



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>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE

SIMPPÉ



geo
Ressources



LABORATOIRE
RÉACTIONS
ET GÉNIE
DES PROCÉDÉS



UNIVERSITÉ DE LORRAINE
E.N.S.I.C NANCY
ÉCOLE DOCTORALE SIMPPÉ

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Lorraine

Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Nestor Camilo LEGUIZAMON GUERRA

Ingénieur en Génie Chimique - Universidad Nacional de Colombia – Bogotá DC

Influence cinétique de H₂S sur la pyrolyse des hydrocarbures aromatiques aux pressions de réservoirs géologiques (700 bar) : étude expérimentale du système n-butylbenzène – H₂S comparée au n-butylbenzène pur

Soutenue publiquement le 27 Septembre 2018

Membres du Jury :

Rapporteurs :	Mme. Nabiha CHAUMEIX M. Pierre ADAM	Directrice de Recherche CNRS, ICARE, U. d'Orléans Directeur de Recherche CNRS, Institut de Chimie, U. de Strasbourg
Examineurs :	Mme. Irina PANFILOVA M. Guillaume DAYMA M. Pierre FAURE M. Laurent GRASSET	Maître de Conférences HDR, LEMTA, U. de Lorraine Professeur, ICARE, Université d'Orléans Directeur de Recherche CNRS, LIEC, U. de Lorraine Maître de Conférences HDR, IC2MP, U. de Poitiers
Directeurs de thèse :	Mme. Valérie BURKLE-VITZTHUM M. Raymond MICHELS	Maître de Conférences HDR, LRGP, U. de Lorraine Chargé de Recherche CNRS HDR, GéoRessources, U. de Lorraine
Invitée :	Mme. Catherine LORGEUX	Ingénieur de Recherche CNRS, GéoRessources, U. de Lorraine

Remerciements

Je témoigne de ma reconnaissance à mes directeurs de thèse, Raymond Michels, Valérie Burklé-Vitzthum et Catherine Lorgeoux, pour m'avoir guidé tout au long de ces travaux. Je les remercie pour les conseils et les longues séances de travail qu'ont permis aboutir avec la rédaction de ce mémoire.

Je remercie sincèrement aux messieurs Juan Carlos Lizardo, Baptiste Sirjean et René Fournet, dont les travaux de modélisation et calcul des paramètres cinétiques ont complété et donné plus de sens aux travaux expérimentaux développés pendant ces années.

Je tiens à remercier à toute l'équipe de la plateforme de Géochimie Organique de GéoRessources pour la bonne humeur ainsi que l'ambiance cordial et chaleureux du début à la fin de mon séjour. Je tiens à remercier particulièrement à Delphine Faure-Cattelain et Aurélien Randi pour leur travail pendant la mise au point des systèmes expérimentaux et analytiques. Je dois aussi remercier à Gilles Bessaque, celui qu'a construit tous les outils conçus pour affiner la performance du système de thèrmodésorption. Je suis reconnaissant pour leurs conseils et compagnie à Pierre, Yann, Laurence, Coralie, Sayed, Bérénice, Clothilde, Marine, Marie-Astrid, Axel et Guillaume.

Je remercie à mes collègues de bureau pendant ces années : Darwin et Asma au LRGP, et Dimitrios et Didi à GeoRessources qui ont allégé avec leur bonne attitude les problèmes du quotidien. Merci beaucoup pour toutes les conversations philosophiques autour d'un café. Je remercie aussi à tous mes amis du LRGP : Carlos, Felipe, Alvaro, Daniela, Andrés, David, François, Luc, Mathilde, Zineb, Selven, Riad et Miriam qui ont été là pour m'écouter et rendre plus agréable le chemin parcouru.

Egalement, je remercie à toute l'équipe des travaux pratiques de chimie minérale de l'EEIGM, Christophe, Thierry, Cathy et Céline que pendant 2 années m'ont accompagné dans l'enrichissante aventure de l'enseignement.

