de se rapprocher des conditions de gisement HP/HT.

Concernant les co-réactions entre naphènes et n-alcanes, il serait judicieux de compléter nos données expérimentales à 400°C en étudiant d'autres conditions de mélange binaire afin de confirmer l'absence d'effet cinétique à 400°C de la teneur initiale en n-butylcyclohexane sur la décomposition à 100 bar du n-octane.

Dans le but de se rapprocher d'un modèle d'huile réelle HP/HT, il serait intéressant d'étudier la pyrolyse d'un mélange ternaire alcane/cycloalcane/aromatique, comme le mélange suivant : n-décane/n-butylcyclohexane/n-butylbenzène ($C_{10}H_{22}/C_{10}H_{20}/C_{10}H_{14}$). A l'image du mélange binaire n-alcane/cycloalcane, un modèle détaillé d'un mélange ternaire permettrait, par extrapolation, de mettre en évidence les inter-conversions et les « effets de mélange » ou effets cinétiques possibles entre les trois familles chimiques principales des huiles dans les conditions de basse température, vers 200°C. Cette nouvelle chimie des naphènes à haute pression pourra être intégrée dans le modèle global cinétique d'huile (5200 réactions lumpées), représentée par un mélange synthétique de 52 hydrocarbures, qui avait été développé précédemment au laboratoire (Dominé *et al*, 2002).

Une autre voie de réflexion, spécifique aux gisements HP/HT, concerne le rôle possible d'une quantité importante de composés légers (gaz) dans le partage des phases. Dans certaines conditions, le système pourrait devenir polyphasique et ainsi être une limitation pour l'application de nos modèles cinétiques en modélisation de bassin pétrolier.

Références

M. Akbar Ali, V.T. Dillstrom, J.Y.W. Lai, A. Violi, Ab Initio Investigation of the Thermal Decomposition of *n*-Butylcyclohexane, *The Journal of Physical Chemistry A*. 118 (2014) 1067–1076. doi:10.1021/jp4062384.

T. Al Darouich, F. Behar, C. Largeau, Pressure effect on the thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – Implications for deep prospects, *Organic Geochemistry*. 37 (2006) 1155–1169. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.04.004.

T. Al Darouich, F. Behar, C. Largeau, Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – experimental study and compositional modelling of molecular classes, *Organic Geochemistry*. 37 (2006) 1130–1154. doi:10.1016/j.orggeochem.2006.04.003.

D.L. Allara, **R. Shaw**, A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of *n*-alkane molecules, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 9 (1980) 523–560. doi:http://dx.doi.org/10.1063/1.555623.

D.S. Aribike, **A.A. Susu**, Kinetics of the pyrolysis of cyclohexane using the pulse technique, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 27 (1988) 915–920.

P. Barbé, F. Battin-Leclerc, G. Côme, Experimental and modeling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K, *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 92 (1995) 1666–1692.

B.D. Barton, **S.E. Stein**, Pyrolysis of alkyl benzenes. Relative stabilities of methyl-substituted benzyl radicals, *The Journal of Physical Chemistry*. 84 (1980) 2141–2145. doi:10.1021/j100454a007.

F. Behar, H. Budzinski, M. Vandenbroucke, Y. Tang, Methane Generation from Oil Cracking: Kinetics of 9-Methylphenanthrene Cracking and Comparison with Other Pure Compounds and Oil Fractions, *Energy & Fuels*. 13 (1999) 471–481. doi:10.1021/ef980164p.

F. Behar, S. Kressmann, J.L. Rudkiewicz, M. Vandenbroucke, Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking, *Organic Geochemistry*. 19 (1992) 173–189. doi:10.1016/0146-6380(92)90035-V.

F. Behar, M. Vandenbroucke, Y. Tang, F. Marquis, J. Espitalie, Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation, *Organic Geochemistry*. 26 (1997) 321–339. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00014-4.

F. Behar, M. Vandenbroucke, S.C. Teermann, P.G. Hatcher, C. Leblond, O. Lerat, Experimental simulation of gas generation from coals and a marine kerogen, *Chemical Geology*. 126 (1995) 247–260. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(95)00121-2.

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 & Fuels*. 10 (1996) 932–940.

F. Behar, F. Lorant, H. Budzinski, E. Desavis, Thermal Stability of Alkylaromatics in Natural Systems: Kinetics of Thermal Decomposition of Dodecylbenzene, *Energy & Fuels*. 16 (2002) 831–841. doi:10.1021/ef010139a.

F. Behar, F. Lorant, L. Mazeas, Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking, *Organic Geochemistry*. 39 (2008) 764–782. doi:10.1016/j.orggeochem.2008.03.007.

S.W. Benson, *Thermochemical Kinetics: Methods for the Estimation of Thermochemical Data and Rate Parameters*. 2nd Ed., Wiley, 1976.

[16]

S.W. Benson, G.N. Spokes, Application of very low-pressure pyrolysis to combustion kinetics., *Symp. Combust.*, 11th. 20 (1967) 95–102; 102.

S.W. Benson, R. Shaw, Kinetics and mechanism of the pyrolysis of 1,4-cyclohexadiene, *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 985–992.

F. Billaud, P. Chaverot, M. Berthelin, E. Freund, Thermal decomposition of cyclohexane at approximately 810. degree. C, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 27 (1988) 759–764.

F. Billaud, M. Duret, K. Elyahyaoui, F. Baronnet, Survey of recent cyclohexane pyrolysis literature and stoichiometric analysis of cyclohexane decomposition, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 30 (1991) 1469–1478.

B. Blouri, F. Hamdan, D. Herault, Mild cracking of high-molecular-weight hydrocarbons, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 24 (1985) 30–37. doi:10.1021/i200028a005.

R. Bounaceur, V. Burklé-Vitzthum, P.-M. Marquaire, L. Fusetti, Mechanistic modeling of the thermal cracking of methylcyclohexane near atmospheric pressure, from 523 to 1273K: Identification of aromatization pathways, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 103 (2013) 240–254. doi:10.1016/j.jaap.2013.02.012.

R. Bounaceur, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, F. Dominé, O. Brévar, D. Dessort, B. Pradier, Inhibiting effect of tetralin on the pyrolytic decomposition of hexadecane. Comparison with toluene, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 41 (2002) 4689–4701. doi:10.1021/ie0108853.

R. Bounaceur, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, F. Dominé, Mechanistic modeling of the thermal cracking of tetralin, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 39 (2000) 4152–4165. doi:10.1021/ie000276f.

R. Bounaceur, V. Warth, P.-M. Marquaire, G. Scacchi, F. Dominé, D. Dessort, B. Pradier, O. Brévar, Modeling of hydrocarbons pyrolysis at low temperature. Automatic generation of free radicals mechanisms, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 64 (2002) 103–122.

R.L. Braun, A.K. Burnham, PMOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion, *Organic Geochemistry*. 19 (1992) 161–172. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(92)90034-U.

M. Braun-Unkoff, C. Naumann, P. Frank, A study on the initial product channels of cyclohexane pyrolysis behind reflected shock waves, *Prepr. Pap.-Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem*. 49 (2004) 388.

P. Bredael, D. Rietvelde, Pyrolysis of hydronaphthalenes. 2. Pyrolysis of cis-decalin, *Fuel*. 58 (1979) 215–218. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0016-2361(79)90121-2.

P. Bredael, T.H. Vinh, Pyrolysis of hydronaphthalenes. 1. Pyrolysis of tetralin, 1,2-dihydronaphthalene and 2-methylindene, *Fuel*. 58 (1979) 211–214. doi:10.1016/0016-2361(79)90120-0.

T.C. Brown, K.D. King, Very low-pressure pyrolysis (VLPP) of methyl- and ethynyl-cyclopentanes and cyclohexanes, *International Journal of Chemical Kinetics*. 21 (1989) 251–266.

V. Burklé-Vitzthum, R. Bounaceur, P.-M. Marquaire, F. Montel, L. Fusetti, Thermal evolution of n- and iso-alkanes in oils. Part 1: Pyrolysis model for a mixture of 78 alkanes (C1–C32) including 13,206 free radical reactions, *Organic Geochemistry*. 42 (2011) 439–450. doi:10.1016/j.orggeochem.2011.03.017.

V. Burklé-Vitzthum, R. Michels, R. Bounaceur, P.-M. Marquaire, G. Scacchi, Experimental study and modeling of the role of hydronaphthalenics on the thermal stability of hydrocarbons under laboratory and geological conditions, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44 (2005) 8972–8987. doi:10.1021/ie050381v.

V. Burklé-Vitzthum, 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*. 35 (2004) 3–31. doi:10.1016/j.orggeochem.2003.06.001.

V. Burklé-Vitzthum, R. Michels, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, Mechanistic modeling of the thermal cracking of decylbenzene. Application to the prediction of its thermal stability at geological temperatures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 42 (2003) 5791–5808. doi:10.1021/ie030086f.

A.K. Burnham, H.R. Gregg, R.L. Ward, K.G. Knauss, S.A. Copenhaver, J.G. Reynolds, R. Sanborn, Decomposition kinetics and mechanism of n-hexadecane-1, 2-13 C 2 and dodec-1-ene-1, 2-13C2 doped in petroleum and n-hexadecane, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61 (1997) 3725–3737.

A.K. Burnham, R.H. Sanborn, H.R. Gregg, Thermal dealkylation of dodecylbenzene and dodecylcyclohexane, *Organic Geochemistry*. 28 (1998) 755–758. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00032-1.

J.N. Butler, R.B. Ogawa, The thermal decomposition of cyclobutane at low pressures, *Journal of the American Chemical Society*. 85 (1963) 3346–3349.

R.W. Carr, W.D. Walters, The thermal decomposition of cyclobutane, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 1370–1372. doi:10.1021/j100800a512.

K. Chae, A. Violi, Thermal Decomposition of Decalin: An *Ab Initio* Study, *The Journal of Organic Chemistry*. 72 (2007) 3179–3185. doi:10.1021/jo062324x.

T.S. Chambers, G.B. Kistiakowsky, Kinetics of the thermal isomerization of cyclopropane, *Journal of the American Chemical Society*. 56 (1934) 399–405.

J.P. Chesick, The kinetics of thermal isomerization of methylcyclopropane, *Journal of the American Chemical Society*. 82 (1960) 3277–3285.

J.P. Chesick, The kinetics of the thermal decomposition of methylenecyclobutane, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 2170–2173. doi:10.1021/j100829a014.

E.S. Corner, R.N. Pease, Kinetics and Mechanism of the Isomerization of Cyclopropane, *J. Am. Chem. Soc.* 67 (1945) 2067–2071. doi:10.1021/ja01228a004.

P. Dagaut, A. Ristori, A. Frassoldati, T. Faravelli, G. Dayma, E. Ranzi, Experimental and semi-detailed kinetic modeling study of decalin oxidation and pyrolysis over a wide range of conditions, *Proceedings of the Combustion Institute*. 34 (2013) 289–296. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2012.05.099>.

K.D. Dahm, P.S. Virk, R. Bounaceur, F. Battin-Leclerc, P.M. Marquaire, R. Fournet, E. Daniau, M. Bouchez, Experimental and modelling investigation of the thermal decomposition of n-dodecane, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 71 (2004) 865–881. doi:10.1016/j.jaap.2003.11.005.

M. Dente, T. Faravelli, S. Pierucci, E. Ranzi, Primary distribution products from the pyrolysis of cyclo alkanes, (2005).

J.R. Disnar, Determination of maximum paleotemperatures of burial (MPTB) of sedimentary rocks from pyrolysis data on the associated organic matter: basic principles and practical application, *Chemical Geology*. 118 (1994) 289–299. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541\(94\)90182-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2541(94)90182-1).

F. Dominé, R. Bounaceur, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, D. Dessort, B. Pradier, O. Brevart, Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model, *Organic Geochemistry*. 33 (2002) 1487–1499.

F. Dominé, D. Dessort, O. Brévar, Towards a new method of geochemical kinetic modelling: implications for the stability of crude oils, *Organic Geochemistry*. 28 (1998) 597–612.

F. Dominé, F. Enguehard, Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures—3. Application to geochemical modeling, *Organic Geochemistry*. 18 (1992) 41–49. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380\(92\)90142-K](http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(92)90142-K).

F. Domine, P.M. Marquaire, C. Muller, G.M. Come, Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures. 2. Computer modeling, *Energy & Fuels*. 4 (1990) 2–10.

F. Dominé, High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter?, *Organic Geochemistry*. 17 (1991) 619–634. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90005-5](http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(91)90005-5).

S.B. Domke, R.F. Pogue, F.J.R. Van Neer, C.M. Smith, B.W. Wojciechowski, Investigation of the kinetics of ethylbenzene pyrolysis using a temperature-scanning reactor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40 (2001) 5878–5884. doi:10.1021/ie010483v.

B.M. Fabuss, R. Kafesjian, J.O. Smith, C.N. Satterfield, Thermal decomposition rates of saturated cyclic hydrocarbons, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. 3 (1964) 248–254.

B.M. Fabuss, J.O. Smith, C.N. Satterfield, Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons., *Advan. Petrol. Chem. Refining* (John J. McKetta, Jr. Editor. Interscience). 9 (1964) 157–201.

R.X. Fernandes, H. Hippler, M. Olzmann, Determination of the rate coefficient for the $C_3H_3 + C_3H_3$ reaction at high temperatures by shock-tube investigations, *Proceedings of the Combustion Institute*. 30 (2005) 1033–1038. doi:10.1016/j.proci.2004.08.204.

T.J. Ford, Liquid-phase thermal decomposition of hexadecane: reaction mechanisms., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 240–3. doi:10.1021/i100022a010.

R. Fournet, J.C. Bauge, F. Battin-Leclerc, Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene, *Int. J. Chem. Kinet.* 31 (1999) 361–379.

J.A. Franz, **D.M. Camaioni**, Fragmentations and rearrangements of free radical intermediates during hydroliquefaction of coals in hydrogen donor media, *Fuel*. 59 (1980) 803–805.

H. Freund, **W.N. Olmstead**, Detailed chemical kinetic modeling of butylbenzene pyrolysis, *International Journal of Chemical Kinetics*. 21 (1989) 561–574.

H.M. Frey, **D.H. Lister**, The thermal unimolecular decomposition of 1-methylcyclohexa-1, 4-diene, *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*. (1967) 509–511.

L. Fusetti, F. Behar, R. Bounaceur, P.-M. Marquaire, K. Grice, S. Derenne, New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1,2,4-trimethylbenzene. Part I: A mechanistic kinetic model, *Organic Geochemistry*. 41 (2010) 146–167. doi:10.1016/j.orggeochem.2009.10.013.

J.J. Gajewski, G.C. Paul, Gas and liquid phase pyrolysis of tetralin: A reconciliation of apparently contradictory data., *Indiana Univ.*, 1991.

C.T. Genaux, **W.D. Walters**, Thermal decomposition of cyclobutane, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 4497–4498. doi:10.1021/ja01153a547.

C.-M. Gong, Z.-R. Li, X.-Y. Li, Theoretical Kinetic Study of Thermal Decomposition of Cyclohexane, *Energy & Fuels*. 26 (2012) 2811–2820. doi:10.1021/ef300004h.

S. Granata, T. Faravelli, E. Ranzi, A wide range kinetic modeling study of the pyrolysis and combustion of naphthenes, *Combustion and Flame*. 132 (2003) 533–544. doi:10.1016/S0010-2180(02)00465-0.

Y. Guan, B. Yang, Kinetic modeling for hydrogen-abstraction reaction of methylcyclohexane with the CH₃ radical, *Chemical Engineering Science*. 79 (2012) 200–209. doi:10.1016/j.ces.2012.05.019.

L.E. Gusel'nikov, V.V. Volkova, P.E. Ivanov, S.V. Inyushkin, L.V. Shevelkova, G. Zimmermann, U. Ziegler, B. Ondruschka, Direct infrared spectroscopic evidence of allyl radical and definition of the initiation step in thermal decomposition of cycloalkanes.: A comparison with very low pressure pyrolysis of alkenes, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 21 (1991) 79–93. doi:10.1016/0165-2370(91)80016-2.

O. Herbinet, B. Sirjean, F. Battin-Leclerc, R. Fournet, P.-M. Marquaire, Thermal Decomposition of Norbornane (bicyclo[2.2.1]heptane) Dissolved in Benzene: Experimental Study and Mechanism Investigation, *Energy & Fuels*. 21 (2007) 1406–1414. doi:10.1021/ef0606411.

O. Herbinet, B. Sirjean, R. Bounaceur, R. Fournet, F. Battin-Leclerc, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, Primary Mechanism of the Thermal Decomposition of Tricyclodecane, *The Journal of Physical Chemistry A*. 110 (2006) 11298–11314. doi:10.1021/jp0623802.

B. Horsfield, H.J. Schenk, N. Mills, D.H. Welte, An investigation of the in-reservoir conversion of oil to gas: compositional and kinetic findings from closed-system programmed-temperature pyrolysis, *Organic Geochemistry*. 19 (1992) 191–204. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(92)90036-W.

G.H. Isaksen, Central North Sea hydrocarbon systems: Generation, migration, entrapment, and thermal degradation of oil and gas, *AAPG Bulletin*. 88 (2004) 1545–1572.

K.J. Jacksón, A.K. Burnham, R.L. Braun, K.G. Knauss, Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking, *Organic Geochemistry*. 23 (1995) 941–953. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(95)00068-2.

B.L. Kalra, S.A. Feinstein, D.K. Lewis, Pyrolysis of cyclopentane behind reflected shock waves, *Canadian Journal of Chemistry*. 57 (1979) 1324–1328.

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 Labs., Livermore, CA (USA), 1989.

S.M.E. Kellner, W.D. Walters, The thermal decomposition of n-propylcyclobutane, The Journal of Physical Chemistry. 65 (1961) 466–469.

F. Khorasheh, M.R. Gray, High-pressure thermal cracking of n-hexadecane, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993) 1853.

J.H. Kiefer, K.S. Gupte, L.B. Harding, S.J. Klippenstein, Shock Tube and Theory Investigation of Cyclohexane and 1-Hexene Decomposition, The Journal of Physical Chemistry A. 113 (2009) 13570–13583. doi:10.1021/jp905891q.

A. Kossiakoff, F.O. Rice, Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals, Journal of the American Chemical Society. 65 (1943) 590–595. doi:10.1021/ja01244a028.

D. Kunzru, Y.T. Shah, E.B. Stuart, Thermal cracking of n-nonane., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop. 11 (1972) 605–12. doi:10.1021/i260044a024.

L.-C. Kuo, G.E. Michael, A multicomponent oil-cracking kinetics model for modeling preservation and composition of reservoired oils, Organic Geochemistry. 21 (1994) 911–925. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(94)90050-7.

L.-C. Kuo, G.E. Michael, Reply to comments by D. Waples on the paper “A multicomponent oil-cracking kinetics model for modeling preservation and composition of reservoired oils” by L.-C. Kuo and G. E. Michael, Org. Geochem. 21, 911–925 (1994), Organic Geochemistry. 24 (1996) 397–398. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(96)90026-1.

W.-C. Lai, C. Song, Pyrolysis of alkylcyclohexanes in or near the supercritical phase. Product distribution and reaction pathways, Fuel Processing Technology. 48 (1996) 1–27. doi:10.1016/0378-3820(96)01030-2.

P. Landais, R. Michels, M. Elie, Are time and temperature the only constraints to the simulation of organic matter maturation?, Organic Geochemistry. 22 (1994) 617–630. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(94)90128-7.

F. Lannuzel, R. Bounaceur, R. Michels, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, An extended mechanism including high pressure conditions (700bar) for toluene pyrolysis, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 87 (2010) 236–247. doi:10.1016/j.jaap.2010.01.001.

F. Lannuzel, R. Bounaceur, R. Michels, G. Scacchi, P.-M. Marquaire, Reassessment of the Kinetic Influence of Toluene on *n* -Alkane Pyrolysis, Energy & Fuels. 24 (2010) 3817–3830. doi:10.1021/ef100253z.

J.-P. Leininger, F. Lorant, C. Minot, F. Behar, Mechanisms of 1-Methylnaphthalene Pyrolysis in a Batch Reactor, *Energy & Fuels*. 20 (2006) 2518–2530. doi:10.1021/ef0600964.

S.S. Levush, S.S. Abadzhev, V.U. Shevchuk, Pyrolysis of cyclohexane, *Petroleum Chemistry USSR*. 9 (1969) 185–191.

X. Liu, W. Li, H. Xu, Y. Chen, A comparative study of non-oxidative pyrolysis and oxidative cracking of cyclohexane to light alkenes, *Fuel Processing Technology*. 86 (2004) 151–167. doi:10.1016/j.fuproc.2004.01.002.

Y.-R. Luo, *Handbook of bond dissociation energies in organic compounds.*, CRC Press, 2002.

M.E. MacDonald, W. Ren, Y. Zhu, D.F. Davidson, R.K. Hanson, Fuel and ethylene measurements during n-dodecane, methylcyclohexane, and iso-cetane pyrolysis in shock tubes, *Fuel*. 103 (2013) 1060–1068. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.068.

F.D. Mango, The stability of hydrocarbons under the time-temperature conditions of petroleum genesis., *Nature (London)*. 352 (1991) 146–8. doi:10.1038/352146a0.

J.A. Manion, R.E. Huie, R.D. Levin, D.R. Burgess Jr., V.L. Orkin, W. Tsang, W.S. McGirven, J.W. Hudgens, V.D. Knyazev, D.B. Atkinson, E. Chai, A.M. Tereza, C.-Y. Lin, T.C. Allison, W.G. Mallard, F. Westley, J.T. Herron, R.F. Hampson, D.H. Frizzell, NIST Chemical Kinetics Database, NIST Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.09, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 20899-8320., (n.d.). <http://kinetics.nist.gov/>.

D.E. McKinney, F. Behar, P.G. Hatcher, Reaction kinetics and n-alkane product profiles from the thermal degradation of ¹³C-labeled n-C₂₅ in two dissimilar oils as determined by SIM/GC/MS, *Organic Geochemistry*. 29 (1998) 119–136. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(98\)00071-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(98)00071-0).

J.O. Metzger, J. Hartmann, D. Malwitz, P. Koell, Thermal organic reactions in supercritical fluids., in: *Chem. Eng. Supercrit. Fluid Cond.*, Ann Arbor Sci., 1983: pp. 515–33.

R. Michels, P. Landais, B.E. Torkelson, R.P. Philp, Effects of effluents and water pressure on oil generation during confined pyrolysis and high-pressure hydrous pyrolysis, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 59 (1995) 1589–1604. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00065-8](http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(95)00065-8).

R. Michels, V. Burkle-Vitzthum, G. Schacci, P.-M. Marquaire, Estimating hydrocarbon interactions under geological temperatures: A combination between artificial maturation and chemical modeling., in: Abstracts of Papers, 223rd ACS National Meeting, Orlando, FL, United States, April 7-11, 2002, American Chemical Society, 2002: p. GEOC-037.

C. Muller, V. Michel, G. Scacchi, G. Come, THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. 92 (1995) 1154–1178.

G.W. Mushrush, **R.N. Hazlett**, Pyrolysis of organic compounds containing long unbranched alkyl groups, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 23 (1984) 288–294. doi:10.1021/i100015a004.

V.P. Nguyen, V. Burkle-Vitzthum, P.M. Marquaire, R. Michels, Thermal reactions between alkanes and H₂S or thiols at high pressure., *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 103 (2013) 307–319. doi:10.1016/j.jaap.2012.11.018.

D. Nohara, **T. Sakai**, Addition reaction of allyl radical and butadiene., *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1925–9. doi:10.1021/ie00082a028.

M.A. Oehlschlaeger, H.-P.S. Shen, A. Frassoldati, S. Pierucci, E. Ranzi, Experimental and kinetic modeling study of the pyrolysis and oxidation of decalin, *Energy & Fuels*. 23 (2009) 1464–1472. doi:10.1021/ef800892y.

B. Ondruschka, G. Zimmermann, M. Remmler, M. Sedlackova, J. Pola, Thermal reactions of decalin. I. A comparative study of conventional and laser-driven pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 18 (1990) 19–32. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0165-2370(90)85002-5.

B. Ondruschka, G. Zimmermann, U. Ziegler, Thermal reactions of decalin. II. A mass spectrometric study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 18 (1990) 33–39. doi:10.1016/0165-2370(90)85003-6.

J.P. Orme, H.J. Curran, J.M. Simmie, Experimental and modeling study of methyl cyclohexane pyrolysis and oxidation, *The Journal of Physical Chemistry A*. 110 (2006) 114–131. doi:10.1021/jp0543678.

K.K. Pant, **D. Kunzru**, Pyrolysis of methylcyclohexane: Kinetics and modelling, *Chemical Engineering Journal*. 67 (1997) 123–129. doi:10.1016/S1385-8947(97)00023-5.

J. Park, L. Wang, M.C. Lin, Kinetics of phenyl radical reactions with propane, n-butane, n-hexane, and n-octane: Reactivity of C₆H₅ toward the secondary C–H bond of alkanes, *International Journal of Chemical Kinetics*. 36 (2004) 49–56. doi:10.1002/kin.10171.

S. Pedersen, J.L. Herek, A.H. Zewail, The Validity of the “Diradical” Hypothesis: Direct Femtoscond Studies of the Transition-State Structures, *Science*. 266 (1994) 1359–1364.

A.S. Pepper, P.J. Corvi, Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen, *Marine and Petroleum Geology*. 12 (1995) 291–319. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0264-8172(95)98381-E.

A.S. Pepper, T.A. Dodd, Simple kinetic models of petroleum formation. Part II: oil-gas cracking, *Marine and Petroleum Geology*. 12 (1995) 321–340. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0264-8172(95)98382-F.

S. Peukert, C. Naumann, M. Braun-Unkhoff, U. Riedel, Formation of H-atoms in the pyrolysis of cyclohexane and 1-hexene: A shock tube and modeling study, *International Journal of Chemical Kinetics*. 43 (2011) 107–119. doi:10.1002/kin.20539.