Finalement je remercie à ma famille : A ma mère, mon père, ma sœur et mon frère ainsi que mes oncles, tantes et amies en Espagne et en Colombie qui m'ont donné leur soutien inconditionnel malgré la distance, et particulièrement à ma compagne Laura et ma belle-famille qu'ont été présents pour une grande partie de cette aventure.

TABLE DES MATIERES

TABLE DES MATIERES	5
---------------------------	----------

INTRODUCTION	1
---------------------	----------

CHAPITRE 1 : Etat de l'art	5
-----------------------------------	----------

1.1. Contexte économique et environnemental	5
1.1.1. Transition énergétique	5
1.1.2. Peak oil et peak oil demand	6
1.1.3. Exploration et production d'hydrocarbures	8
1.1.3.1. Bruts soufrés	9
1.2. Le pétrole	11
1.2.1. Formation du pétrole	11
1.2.1.1. Roche-mère pétrolière et kérogènes	12
1.2.1.2. Maturation thermique des kérogènes : la genèse de gaz et d'huile	13
1.2.1.3. Migration secondaire dans l'aire de drainage	14
1.2.2. Composition des pétroles	15
1.2.3. Familles chimiques dans les pétroles	17
1.2.3.1. n- et iso-Alcanes	17
1.2.3.2. Naphtènes	17
1.2.3.3. Aromatiques et Naphténoaromatiques	17
1.2.3.4. Composés hétéro-atomiques NSO	18
1.3. Soufre et composés soufrés dans les pétroles	18
1.3.1. Formes du soufre dans les pétroles	18
1.3.2. Sources de soufre et de H ₂ S dans les pétroles	21
1.3.3. Problématique liée à H ₂ S	23
1.3.3.1. Récupération assisté des pétroles (EOR)	23
1.3.3.2. Surproduction de soufre	24
1.3.3.3. Stockage de gaz acides	25
1.4. Etude de la réactivité du pétrole dans milieu géologique	27
1.4.1. Maturation Artificielle	28
1.4.2. Modèles empiriques	28
1.4.3. Modèles détaillés	29

1.4.3.1.	Pyrolyse d'alcane et de iso-alcane	30
1.4.3.2.	Pyrolyse de naphthalene	32
1.4.3.3.	Pyrolyse de compose aromatique	32
1.4.3.4.	Melange d'hydrocarbure	33
1.4.3.5.	Hydrocarbure avec H ₂ S et soufre	34
1.4.3.6.	Hydrogene sulfure (H ₂ S)	35
1.4.3.7.	Compose soufre	36
1.5.	Objectifs de recherche	37
CHAPITRE 2 : Methodes experimentales et analytiques		41
2.1.	Maturation artificielle d'hydrocarbure	41
2.1.1.	Techniques de pyrolyse : pyrolyse en milieu semi-ouvert, pyrolyse en milieu ferme, pyrolyse en milieu confine	41
2.1.2.	Pyrolyse confinee sous haute pression et a haute temperature	43
2.2.	Preparation des echantillons et methodes experimentales.	45
2.2.1.	Preparation des echantillons	45
2.2.1.1.	Preparation des capsules	45
2.2.1.2.	Remplissage de compose modeles liquides : n-butylbenzene pur	47
2.2.1.3.	Remplissage de sulfure d'hydrogene (H ₂ S):Pyrolyse du systeme n-butylbenzene- H ₂ S	48
2.2.1.4.	Dispositif de pyrolyse confinee a haute pression et haute temperature	51
2.2.2.	Plan experimental	52
2.3.	Methodes analytiques	53
2.3.1.	Analyse qualitative par GCMS	53
2.3.2.	Analyse quantitative	55
2.3.2.1.	Thermodesorption couplee au GC-FID avec piege cryogenique : Analyse des produits hydrocarbones non soufre, et du methanethiol et de l'ethanethiol	55
2.3.2.2.	Extraction au solvant et analyse GC-FID-FPD : Analyse des compose soufre et hydrocarbure non-soufre a haute concentration	64
2.4.	Erreur experimentale	68
2.4.1.	Chargement des capsules	68
2.4.1.1.	Chargement du compose modele liquide n-butylbenzene	68
2.4.1.2.	Chargement de l'H ₂ S	69
2.4.1.3.	Soudure et pyrolyse des capsules : controle avant et apres soudure, et avant et apres pyrolyse	69