M.L. Poutsma, Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal, *Energy Fuels*. 4 (1990) 113.

M.L. Poutsma, Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 54 (2000) 5–35.

M.L. Poutsma, Progress toward the Mechanistic Description and Simulation of the Pyrolysis of Tetralin, *Energy & Fuels*. 16 (2002) 964–996. doi:10.1021/ef020004k.

L.C. Price, L.M. Wenger, The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis, *Organic Geochemistry*. 19 (1992) 141–159. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0146-6380(92)90033-T.

D.A. Rakotoalimanana, F. Behar, R. Bounaceur, V. Burklé-Vitzthum, P.-M. Marquaire, Thermal cracking of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) - part 1: experimental study, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 117 (2016). 1-16. doi:10.1016/j.jaap.2015.11.009.

D.A. Rakotoalimanana, R. Bounaceur, F. Béhar, V. Burklé-Vitzthum, P.-M. Marquaire, Thermal cracking of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) – Part 2: mechanistic modeling, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. (2016). doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.05.003.

S. Ratz, P.E. Savage, L. Tan, Pyrolysis kinetics for long-chain *n*-alkylcyclohexanes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40 (2001) 1805–1810. doi:10.1021/ie0007973.

F.O. Rice, **K.F. Herzfeld**, The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reactions, *Journal of the American Chemical Society*. 56 (1934) 284–289. doi:10.1021/ja01317a006.

F.O. Rice, The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons, *Journal of the American Chemical Society*. 53 (1931) 1959–1972. doi:10.1021/ja01356a053.

J.L. Rudkiewicz, H. de B. Penteado, A. Vear, M. Vandenbroucke, F. Brigaud, J. Wendebourg, S. Duppenbecker, AAPG Memoir 73, Chapter 3: Integrated Basin Modeling Helps to Decipher Petroleum Systems, (2000).

<http://archives.datapages.com/data/specpubs/memoir73/m73ch03/m73ch03.htm>
(accessed January 7, 2016).

P.E. Savage, K.L. Baxter, Pathways, Kinetics, and Mechanisms for 2-Dodecyl-9,10-dihydrophenanthrene Pyrolysis., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1517–23. doi:10.1021/IE950550J.

P.E. Savage, M.T. Klein, Asphaltene reaction pathways. 4. Pyrolysis of tridecylcyclohexane and 2-ethyltetralin, *Ind. Eng. Chem. Res.* 27 (1988) 1348–1356. doi:10.1021/ie00080a003.

P.E. Savage, M.T. Klein, Kinetics of coupled reactions: Lumping pentadecylbenzene pyrolysis into three parallel chains, *Chemical Engineering Science*. 44 (1989) 985–991. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0009-2509(89)85271-6.

P.E. Savage, D.J. Korotney, Pyrolysis kinetics for long-chain *n*-alkylbenzenes: experimental and mechanistic modeling results, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 29 (1990) 499–502.

P.E. Savage, Mechanisms and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 54 (2000) 109–126.

F. Schneider, S. Wolf, Quantitative HC potential evaluation using 3D basin modelling: application to Franklin structure, Central Graben, North Sea, UK, *Marine and Petroleum Geology*. 17 (2000) 841–856.

B. Sirjean, P.A. Glaude, M.F. Ruiz-Lopèz, R. Fournet, Theoretical kinetic study of thermal unimolecular decomposition of cyclic alkyl radicals, *The Journal of Physical Chemistry A*. 112 (2008) 11598–11610. doi:10.1021/jp805640s.

C. Song, W.C. Lai, H.H. Schobert, Condensed-phase pyrolysis of n-tetradecane at elevated pressures for long duration. Product distribution and reaction mechanisms, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 534.

J. Stewart, K. Brezinsky, I. Glassman, Supercritical Pyrolysis of Decalin, Tetralin, and N-Decane at 700–800K. Product Distribution and Reaction Mechanism, *Combustion Science and Technology*. 136 (1998) 373–390. doi:10.1080/00102209808924178.

R. Sugisaki, K. Mimura, Mantle hydrocarbons: Abiotic or biotic, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 58 (1994) 2527–2542. doi:http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(94)90029-9.

H.S. Taylor, **A.V. Tobolsky**, Radical chain processes in vinyl and diene reactions, *Journal of the American Chemical Society*. 67 (1945) 2063–2067.

M.D. Tilicheev, Kinetics of the cracking of hydrocarbons under pressure. I. Cracking of the paraffin hydrocarbon of normal structure., *Zh. Prikl. Khim.* (S.-Peterburg, Russ. Fed.). 12 (1939) 105–12 (in German, 112).

M.D. Tilicheev, Kinetics of the cracking of hydrocarbons under pressure. II. Cracking of the naphthene hydrocarbons., *Zh. Prikl. Khim.* (S.-Peterburg, Russ. Fed.). 12 (1939) 735–40 (in French, 740).

M.D. Tilicheev, Kinetics of the cracking of hydrocarbons under pressure. III. Cracking of the aromatic hydrocarbons., *Zh. Prikl. Khim.* (S.-Peterburg, Russ. Fed.). 12 (1939) 741–58 (in French, 758).

M.D. Tilicheev, Kinetics of the cracking of hydrocarbons under pressure. IV. Cracking of the olefins, diolefins and cyclic unsaturated hydrocarbons., *Zh. Prikl. Khim.* (S.-Peterburg, Russ. Fed.). 12 (1939) 1154–68 (in French, 1169).

B.P. Tissot, **D.H. Welte**, Petroleum formation and occurrence, Springer-Verlag, 1984.

W. Tsang, Thermal decomposition of cyclopentane and related compounds, *International Journal of Chemical Kinetics*. 10 (1978) 599–617.

P. Ungerer, F. Behar, M. Villalba, O.R. Heum, A. Audibert, Kinetic modelling of oil cracking, *Organic Geochemistry*. 13 (1988) 857–868.

M. Vandenbroucke, F. Behar, J.L. Rudkiewicz, Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea), *Organic Geochemistry*. 30 (1999) 1105–1125. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380\(99\)00089-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0146-6380(99)00089-3).

P.S. Virk, A. Korosi, H.N. Woebcke, Pyrolysis of unsubstituted mono-, di-, and tricycloalkanes., *Adv. Chem. Ser.* 183 (1979) 67–76.

H.H. Voge, **G.M. Good**, Thermal cracking of higher paraffins, *J. Am. Chem. Soc.* 71 (1949) 593–7. doi:10.1021/ja01170a059.

H. Wang, E. Dames, B. Sirjean, D.A. Sheen, R. Tango, A. Violi, J.Y.W. Lai, F.N. Egolfopoulos, R.K. Davidson, C.T. Bowman, C.K. Law, W. Tsang, N.P. Cernansky, D.L. Miller, R.P. Lindstedt, A high-temperature chemical kinetic model of n-alkane (up to n-dodecane), cyclohexane, and methyl-, ethyl-, n-propyl and n-butyl-cyclohexane oxidation at high temperatures, *JetSurF* version 2.0, (2010). (<http://web.stanford.edu/group/haiwanglab/JetSurF/JetSurF2.0/index.html>).

Z. Wang, Z. Cheng, W. Yuan, J. Cai, L. Zhang, F. Zhang, F. Qi, J. Wang, An experimental and kinetic modeling study of cyclohexane pyrolysis at low pressure, *Combustion and Flame*. 159 (2012) 2243–2253. doi:10.1016/j.combustflame.2012.02.019.

M. Watanabe, A. Tadafumi, K. Arai, Overall rate constant of pyrolysis of n-alkanes at a low conversion level, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 40 (2001) 2027–2036. doi:10.1021/ie000796a.

J.A. Widegren, **T.J. Bruno**, Thermal decomposition kinetics of propylcyclohexane, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 48 (2009) 654–659. doi:10.1021/ie8008988.

M. Wilkinson, R.S. Haszeldine, A.E. Fallick, Hydrocarbon filling and leakage history of a deep geopressured sandstone, Fulmar Formation, United Kingdom North Sea, *AAPG Bulletin*. 90 (2006) 1945–1961. doi:10.1306/06270605178.

G. Wu, Y. Katsumura, C. Matsuura, K. Ishigure, J. Kubo, Comparison of liquid-phase and gas-phase pure thermal cracking of n-Hexadecane., *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 4747–4754. doi:10.1021/IE960280K.

J. Yu, S. Eser, Kinetics of supercritical-phase thermal decomposition of C10-C14 normal alkanes and their mixtures., *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 585–591. doi:10.1021/IE9603934.

J. Yu, S. Eser, Thermal decomposition of jet fuel model compounds under near-critical and supercritical conditions. 1. n-Butylbenzene and n-Butylcyclohexane., *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 4591–4600. doi:10.1021/IE980303Q.

J. Yu, S. Eser, Thermal decomposition of jet fuel model compounds under near-critical and supercritical conditions. 2. Decalin and Tetralin, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 37 (1998) 4601–4608. doi:10.1021/ie980302y.

P. Zámostný, Z. Bělohav, L. Starkbaumová, J. Patera, Experimental study of hydrocarbon structure effects on the composition of its pyrolysis products, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 87 (2010) 207–216. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2009.12.006.

M. Zeng, Y. Li, W. Yuan, Z. Zhou, Y. Wang, L. Zhang, F. Qi, Experimental and kinetic modeling investigation on decalin pyrolysis at low to atmospheric pressures, *Combustion and Flame*. (2016). doi:10.1016/j.combustflame.2016.02.009.

S. Zeppieri, K. Brezinsky, I. Glassman, Atmospheric pyrolysis and oxidation studies of Decalin., *Chem. Phys. Processes Combust.* (1997) 139–142.

S. Zeppieri, K. Brezinsky, I. Glassman, Pyrolysis studies of methylcyclohexane and oxidation studies of methylcyclohexane and methylcyclohexane/toluene blends, *Combustion and Flame*. 108 (1997) 266–286. doi:10.1016/S0010-2180(96)00125-3.

F. Zhang, Z. Wang, Z. Wang, L. Zhang, Y. Li, F. Qi, Kinetics of decomposition and isomerization of methylcyclohexane: starting point for studying monoalkylated cyclohexanes combustion, *Energy & Fuels*. 27 (2013) 1679–1687. doi:10.1021/ef302097s.

Y. Zhao, B. Shen, F. Wei, Quantitative interpretation to the chain mechanism of free radical reactions in cyclohexane pyrolysis, *Journal of Natural Gas Chemistry*. 20 (2011) 507–514. doi:10.1016/S1003-9953(10)60233-2.

P. Zhou, B.L. Crynes, Thermolytic reactions of dodecane., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25 (1986) 508–14. doi:10.1021/i200033a027.

Y. Zhu, D.F. Davidson, R.K. Hanson, Pyrolysis and oxidation of decalin at elevated pressures: A shock-tube study, *Combustion and Flame*. 161 (2014) 371–383. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.09.005.

I. Ziegler, R. Fournet, P.M. Marquaire, Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon Part I. Experimental and modelling study of the formation of toluene and aliphatic species, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 73 (2005) 212–230. doi:10.1016/j.jaap.2004.12.005.

I. Ziegler, R. Fournet, P.-M. Marquaire, Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon Part II. Experimental and modeling study of polyaromatic species, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 73 (2005) 231–247. doi:10.1016/j.jaap.2005.03.007.

[163]

Annexes

A1. Méthodes expérimentales

A2. Résultats expérimentaux

A3. Etat de phases

A4. Mécanisme de pyrolyse du n-butylcyclohexane

A1. Méthodes expérimentales

L'ensemble des travaux expérimentaux a été effectué au sein du laboratoire du département Fluide et Géochimie Organique (FGO) de TOTAL Exploration & Production (Pau), sous la supervision de Mme Françoise Béhar. Dans cette annexe, nous complétons la description des méthodes expérimentales utilisées et présentées dans la publication du chapitre 2.

1.1 Réactifs

Durant nos expériences, nous avons utilisé des étalons internes afin de pouvoir intégrer les surfaces des pics des produits de pyrolyse en chromatographie gazeuse.

Composés chimiques utilisés pendant nos travaux expérimentaux

Nom	Formule	Fournisseur	Pureté	Utilité
n-butylcyclohexane	C ₁₀ H ₂₂	<i>Alfa Aesar</i>	99%	Réactif
1-n-butyldécahydronaphtalène	C ₁₄ H ₂₆	<i>BOC Sciences</i>	≥98%	Réactif
n-octane	C ₈ H ₁₈	<i>Alfa Aesar</i>	99%	Réactif
Cyclohexane	C ₆ H ₁₂	<i>Alfa Aesar</i>	99%	Etalon
Méthylcyclohexane	C ₇ H ₁₄	<i>Alfa Aesar</i>	99%	Etalon
Ethylcyclohexane	C ₈ H ₁₆	<i>Sigma Aldrich</i>	≥99%	Etalon
Propylcyclohexane	C ₉ H ₁₈	<i>Sigma Aldrich</i>	99%	Etalon
Benzène	C ₆ H ₆	<i>Alfa Aesar</i>	99%	Etalon
Toluène	C ₇ H ₈	<i>Alfa Aesar</i>	99%	Etalon
Ethylbenzene	C ₈ H ₁₀	<i>Sigma Aldrich</i>	99%	Etalon
Propylbenzene	C ₉ H ₁₂	<i>Sigma Aldrich</i>	≥99%	Etalon
n-nonane	C ₉ H ₂₀	<i>Restek</i>	99%	Etalon
n-décane	C ₁₀ H ₂₂	<i>Restek</i>	99%	Etalon
n-dodécane	C ₁₂ H ₂₆	<i>Restek</i>	99%	Etalon
n-tétradécane	C ₁₄ H ₃₀	<i>Restek</i>	99%	Etalon
n-hexadécane	C ₁₆ H ₃₄	<i>Restek</i>	99%	Etalon

1.2 Réacteur en tube en or

Nous avons choisi des réacteurs en tubes en or, fournis par **Heraeus**. L'or correspond effectivement à un métal noble qui est inerte chimiquement. Sous une contrainte thermique, l'or devient, entre autres, ductile et malléable : la contrainte extérieure de pression est par conséquent directement transmise à l'intérieur du tube en or.



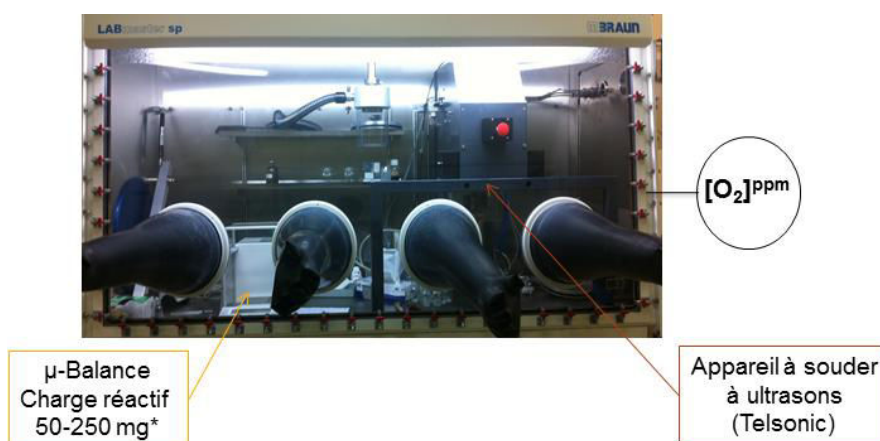
Dimensions du tube en or

Nous avons également utilisé des tubes avec des dimensions plus grandes (1.6 x 9 afin de limiter le risque de rupture des tubes, du fait de la production de gaz, lorsque nous avons eu à pyrolyser une plus grande quantité de réactif (≥ 200 mg).

1.3 Procédure de pyrolyse isotherme confinée dans des tubes en or

1.3.1 Remplissage et soudure des tubes

Nous avons réalisé le remplissage et la soudure des tubes en or, dans une boîte à gants inerte sous azote. Cette dernière, fournie par **MBraun**, possède un détecteur à oxygène qui garantit une concentration inférieure à 10 ppm en oxygène.

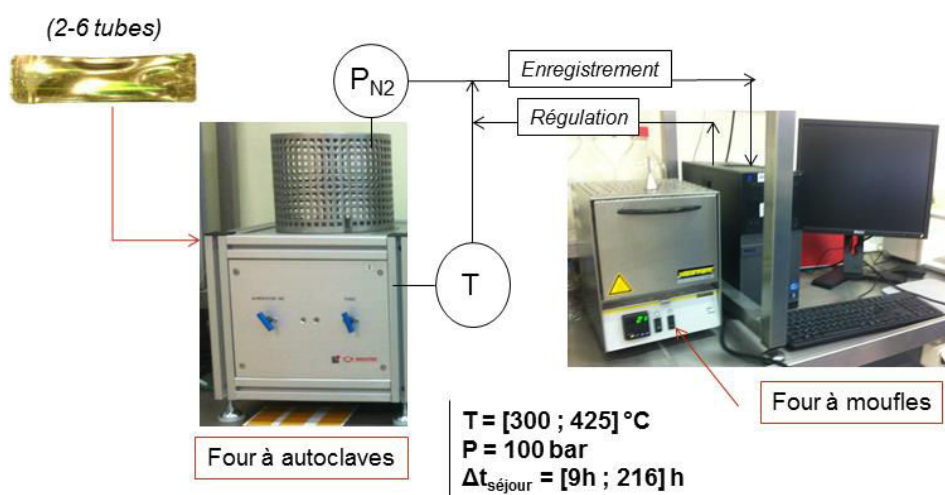


Boîte à gants Mbraun

Nous avons mesuré exactement les masses initiales de réactif par différence (tube rempli, tube vide) avec une micro-balance. Les tubes ont été ensuite soudés avec un appareil à souder à ultrasons (**Sonimat**). Les tubes sont repesés pour vérifier l'absence de fuite lors de la procédure.

1.3.2 Chauffe des tubes

De 2 à 6 tubes en or sont placés simultanément dans des autoclaves (**TOP Industrie**), qui sont ensuite scellées à l'aide de 6 vis sur la face supérieure. Les autoclaves sont alors placés, à leur tour, dans des fours dédiés (**TOP Industrie**), qui ont été préalablement préchauffés. La température de consigne de chaque four (3 au total) est fixée alors par le logiciel de pilotage : 30 à 45 min sont généralement nécessaires afin que la température au cœur de l'autoclave atteigne cette température. Concernant la pression, elle est manuellement fixée à l'aide de vannes, contrôlant l'arrivée de gaz inerte (N_2).

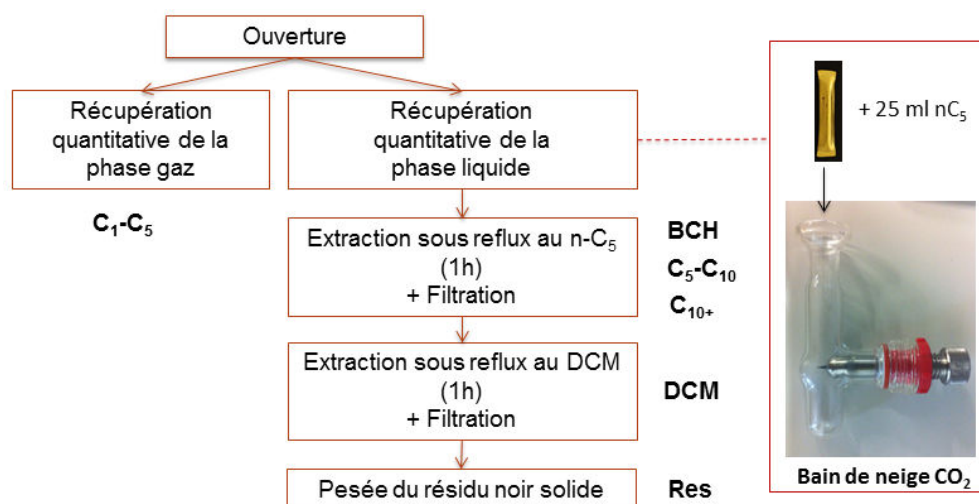


Dispositif de chauffe des tubes en or

A la fin du temps de pyrolyse souhaité, les autoclaves sont extraits des fours et placés dans un bain d'eau froide, pour effectuer une trempe thermique. On effectue ensuite une dépressurisation progressive des autoclaves afin d'éviter une éventuelle rupture des tubes. A l'issue de cette procédure, les tubes en or sont généralement comprimés du fait de la pression, rendant ainsi la récupération des produits très peu quantitative. Par conséquent, les tubes refroidis sont, placés dans un four à moufles (température de consigne) pendant un court laps de temps (30s) pour détendre la surface des tubes et les « gonfler ».

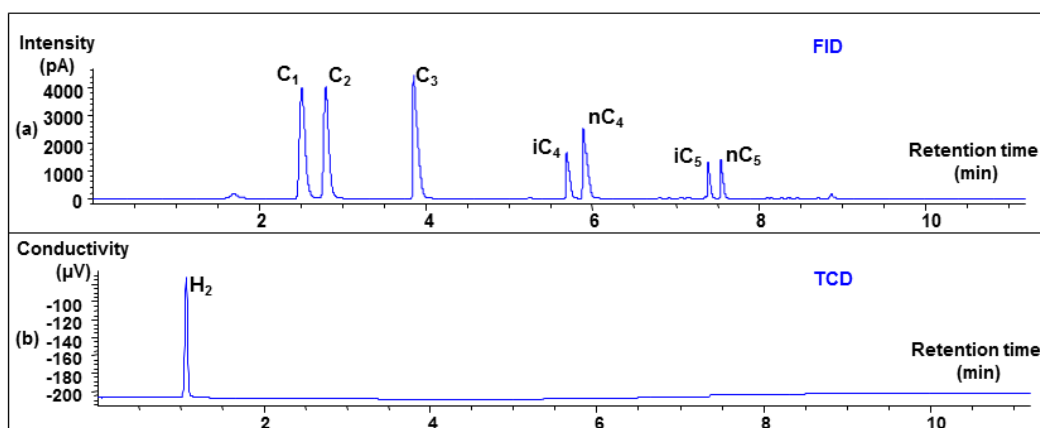
1.3.3 Ouverture des tubes

Les étapes successives de récupération des produits de pyrolyse sont données dans la figure ci-dessous. Nous avons découpé l'analyse des produits gazeux C_1 - C_5 (1 tube) et les produits liquides C_{5+} (1 tube).



Etapes de récupération des produits de pyrolyse

La phase gaz est directement récupérée via une ligne sous vide. Cette dernière est ensuite injectée dans un volume calibré pour déterminer la quantité totale de gaz (à l'aide de la pression) et est finalement injectée dans le système analytique (μ GC-FID et GC-TCD) pour quantifier les hydrocarbures C_1 - C_5 .



Chromatographes du gaz de calibration: détecteurs FID (a) et TCD (b)

Les produits liquides sont tout d'abord dissous dans une solution de pentane froid ($<15^{\circ}\text{C}$) à l'aide d'un perceur, façonné pour cet usage. La température inférieure à 15°C est obtenue à l'aide d'un « bain » extérieur de neige carbonique. Le tube en or est alors percé progressivement pour laisser lentement échapper les produits gazeux (bulles de gaz). Dans un second temps, le tube est découpé à l'aide de pinces coupantes et placé avec la solution de pentane initiale. Nous effectuons alors une extraction au pentane sous reflux pendant 1h. La solution finale est ensuite filtrée : le filtrat constitue la solution mère pour identifier et quantifier les hydrocarbures C_{6+} . Les morceaux de tube sont replacés dans une solution de dichlorométhane pour extraire les produits non solubles au pentane (très minoritaire dans notre cas). Après filtration de cette solution, les tubes sont séchés à l'étuve pendant 1h à 50°C pour faire évaporer le solvant. Le dépôt noir éventuel sur les parois du tube en or (ci-dessous) est finalement par différence avec le tube initiale vide, en tenant compte de la perte en masse du tube lors du protocole expérimentale (quelques milligrammes).



Résidu solide noir observé à la fin du protocole expérimental

A2. Résultats expérimentaux à 100 bar

Nous rappelons ici l'ensemble des données expérimentales obtenues lors de ces travaux de thèse : bilans massiques et évolution des fractions molaires en fonction de la température et du temps de pyrolyse.