2.4.2.	Analyse chromatographique par thermodésorption-GC-FID-Cryo	69
2.4.3.	Analyse GC-FID-FPD	70
2.4.3.1.	Extraction au solvant	70

CHAPITRE 3 : Pyrolyse de *n*-butylbenzène 75

3.1.	Résumé étendu	75
3.1.1.	Introduction	75
3.1.2.	<i>n</i> -Butylbenzène comme composé modèle des hydrocarbures aromatiques	75
3.1.2.1.	Etat de phase	76
3.1.3.	Analyse qualitative	78
3.1.3.1.	Familles de composés identifiés	78
3.1.3.2.	Effets du temps et de la température de pyrolyse sur la formation des produits	81
3.1.4.	Analyse quantitative	82
3.1.4.1.	Conversion du <i>n</i> -butylbenzène	83
3.1.4.2.	Sélectivité des produits	85
3.1.4.3.	Distribution des produits regroupés par famille	86
3.1.5.	Comparaison avec les résultats de pyrolyse des composés alkyl-aromatiques issus de la littérature	95
3.1.6.	Construction d'un modèle radicalaire de pyrolyse	107
3.1.6.1.	Mécanisme primaire	108
3.1.6.2.	Processus élémentaire impliqués dans le craquage du <i>n</i> -butylbenzène	108
3.2.	ARTICLE: Thermal cracking of <i>n</i> -butylbenzene at high pressure: experimental study and kinetic modelling	114
3.2.1.	Introduction	116
3.2.2.	Experimental and analytical procedure	117
3.2.2.1.	Loading procedure and pyrolysis device	117
3.2.2.2.	Analytical procedure	117
3.2.3.	Experimental results	120
3.2.4.	Kinetic modelling of the thermal cracking of <i>n</i> -butylbenzene	122
3.2.4.1.	Theoretical calculation of the rate coefficients	123
3.2.4.2.	Development of the kinetic model	125
3.2.4.3.	Validation	132
3.2.4.4.	Flux analysis	137
3.2.5.	Apparent kinetic parameters	139
3.2.6.	Extrapolation to low temperature (473 K)	140
3.2.7.	Conclusion	141

CHAPITRE 4 : Pyrolyse du mélange n- butylbenzène-H₂S	147
4.1. Introduction	147
4.2. Etat de phase du système n-butylbenzène – H ₂ S	147
4.3. Analyse qualitative	151
4.3.1. Hydrocarbures non soufrés	151
4.3.2. Composés soufrés	152
4.4. Analyse quantitative	154
4.4.1. Conversion de n-butylbenzène	154
4.4.2. Conversion de H ₂ S	155
4.4.3. Sélectivité des produits	157
4.4.4. Distribution des composés regroupés par famille	158
4.4.4.1. Produits majeurs à basse conversion	159
4.4.4.2. Produits majeurs à haute conversion	160
4.4.4.3. Alcanes	161
4.4.4.4. Alkyl-aromatiques légers	163
4.4.4.5. Alkyl-aromatiques lourds	164
4.4.4.6. Composés naphtaléniques	165
4.4.4.7. Composés Allyl-aromatiques	166
4.4.4.8. Composés bi- et tri- aromatiques	166
4.4.4.9. Composés soufrés	168
4.5. Effet cinétique de H ₂ S sur la pyrolyse de n-butylbenzène	170
4.5.1. Voies réactionnelles possibles	176
4.6. Comparaison de l'effet cinétique de H ₂ S sur la pyrolyse de n-butylbenzène par rapport à la pyrolyse de n-Octane	180
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	185
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	195
ANNEXES	217
ANNEXE 1 : Réserves et production de pétrole	217
ANNEXE 2 : Thermodésorption couplée au système MDGC	220