2.1 *n*-Butylcyclohexane (BCH)

Bilans massiques (mg/g) de la pyrolyse de BCH dans des tubes en or

T °C	t h	Charge mg	Gas	BCH	C ₆ -C ₁₀	C ₁₀ +	DCM	Res	total	Conversion %
					mg/g					
300	672	139.9	0.7	989.3	10.0	0.0	0.0	0.0	1000*	1.1
350	216	189.6	4.5	967.7	25.7	1.5	0.6	0.0	1000*	3.2
375	24	202.1	8.2	954.7	33.6	2.3	1.2	0.0	1000*	4.5
375	72	100.1	25.5	904.6	50.1	6.2	1.5	0.0	1000*	9.5
375	120	100.5	35.5	920.0	90.9	7.1	1.8	0.0	1055	13.5
375	144	75.5	41.5	864.9	126.0	8.0	2.1	0.0	1043	17.8
375	216	75.4	59.9	819.4	154.1	10.0	2.5	0.0	1046	22.7
400	9	197.8	14.5	927.7	55.0	3.8	1.0	0.0	1002	7.4
400	24	152.1	55.9	780.6	133.5	9.0	2.2	0.0	981	21.9
400	48	98.4	116.4	646.0	249.7	12.3	2.5	0.0	1027	35.4
400	72	75.2	182.9	459.9	280.0	61.8	2.1	0.0	987	54.0
400	144	49.3	300.2	176.7	468.0	73.2	3.4	0.0	1022	82.3
400	168	108.2	327.9	92.6	397.0	84.6	3.5	5.2	911	90.7
400	216	47.2	376.1	56.1	407.0	61.8	5.7	7.1	914	94.4
425	6	150.4	90.4	566.0	234.6	100.5	1.5	7.0	966	43.4
425	9	98.5	135.7	455.4	289.8	138.8	2.4	5.7	1028	54.5
425	28	75.3	283.6	77.1	451.8	165.2	2.8	12.4	993	92.3
425	48	56.1	359.7	20.0	472.9	104.5	2.8	19.5	979	98.1
425	72	52.8	425.5	5.4	434.8	71.8	3.1	30.8	971	99.5

Evolution des fractions molaires (‰) des produits de pyrolyse

T (°C)	300	350	375				
t (h)	672	216	24	72	120	144	216
Conversion (%)	1.1	3.2	4.5	8.3	13.3	13.5	18.1
Gas Fraction							
H ₂	0.4	2.7	1.4	2.8	4.4	4.1	3.4
CH ₄	1.2	2.7	1.3	4.1	8.1	10.8	18.5
C ₂ H ₆	0.2	3.7	5.3	14.3	20.9	24.3	34.4
C ₂ H ₄	-	0.0	0.1	-	-	0.1	0.1
C ₃ H ₈	0.4	7.0	16.5	46.4	60.1	67.5	89.4
C ₃ H ₆	-	0.2	0.9	0.8	0.6	0.7	0.8
i-C ₄ H ₁₀	0.1	0.9	-	0.1	0.1	0.8	2.8
n-C ₄ H ₁₀	-	1.1	3.4	13.1	18.0	20.2	26.8
i-C ₅ H ₁₂	-	-	-	0.1	0.1	0.2	0.4
n-C ₅ H ₁₂	-	-	-	0.3	0.4	0.5	0.7
C₆-C₁₀ Fraction							
n-C ₆ H ₁₄	-		-	0.2	0.1	0.7	0.1
Cyclohexene	-	1.2	-	2.5	-	-	-
1-Methylcyclohexene	-	3.6	0.4	8.2	-	-	-
3-Ethylcyclohexene	-		-	0.0	-	-	-
Methylcyclopentane	-		-	0.6	1.2	1.0	1.4
Cyclohexane	3.9	6.8	6.2	17.8	25.6	26.4	29.8
Methylcyclohexane	-	4.1	6.7	12.3	13.6	25.7	38.9
Ethylcyclohexane	-	0.7	1.5	2.4	2.1	5.8	9.6
Propylcyclohexane	-		0.3	0.5	0.9	0.9	1.7
Benzene	-	0.4	0.3	0.8	1.0	1.4	0.9
Toluene	-	1.3	1.5	3.1	5.6	5.6	7.4
Ethylbenzene	-	0.4	0.5	1.1	0.9	2.9	5.5
Propylbenzene	-		-	-	0.1	0.2	-
Butylbenzene	4.2	3.1	13.3	11.0	5.9	17.5	52.3
Unresolved1	4.3	12.1	9.9	16.8	50.6	55.3	17.2
C₁₀+ Fraction							
Unresolved2	0	1.4	2.2	5.6	6.3	6.9	8.3

Evolution des fractions molaires (‰) des produits de pyrolyse (suite)

T (°C)	400							425				
t (h)	9	24	48	72	144	168	216	6	9	28	48	72
Conversion (%)	7.43	21.9	35.4	54.0	82.3	90.7	94.4	46.8	54.5	92.3	98.0	99.5
Gas Fraction												
H ₂	4.3	13.7	8.7	3.6	4.1	5.2	5.6	20.8	18.3	7.5	5.6	6.7
CH ₄	5.8	16.3	40.6	64.1	96.6	115.5	137.7	30.9	48.8	106.8	153.9	210.6
C ₂ H ₆	11.3	32.3	63.8	90.8	124.1	141.3	159.3	59.0	72.0	129.7	153.7	177.7
C ₂ H ₄	0.1	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1	0.4	0.3	0.1	-	0.1
C ₃ H ₈	24.6	84.6	134.6	175.2	215.3	236.1	245.9	109.0	136.3	202.6	216.7	215.5
C ₃ H ₆	0.8	1.3	1.1	0.9	0.6	0.7	0.6	2.6	1.8	1.1	0.7	0.7
i-C ₄ H ₁₀	0.0	0.3	1.0	3.3	7.1	8.8	11.8	0.9	9.0	13.0	14.6	16.0
n-C ₄ H ₁₀	6.4	26.8	47.0	70.6	84.0	94.6	92.6	35.3	46.6	73.4	80.2	68.9
i-C ₅ H ₁₂	0.0	2.0	0.9	3.0	4.9	6.1	6.7	0.7	3.4	5.3	7.8	6.5
n-C ₅ H ₁₂	0.1	1.0	2.2	4.8	5.3	6.3	6.4	1.2	2.4	5.4	6.7	5.0
C₆-C₁₀ Fraction												
n-C ₆ H ₁₄	0.0	0.1	0.9	3.3	3.3	5.1	3.8	3.5	3.7	5.3	3.9	2.8
Cyclohexene	1.9	0.1	4.4	7.6	5.0	2.9	2.0	16.4	12.9	4.3	2.3	1.7
1-Methylcyclohexene	5.1	0.7	10.1	15.0	7.2	2.4	1.8	23.2	22.0	3.7	1.7	1.1
3-Ethylcyclohexene	-	-	0.4	2.4	2.4	0.8	5.5	2.1	2.7	7.0	6.7	7.9
Methylcyclopentane	0.4	1.7	4.2	8.1	16.7	25.2	24.2	7.7	8.9	28.9	32.9	34.9
Cyclohexane	21.7	29.7	71.7	92.7	105.2	85.3	67.8	64.6	67.9	79.2	62.8	51.2
Methylcyclohexane	6.4	32.9	45.5	43.3	68.5	69.4	55.2	34.9	38.4	56.9	43.6	33.2
Ethylcyclohexane	1.3	7.5	9.3	8.9	12.8	12.6	9.4	7.5	8.3	10.4	6.8	4.2
Propylcyclohexane	0.3	1.4	2.1	4.1	4.0	5.0	1.9	4.4	4.1	4.0	2.0	1.2
Benzene	0.9	1.2	3.5	7.0	10.9	13.3	12.6	6.6	8.4	18.3	19.7	22.1
Toluene	2.7	8.0	16.7	20.0	44.7	31.1	39.4	10.3	15.9	41.6	43.8	45.6
Ethylbenzene	0.8	5.1	9.2	3.8	23.9	6.9	9.3	1.2	2.3	6.6	7.2	7.6
Propylbenzene	0.0	0.0	0.4	0.6	1.5	1.5	1.6	0.4	0.5	1.7	1.5	1.3
Butylbenzene	12.0	40.8	25.6	2.5	6.0	1.8	1.2	0.9	1.2	1.2	0.8	0.6
Unresolved1	16.4	18.1	37.6	37.7	23.4	30.9	39.8	61.7	72.4	60.7	64.4	38.9
C₁₀+ Fraction												
Unresolved2	3.5	7.6	8.4	38.1	35.1	41.8	28.2	72.6	89.8	81.9	45.1	28.0

2.2 1-n-Butyldécahydronaphtalène (BD)

Bilans massiques de la pyrolyse de BD dans les tubes en or à 400°C

t h	Charge mg	Gas	BD	C6+ mg/g	DCM	total	Conversion %
0	100	0	1000.0	0	0	1000.0	0
9	101.7	22.7	902.6	38.4	0	963.7	9.7
24	102.0	48.1	821.6	92.5	0.9	963.0	17.8
48	77.0	125.8	698.0	144.0	1.5	969.3	30.2
72	77.0	171.2	584.3	207.4	2.6	965.5	41.6
144	52.4	242.9	310.0	421.9	3.1	978.0	69.0

Evolution des fractions molaires (%) des produits à 400°C en fonction du temps

Products							
		T (°C)		400			
		t (h)	9	24	48	72	144
Conversion (%)		9.7	17.8	30.2	41.6	69.0	
Gas Fraction							
H ₂		3.0	4.9	5.2	4.4	2.6	
CH ₄		1.2	2.6	4.0	5.1	7.0	
C ₂ H ₆		1.5	3.0	5.8	7.4	10.4	
C ₂ H ₄		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	
C ₃ H ₈		2.2	5.2	11.5	13.9	17.1	
C ₃ H ₆		0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
i-C ₄ H ₁₀		0.6	0.2	0.4	1.2	0.4	
n-C ₄ H ₁₀		2.1	4.0	8.1	10.2	11.5	
i-C ₅ H ₁₂		0.0	0.0	0.1	0.2	0.3	
n-C ₅ H ₁₂		0.0	0.1	0.4	0.5	0.6	
C ₆₊ Fraction							
Decaline		1.3	4.1	6.1	8.0	10.8	
1-Methyldecaline		0.3	0.8	1.2	1.5	2.0	
Tétraline		0.6	1.6	3.0	4.3	8.6	
5-Methyltetralin		0.3	0.6	1.6	1.9	4.1	
Naphtalene		0.0	0.2	0.7	1.1	3.6	
1-Methylnaphtalene		0.0	0.0	0.2	0.4	2.8	

2.3 *n*-Octane / *n*-Butylcyclohexane (rapport massique 5 pour 1)

Bilans massiques de la pyrolyse du binaire *n*-octane / *n*-butylcyclohexane dans les tubes en or

T	t	Charge		Gas	nC8	BCH	C ₆₊	DCM	Res	total	Conversion	
		nC8	BCH								nC8	BCH
°C	h	mg		mg/g							%	
350	0	99.6	0	0	1000.0	0	0	0	0	1000.0	0	0
350	24	99.6	0	2.1	997.9	0	0	0	0	-	#	0
350	72	99.1	0	12.2	987.8	0	0	0	0	-	1.2	0
350	144	99.3	0	23.0	967.6	0	9.4	0	0	-	3.2	0
350	0	107.0	21.2	0.0	834.7	165.3	0	0	0	1000.0	0.0	0.0
350	24	107.0	21.2	1.5	834.7	163.8	0	0	0	-	#	0.9
350	72	104.0	20.6	5.7	834.7	159.6	0	0	0	-	#	3.4
350	144	100.5	19.9	7.6	832.6	157.6	2.2	0	0	-	#	4.6
400	0	50.7	0	0	834.7	165.3	0			1000.0	0	0
400	24	50.7	0	241.2	659.0	0	82.4	9.9	0	992.5	34.1	0
400	72	49.4	0	560.1	285.0	0	113.7	12.0	24.4	995.2	71.5	0
400	144	49.7	0	688.8	148.0	0	123.6	13.1	19.8	991.2	85.4	0
400	0	53.5	10.6	0	834.7	165.3				1000.0	0	0
400	24	53.5	10.6	172.7	605.5	106.0	80.2	29.0	0	993.4	27.5	35.9
400	72	53.4	10.6	474.1	269.1	34.0	156.3	29.4	31.7	994.5	67.8	79.5
400	144	52.2	10.3	630.2	87.0	5.9	201.0	31.7	36.7	992.2	89.4	96.4

Evolution des fractions molaires (%) des produits à 100 bar

	T (°C)	350						400					
		24	72	144	24	72	144	24	72	144	24	72	144
Conversion nC ₈ (%)	t (h)	0.2	1	3.2	#	#	#	34	72	85	28	68	89
Conversion BCH (%)		0	0	0	0.9	3.4	4.6	0	0	0	36	80	96
Gas Fraction													
CH ₄		0.1	0	0.4	0.1	0.2	0.3	6.1	14	20	4.1	12	18
C ₂ H ₆		0.2	1	1.8	0.2	0.5	0.7	15	24	28	11	21	26
C ₂ H ₄		0	0	0	0.0	0.0	0.0	0	0	0	0	0	0
C ₃ H ₈		0.1	1	1.7	0.1	0.4	0.6	13	21	22	11	20	23
C ₃ H ₆		0.1	0	0.1	0.0	0.0	0.1	0.4	0.2	0.2	0.4	0.2	0.1
i-C ₄ H ₁₀		0	0	0	0.0	0.0	0.0	0.2	1.5	2.2	0.1	1.2	2.1
n-C ₄ H ₁₀		0.1	1	1.2	0.1	0.2	0.3	8.1	12	11	6.7	12	10
i-C ₅ H ₁₂		0	0	0	0.0	0.0	0.0	0.3	1.3	1.4	0.2	1.1	1
n-C ₅ H ₁₂		0	0	0.6	0.0	0.2	0.1	4.2	5.8	4.3	3.2	5.4	3
H ₂		0	0	0	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C₆₊ Fraction													
n-C ₆ H ₁₄		0	0	0	0	0	0	1.3	1.7	1.6	1.6	2.1	2
n-C ₇ H ₁₆		0	0	0	0	0	0	0.9	0.8	0.7	1.2	1.4	1.2
n-C ₉ H ₂₀		0	0	0	0	0	0	0.6	0.5	0.5	0.4	0.4	0.2
n-C ₁₀ H ₂₂		0	0	0	0	0	0	0.8	0.8	0.7	0.4	0.3	0
n-C ₁₁ H ₂₄		0	0	0	0	0	0	0.2	0.2	0.3	0.4	0	0
4-Methyldecane		0	0	0.2	0	0	0.1	0.4	0.4	0.3	0.7	0.3	0
5-Methylundecane		0	0	0.1	0	0	0.0	0.4	0.4	0.4	0.3	0	0
6-Methyldodecane		0	0	0.1	0	0	0.0	0.2	0.2	0.2	0.2	0	0
7-Methyltridecane		0	0	0.1	0	0	0.0	0.4	0.3	0.2	0	0	0
Methylcyclopentane		-	-	-	0	0	0	-	-	-	0.3	0.5	0.8
Cyclohexane		-	-	-	0	0	0	-	-	-	0.9	1	0.9
Methylcyclohexane		-	-	-	0	0	0	-	-	-	0.7	0.8	0.8
Ethylcyclohexane		-	-	-	0	0	0	-	-	-	0.3	0.5	0.3
Propylcyclohexane		-	-	-	0	0	0	-	-	-	0	0	0
Benzene		-	-	-	0	0	0	-	-	-	0	0.4	0.7
Toluene		-	-	-	0	0	0	-	-	-	0	1.3	2
Ethylbenzene		-	-	-	0	0	0	-	-	-	0	0.4	0.6
Xylene		-	-	-	0	0	0	-	-	-	0.3	0.7	1
Naphthalene		-	-	-	0	0	0	-	-	-	0	0.2	0.1

A3. Etat de phases

Rappelons que, nous avons choisi nos conditions expérimentales afin d'obtenir des temps de réaction accessibles au laboratoire. Cependant, il est également important pour notre étude cinétique de se placer dans des conditions où la réaction se déroule en milieu monophasique, et donc ici en phase supercritique.

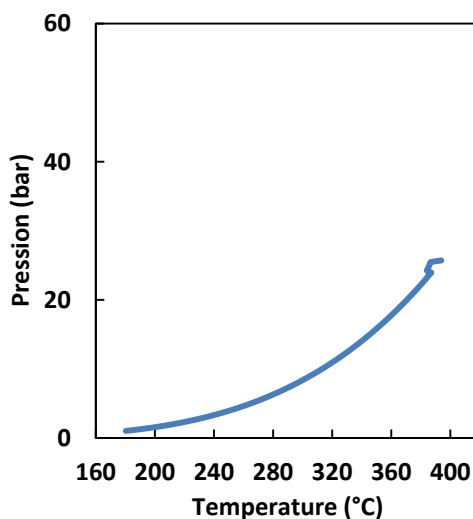
3.1 Corps purs

Propriétés thermodynamiques de points critiques

Composé	Pression Critique (bar)	Température Critique (°C)
n-butylcyclohexane	25,7	393,9
n-octane	25,9	295,7

Dans nos conditions expérimentales (100 bar, 400°C), le n-octane est dans un état monophasique : en phase supercritique.

L'approche PPR78 (Jaubert et Mutelet 2004) a été appliquée afin de prédire l'état de phase du n-butylcyclohexane en fonction de la température et la pression.

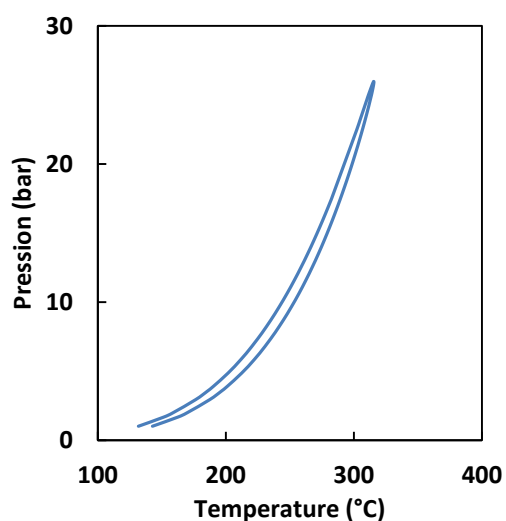


Prédiction des états de phase du n-butylcyclohexane en fonction de la température et de la pression

Dans nos conditions expérimentales (100 bar, 300-425°C), le n-butylcyclohexane est également dans un état monophasique: en phase supercritique.

3.2 Binaire n-butylcyclohexane/n-octane

L'approche PPR78 (Jaubert et Mutelet 2004) a été, de nouveau, appliquée afin de prédire l'état de phase du mélange binaire n-butylcyclohexane/n-octane (ratio massique 1 pour 5) en fonction de la température et la pression.



Prédiction des états de phase du mélange n-butylcyclohexane/n-octane (ratio 1 pour 5) en fonction de la température et de la pression

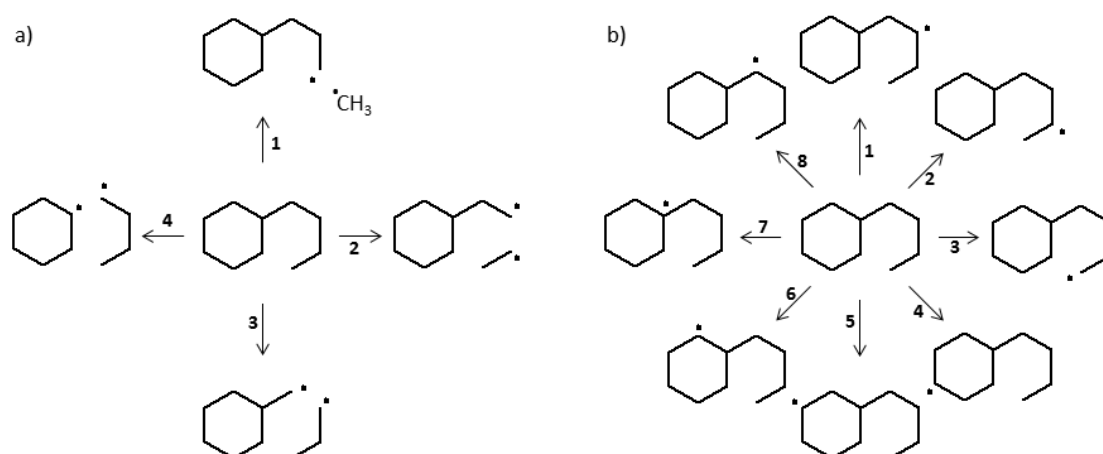
Les courbes du diagramme, présenté ci-dessus, délimitent le domaine de température et de pression à l'intérieur duquel le mélange binaire se présente sous deux phases (gaz et liquide). A 100 bar, le mélange binaire est ainsi monphasique (phase supercritique) quelle que soit la température.

A4. Modèle de pyrolyse du n-butylcyclohexane

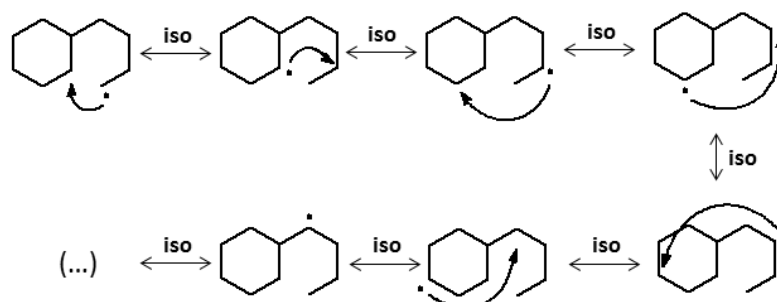
Dans cette annexe, nous illustrons et rappelons les différents processus (radicalaires et moléculaires) pris en compte lors de la construction du modèle de pyrolyse du n-butylcyclohexane à haute pression (cf. chapitre 3). Un premier tableau renseigne la nomenclature utilisée dans le mécanisme. Un deuxième tableau fournit ensuite l'ensemble des constantes cinétiques pour chacun des processus (facteur de fréquence A, coefficient de température b et énergie d'activation E).

4.1 Processus pris en compte

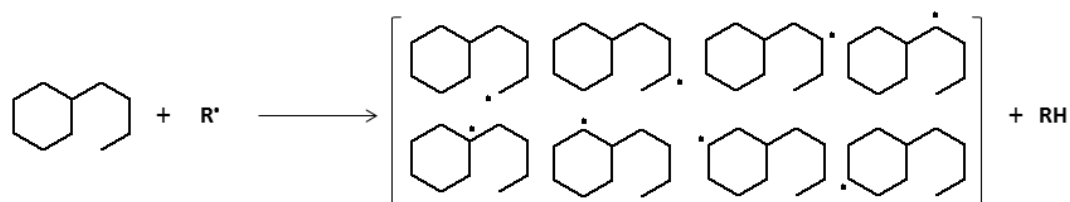
Amorçage unimoléculaire par rupture C-C (a) et C-H (b)



Réactions d'isomérisation (cas d'un radical butylcyclohexyl)

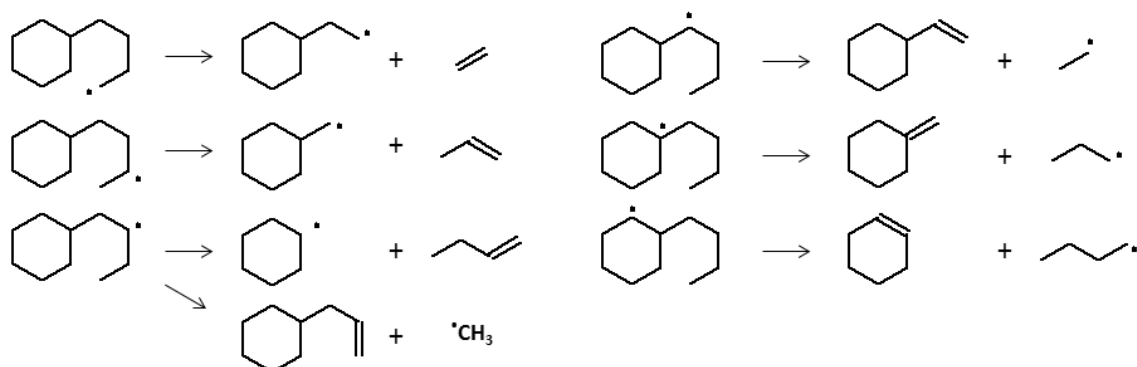


Réactions de métathèse (transfert d'hydrogène) entre BCH et un radical R'

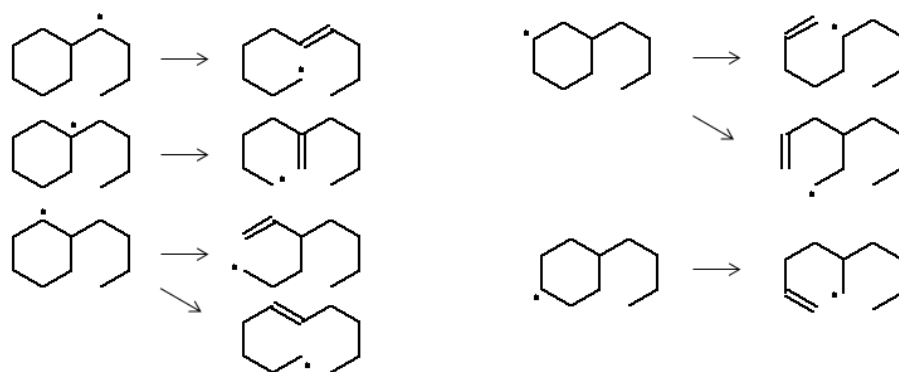


Décomposition des radicaux mu par β -scission :

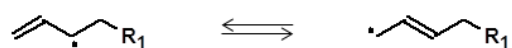
(a) rupture de la chaîne alkyle latérale



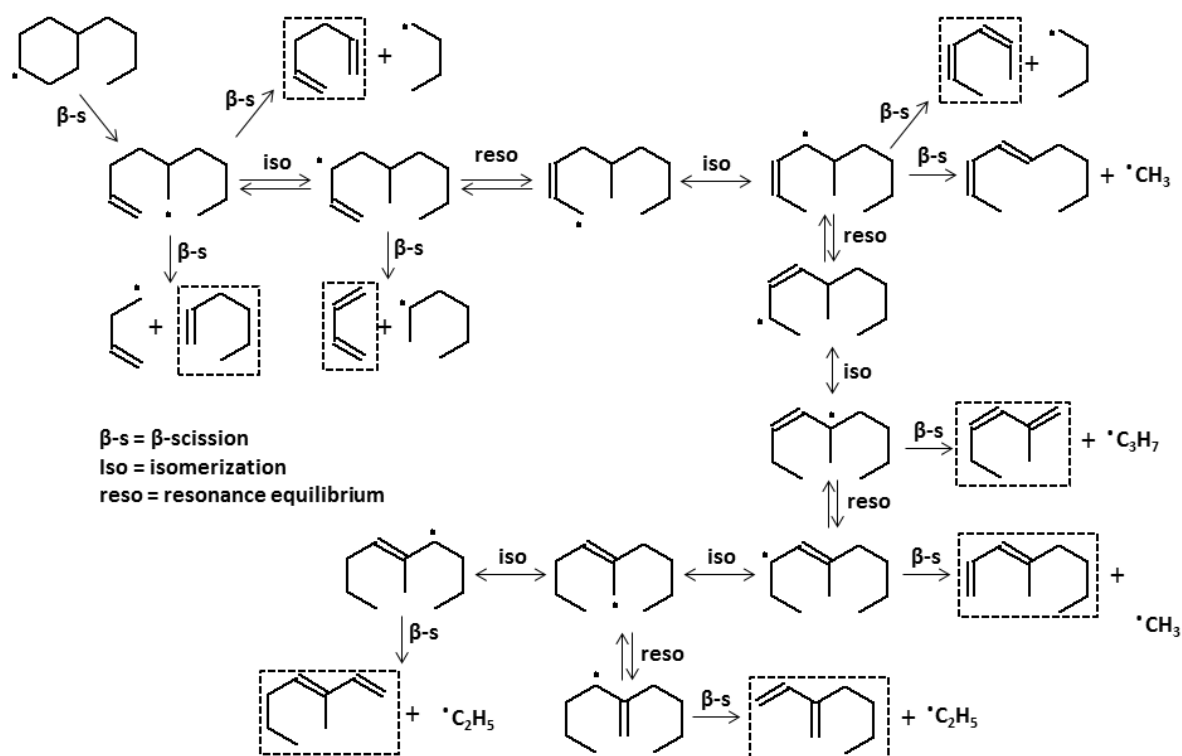
(b) ouverture de cycle



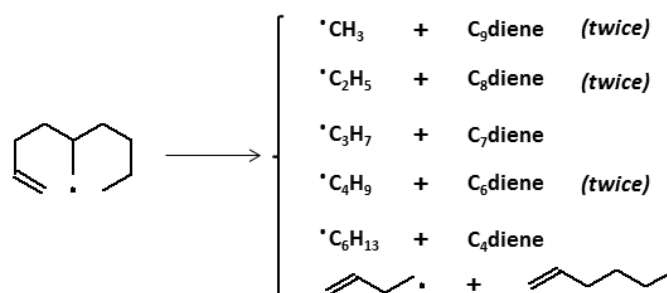
Equilibre de mésomérie (R₁ correspondant à H ou à un groupement alkyl)



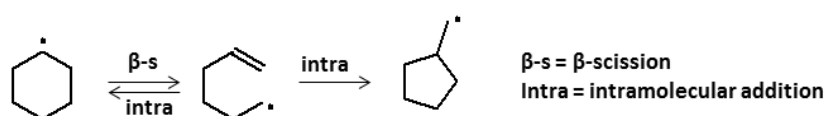
Voies de decomposition d'un radical alkényl



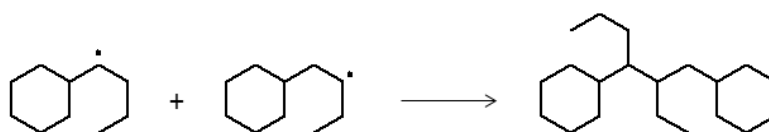
Réaction générique après lumping d'espèces à deux insaturations par nombre d'atomes de carbone



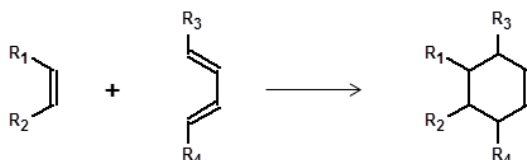
Addition intramoléculaire conduisant au radical methylcyclopentyl



Réaction de terminaison par combinaison (exemple avec des radicaux mu)

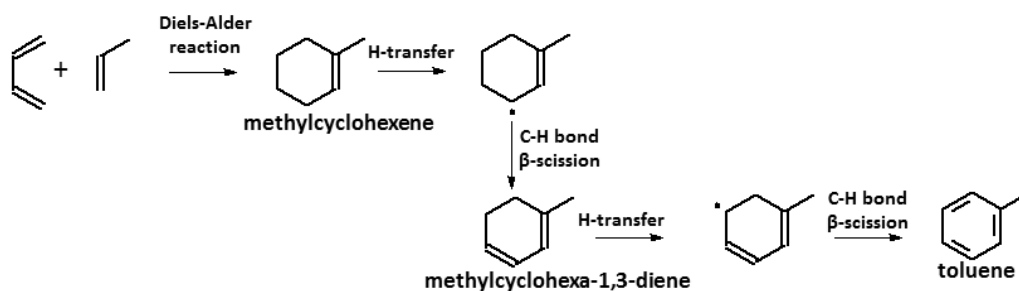


Réaction Diels-Alder

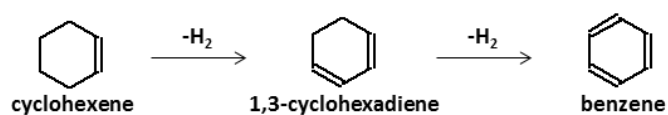


Voies de formation des aromatiques

(a) voie radicalaire

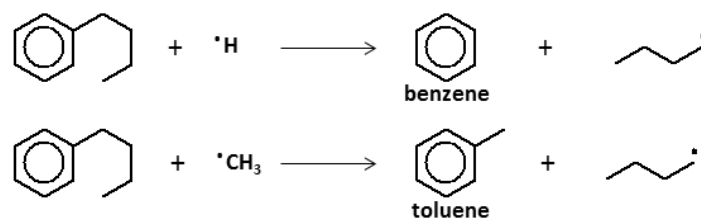


(b) voie moléculaire

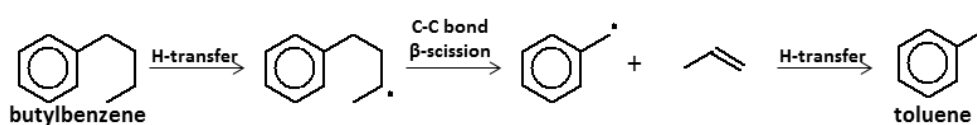


Voies de decomposition du n-butylbenzène

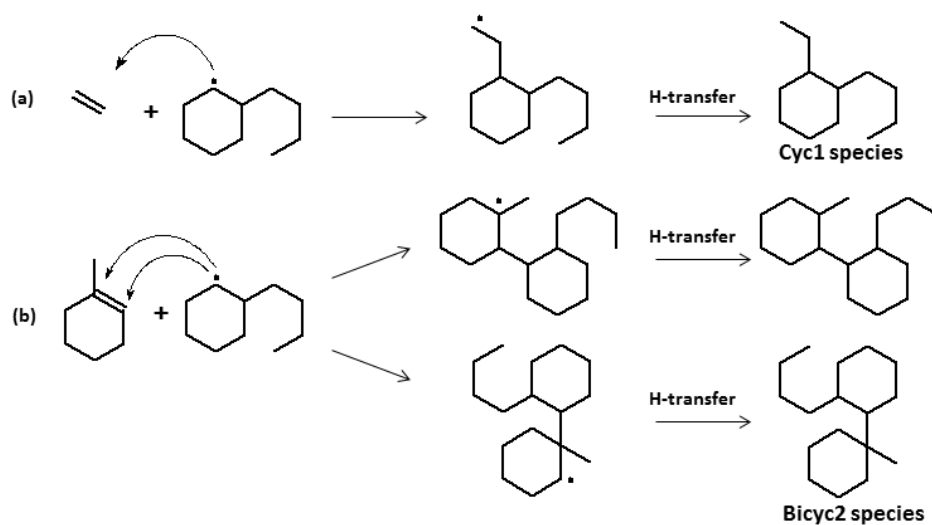
(a) Ipso-addition



(b) β-scission :



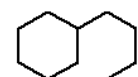
Réactions de formation des espèces cyc1 (a) and bicyc2 (b) par addition



4.2 Mécanisme et constantes cinétiques

Nomenclature utilisée dans le mécanisme

Molécules



C10H20#6-1



C3H6Y



C2H4Z



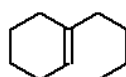
C4H6Z2



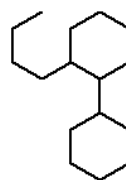
C6H10Z#6



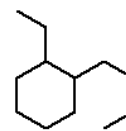
C7H12Z#6



C10H18Z#6



Produit5



cyc1



M-C6H8Z#6



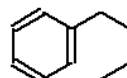
M-C7H10Z#6



BENZENE

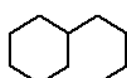


TOLUENE

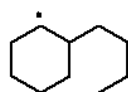


BUTYLBENZ

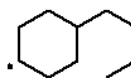
Radicaux



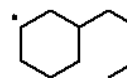
RC4C10H15#6



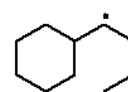
RC1C10H15#6



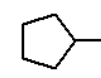
RC3C10H19#6



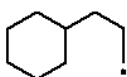
RC2C10H19#6



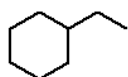
RC7C10H19#6



RC6H11#5



RC20C9H17#6



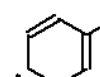
RC9C8H15#6



RC6H9Z#6



RC6H7Z#6



RC7H9Z#6



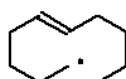
mu3



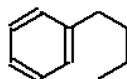
R1H



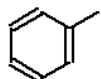
R8C6H11Z



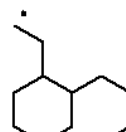
R3C10H19Z



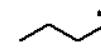
BUTYLBENZYL



TOLYL



cyc1yl



mu4

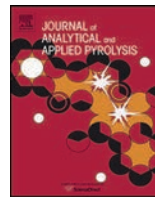


R4CH3

Mécanisme de pyrolyse du n-butylcyclohexane

Réactions considérées	$k = A T^b \exp(-E/RT)$		
Unités (mol, cm ³ , s, K, kcal)	A	b	E
Amorçage unimoléculaire par rupture C-H			
1. C10H20#6-1 => R1H + RC1C10H19#6	1.00E+15	0.0	98.67
7. C10H20#6-1 => R1H + RC4C10H19#6	8.70E+14	0.0	101.84
Amorçage unimoléculaire par rupture C-C			
9. C10H20#6-1 => mu4 + RC11C6H11#6	1.40E+16	0.0	83.45
10. C10H20#6-1 => mu3 + RC10C7H13#6	1.20E+16	0.0	84.56
11. C10H20#6-1=>R11C2H5+RC9C8H15#6	1.80E+16	0.0	85.26
12. C10H20#6-1=>R4CH3+RC20C9H17#6	1.50E+16	0.0	87.66
....			
Isomérisations			
13. RC2C10H19#6 = RC7C10H19#6	2.20E+13	1.0	17.30
14. RC3C10H19#6 = RC7C10H19#6	3.80E+12	1.0	12.00
...			
Beta-scissions C-H			
38. RC1C10H19#6 => R1H + C10H18Z#6	3.00E+13	0.0	38.00
39. RC2C10H19#6 => R1H + C10H18Z#6	3.00E+13	0.0	38.00
...			
Beta-scissions C-C			
46. RC1C10H19#6 => mu4 + C6H10Z#6	2.00E+13	0.0	28.70
47. RC1C10H19#6 => R3C10H19Z	2.40E+11	0.0	30.81
...			
150. mu4 => R4CH3 + C3H6Y	1.60E+13	0.0	31.00
151. mu4 => R11C2H5 + C2H4Z	4.00E+12	0.0	28.70
...			
Métathèses			
172. C10H20#6-1 + R4CH3 => RC1C10H19#6 + CH4	4.00E+11	0.0	9.60
175. C10H20#6-1 + R4CH3 => RC4C10H19#6 + CH4	4.00E+11	0.0	9.60
Additions intramoléculaires			
348. R8C6H11Z => RC6H11#5	4.00E+11	0.0	13.00
357. RC11C6H11#6 => RC6H11#5	2.00E+12	0.0	20.40
...			
Réactions Diels-Alder			
433. C4H6Z2 + C2H4Z => C6H10Z#6	3.00E+10	0.0	27.50
434. C4H6Z2 + C3H6Y => C7H12Z#6	3.00E+10	0.0	27.50
...			
Formation du benzène			
Free-radical mechanism			
445. C6H10Z#6 + R1H => H2 + R-C6H9Z#6	5.40E+04	2.5	-1.90
446. C6H10Z#6 + R4CH3 => CH4 + R-C6H9Z#6	1.00E+11	0.0	7.30
...			
450. C6H10Z#6 + RC1C10H19#6 => C10H20#6-1 + R-C6H9Z#6	5.60E+10	0.0	20.20

...			
458. R-C6H9Z#6 => R1H + M-C6H8Z#6	3.00E+13	0.0	38.00
459. M-C6H8Z#6 + R1H => H2 + R-C6H7Z#6	5.40E+04	2.5	-1.90
460. M-C6H8Z#6 + R4CH3 => CH4 + R-C6H7Z#6	1.00E+11	0.0	7.30
...			
464. M-C6H8Z#6 + RC1C10H19#6 => C10H20#6-1 + R-C6H7Z#6	5.60E+10	0.0	20.20
...			
472. R-C6H7Z#6 => R1H + BENZENE	3.00E+13	0.0	38.00
Deshydrogénation moléculaire			
473. C6H10Z#6 => M-C6H8Z#6 + H2	2.00E+16	0.0	71.14
474. M-C6H8Z#6 => BENZENE + H2	4.70E+13	0.0	60.00
Formation du toluène			
475. C7H12Z#6 + R1H => H2 + R-C7H11Z#6	5.40E+04	2.5	-1.90
476. C7H12Z#6 + R4CH3 => CH4 + R-C7H11Z#6	1.00E+11	0.0	7.30
...			
479. C7H12Z#6 + RC1C10H19#6 => C10H20#6-1 + R-C7H11Z#6	5.60E+10	0.0	20.20
...			
487. R-C7H11Z#6 => R1H + M-C7H10Z#6	3.00E+13	0.0	38.00
488. M-C7H10Z#6 + R1H => H2 + R-C7H9Z#6	5.40E+04	2.5	-0.090
489. M-C7H10Z#6 + R4CH3 => CH4 + R-C7H9Z#6	1.00E+11	0.0	7.30
...			
492. M-C7H10Z#6 + RC1C10H19#6 => C10H20#6-1 + R-C7H9Z#6	5.60E+10	0.0	20.20
...			
500. R-C7H9Z#6 => R1H + TOLUENE	3.00E+13	0.0	38.00
501. C7H12Z#6 => M-C7H10Z#6 + H2	2.00E+16	0.0	71.14
502. M-C7H10Z#6 => TOLUENE + H2	4.70E+13	0.0	60.00
Décomposition du n-butylbenzène			
801. BUTYLBENZ + RC1C10H19#6 => BUTYLBENZYL + C10H20#6-1	1.80E+11	0.0	10.40
811. BUTYLBENZYL => C3H6Y + TOLYL	2.00E+13	0.0	28.70
821. C10H20#6-1 + TOLYL => RC1C10H19#6 + TOLUENE	4.00E+11	0.0	11.00
...			
Ipso addition			
792. BUTYLBENZ + R4CH3=>TOLUENE+mu4	5.80E+12	0.0	8.1
Réactions d'addition			
751. RC1C10H19#6 + C2H4Z => cyc1yl	1.12E+12	0.0	7.0
759. C10H20#6-1 + cyc1yl =>RC1C10H19#6 + cyc1	4.00E+10	0.0	11.0
Réactions de terminaison par combinaison			
375. RC1C10H19#6+RC1C10H19#6=>Produit5	1.00E+13	0.0	0.0



Thermal cracking of *n*-butylcyclohexane at high pressure (100 bar)—Part 1: Experimental study



Darwin A. Rakotoalimanana^a, Françoise Béhar^b, Roda Bounaceur^{a,*},
Valérie Burklé-Vitzthum^a, Paul-Marie Marquaire^a

^a Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274, CNRS-UL, Nancy F-54001, France

^b Total Exploration and Production, Paris La Défense, F-92078, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 July 2015

Received in revised form 29 October 2015

Accepted 19 November 2015

Available online 30 November 2015

Keywords:

Butylcyclohexane

Pyrolysis

High pressure

Naphthenes

Cycloalkanes

Reaction pathways

ABSTRACT

We studied the pyrolysis of *n*-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) in a gold sealed tube reactor between 300 and 425 °C. The conversion obtained was between 3% and 99%. Pyrolysis led to 3 main chemical classes of products: (a) *n*-alkanes (methane, ethane, propane and butane), (b) naphthenes (cyclohexane, methylcyclohexane, methylcyclopentane) and (c) alkylbenzenes (benzene, toluene, butylbenzene). This distribution of major products does not suggest any ring opening during thermal cracking, but rather breaking of alkyl side chains along with aromatization. The early production of butylbenzene at low conversion indicates that aromatization occurred first. We proposed pathways mainly based on free-radical reactions to account for the formation of major pyrolysis products i.e., propane, cyclohexane, methylcyclopentane and butylbenzene. Experimental data enabled us to determine apparent global kinetic parameters under the assumption of a first-order rate: frequency factor $A = 6.7 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$ and activation energy $E_a = 69 \text{ kcal/mol}$. We made several comparisons between *n*-alkanes, aromatic compounds and naphthenes, to observe the relative thermal stability of different classes and the influence of the length of an alkyl side chain. Data from the literature at high pressure or simulations from validated kinetic models were used. For the same carbon number, thermal stabilities of naphthene and *n*-alkane are similar, whereas the equivalent aromatic compound is less stable. This observation only seems valid for long alkyl side chains, as methylated compounds are much more stable than other alkylated ones, whether these are aromatic or naphthenic.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

Contents

1. Introduction	2
2. Material and methods	3
2.1. Pyrolysis of <i>n</i> -butylcyclohexane	3
2.2. Analysis of products	4
2.2.1. Gaseous products	4
2.2.2. Liquid products	4
2.3. Mass balances	5
3. Results	5
3.1. Pyrolysis products	5
3.1.1. C_1 – C_{10} hydrocarbons quantified	5
3.1.2. C_{10+} hydrocarbons detected	6
3.2. Conversion of <i>n</i> -butylcyclohexane	6
3.3. Yields of pyrolysis products	6
4. Discussion	8

* Corresponding author.

E-mail address: roda.bounaceur@univ-lorraine.fr (R. Bounaceur).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Analytical and Applied Pyrolysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jaap



Thermal cracking of *n*-butylcyclohexane at high pressure (100 bar)—Part 2: Mechanistic modeling

Darwin A. Rakotoalimanana^a, Roda Bounaceur^{a,*}, Françoise Béhar^b,
Valérie Burklé-Vitzthum^a, Paul-Marie Marquaire^a

^a Laboratoire Réactions et Génie des Procédés, UMR 7274, CNRS-UL, Nancy F-54001, France

^b Total Exploration and Production, Paris La Défense, F-92078, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 December 2015

Received in revised form 26 April 2016

Accepted 2 May 2016

Available online xxx

Keywords:

Butylcyclohexane

Pyrolysis

High pressure

Free-radical mechanism

Reaction pathways

Kinetic modeling

ABSTRACT

A detailed kinetic model consisting of 833 reactions has been developed to describe the thermal cracking of *n*-butylcyclohexane at high pressure (100 bar). A primary mechanism was written in an exhaustive manner whereas a partial secondary mechanism was considered to describe the formation and the consumption reactions of aromatic compounds. The model was tested against our experimental data for BCH pyrolysis at 100 bar in the temperature range 375–425 °C. A global agreement was reached for BCH conversion up to 50% for both conversion and product yields e.g. propane, cyclohexane and toluene. Flow analysis of the proposed mechanism at a conversion of 35% shows that both alkanes (i.e. methane, ethane, propane and *n*-butane) and cycloalkanes (i.e. cyclohexane, methylcyclohexane and ethylcyclohexane) mainly come from the breaking of the side alkyl chain. The production of butylbenzene is due to the direct dehydrogenation of BCH whereas other alkylaromatic compounds i.e. benzene, toluene and ethylbenzene seem to come from the breaking of the side alkyl chain of butylbenzene rather than aromatization of cycloalkanes or alkylcyclohexenes. At 100 bar and around 400 °C, breaking of alkyl side chain reactions prevail on dehydrogenation reactions and ring opening.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The understanding of thermal cracking reactions in oil reservoirs is necessary to better estimate the thermal evolution of oils over geological history and their composition [1]. Thermal processes i.e. cracking reactions occur at 100–1000 bar and 150–220 °C in reservoirs. The first studies aimed at experimentally reproducing these thermal cracking reactions in closed system such as gold tubes e.g. [2–4] at 100–700 bar but at higher temperature e.g. 300–450 °C. Thus, a robust kinetic model of the thermal cracking of hydrocarbons mainly based on free-radical mechanism [5] was necessary to extrapolate such experimental data and perform simulations at geological conditions [6]. However, petroleum is a complex chemical mixture: it is basically composed of three major chemical families in close proportions i.e. alkanes (*n*- and *iso*-), cycloalkanes or naphthenes (mostly alkylcyclohexanes and alkylcyclopentanes) and aromatic compounds [1]. Therefore, each chemical class has been studied via model compounds e.g. [7–11] but the knowl-

edge of the thermal cracking at high pressure and low temperature actually lacks for the class of cycloalkanes. However, the first conclusions drawn from such studies about any applications to natural systems, should be moderate as these studies imply simplifications and do not consider possible mixture effects [12–14] or possible catalytic effects of sedimentary rocks [15], which can also have influence on the thermal degradation of reservoir oils.

Some mechanistic studies based on experimental data or theoretical calculations were performed to either estimate kinetic rate data depending on the structure of the compound or to propose some reaction pathways to account for the main pyrolysis products. Fabuss et al. [16] studied 28 saturated cyclic hydrocarbons including cyclohexane and decalin in borosilicate tube at 370–450 °C and around 40 bar to formulate a general correlation between the global rate of thermal decomposition and the structure of the compound. A parameter was used to take into account the structure of the compound: the number of the side alkyl chains, their length, and the configuration of the cycle(s) (number of membered carbons, proximity between the cycles). The parameter basically increases with the global size of the molecule. This structure-reactivity correlation could be applied on alkylcyclohexanes but starts to diverge for those with a side alkyl chain longer

* Corresponding author.

E-mail address: roda.bounaceur@univ-lorraine.fr (R. Bounaceur).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jaap.2016.05.003>

0165-2370/© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

A Nancy, le 10 mai 2016

No étudiant : 30900812

RAKOTOALIMANANA ANDRIANJAFY DARWIN
5 rue du Recteur Louis Bruntz
NANCY
54000 NANCY

Monsieur,

Par décision en date du 05 mai 2016, vous avez été autorisé à présenter en soutenance vos travaux en vue de l'obtention du diplôme :

Doctorat de GENIE DES PROCEDES ET DES PRODUITS

La soutenance aura lieu le 18 mai 2016 à 14h00 à l'adresse suivante :

AMPHITHEATRE A - 1 Rue Grandville 54000 NANCY

La soutenance sera publique.

Je vous prie d'agréer, Monsieur, l'expression de mes salutations distinguées.

Le Vice-Président du Conseil Scientifique

Frédéric VILLIERAS



Pyrolyse du n-butylcyclohexane à haute pression (100 bar): Application à la stabilité thermique des naphthènes dans les fluides pétroliers HP/HT

L'objectif de cette thèse est de mieux comprendre les réactions de craquage thermique des hydrocarbures saturés cycliques (ou naphthènes) se déroulant dans les réservoirs pétroliers. Les naphthènes, représentant une famille importante des composés présents dans les huiles « Haute Pression/Haute Température » des gisements profonds, ont fait l'objet de très peu d'études dans ces conditions. La pyrolyse du n-butylcyclohexane a été étudiée à haute pression (100 bar) dans des réacteurs fermés (tubes en or scellés), entre 300°C et 425°C et pour des durées de 6 à 672 h. Le n-butylcyclohexane produit majoritairement des n-alcane (C_1 à C_4), d'autres naphthènes et des composés aromatiques. Un modèle cinétique complexe a été développé (833 réactions essentiellement radicalaires) ; il rend bien compte de l'ensemble de nos résultats expérimentaux jusque 60% de conversion. L'extrapolation du modèle à plus basse température dans les conditions géologiques (température initiale de 160°C avec un profil de température selon un gradient thermique de 2°C/MA et pour des temps de réaction en millions d'années), montre que ce composé commence à se décomposer vers 180°C et que son temps de demi-vie correspond à 200-210°C. D'autres systèmes réactionnels impliquant des naphthènes, ont été également étudiés à 400°C et 100 bar. L'étude de la pyrolyse de la n-butyl-décaldine montre que cette molécule bicyclique possède une réactivité similaire à celle du n-butylcyclohexane. L'étude à 400°C du mélange binaire n-octane / n-butylcyclohexane ne met pas en évidence d'effet cinétique significatif du n-butylcyclohexane sur la décomposition thermique du n-octane, mais l'extrapolation du modèle aux conditions géologiques montre que les naphthènes ont un effet inhibiteur sur la décomposition des n-alcane à basse température (200°C) et à haute pression (100 bar).

Pyrolysis of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar): Application to the thermal stability of naphthenes in HP/HT petroleum fluids

This thesis aims at better understanding the thermal cracking reactions of saturated cyclic hydrocarbons, also known as naphthenes, occurring in petroleum reservoirs. Naphthenes represent a significant fraction of "High Pressure/High Temperature" oils in deeply buried reservoirs; however, studies in these conditions are very limited in literature. The pyrolysis of n-butylcyclohexane is studied in a gold sealed tube reactor between 300 and 425°C, at 100 bar and reaction times of 6-672h. n-Butylcyclohexane mainly leads to n-alkanes (C_1 - C_4), other naphthenes and aromatic compounds. A detailed model is developed (833 reactions, mainly free-radical reactions); a good agreement with our experimental results is reached up to a conversion of 60%. According to simulation results obtained by extrapolating to lower temperature, this compound starts to undergo thermal cracking at 180°C and its time of half-life corresponds to a temperature around 200-210°C, while considering the following burial scenario of an oil reservoir: initial temperature of 160°C and a heating rate of 2°C/MY (Million Years). Other chemical systems including naphthenes, are also studied at 400°C and 100 bar. The study of 1-n-butyldecane shows, that this bicyclic compound and n-butylcyclohexane have a similar reactivity at 400°C. The study of the binary mixture n-butylcyclohexane/n-octane at 400°C does not provide any significant evidence of a kinetic effect of n-butylcyclohexane on the thermal decomposition of n-octane, but the extrapolation of our model at geological conditions shows that naphthenes are inhibitors of the decomposition of n-alkanes at low temperature (200°C) and at high pressure (100 bar).