ANNEXE 3 : Calcul d'estimation du volume du système de thermodésorption	223
ANNEXE 4 : Courbes de calibration	224
ANNEXE 5 : Identification des composés soufrés lourds.	233
ANNEXE 6 : Produits de pyrolyse en présence et en absence de H ₂ S	246
ANNEXE 7: Article supplementary material	254

INTRODUCTION

La connaissance de la composition en hydrocarbures des gisements pétroliers est un enjeu majeur afin de déterminer la faisabilité et l'intérêt de l'exploitation de leurs réservoirs. La présence de gaz acides ainsi que de composés corrosifs peut marquer la différence entre un projet d'exploitation qui sera développé et un autre qui sera considéré comme non viable.

Dans ce contexte, la présence de H_2S joue un rôle majeur, du fait de sa toxicité et des investissements nécessaires pour le séparer et pour réduire la concentration en composés soufrés aux valeurs requises par la législation.

Les modèles empiriques d'estimation compositionnelle des pétroles, couramment utilisés en exploration pétrolière, et développés par pyrolyse au laboratoire des bruts naturels à des températures supérieures aux températures géologiques, ont des limitations qui rendent leur utilisation hasardeuse lors de leur extrapolation aux conditions réelles de réservoir. En effet, ils ne tiennent pas compte du comportement des hydrocarbures à l'échelle moléculaire, qui diffère entre les températures de laboratoire et les températures des gisements.

Il est donc nécessaire de comprendre plus clairement les interactions et la réactivité des constituants des pétroles, par l'étude du comportement des différentes familles de leurs constituants et de leurs mélanges. Bien que cette approche soit utilisée depuis presque 30 ans pour comprendre le craquage des pétroles en milieu géologique, les travaux réalisés rendent essentiellement compte de la réactivité des composés purement hydrocarbonés. Ainsi, le craquage thermique des familles de composés aliphatiques, aromatiques et naphténiques est bien documenté, contribuant au développement de modèles cinétiques de craquage performants et extrapolables à plus basses températures, en accord avec les températures et pression régnant dans le milieu géologique. Une première approche de l'étude des interactions des hydrocarbures aliphatiques avec H_2S en conditions géologiques a mis en évidence la formation de composés organo-soufrés et a permis de proposer des mécanismes permettant d'expliquer leur formation (Nguyen, 2012). Cependant la teneur élevée en composés aromatiques, dont des études précédentes ont montré leur effet inhibiteur sur le craquage des hydrocarbures aliphatiques (Bounaceur, 2001; Burklé-Vitzthum, 2001; Lannuzel, 2007), nécessite de mieux connaître la réactivité de ces molécules aromatiques et H_2S présents dans les réservoirs pétroliers.

Ce mémoire comporte 4 chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'explication du contexte économique et environnemental qui a motivé cette étude. Il y est aussi présenté un état de l'art sur la pyrolyse des hydrocarbures, en particulier les études de pyrolyse des composés modèles aux pressions proches de celles des réservoirs pétroliers. Dans le deuxième chapitre, sont présentées les méthodes classiques de pyrolyses utilisées pour la maturation artificielle des hydrocarbures, la justification du choix de la pyrolyse confinée, ainsi que la description des méthodes expérimentales et analytiques qui ont permis l'acquisition des résultats. Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats expérimentaux qualitatifs et quantitatifs de pyrolyse du n-butylbenzène pur accompagnés d'une analyse comparative des résultats avec les études précédentes de pyrolyse des composés alkyl-aromatiques, et d'un article publié concernant le développement et la validation du modèle cinétique détaillé de craquage du n-butylbenzène. Finalement, dans le quatrième chapitre sont détaillés les résultats expérimentaux de pyrolyse du système n-butylbenzène-H₂S, ainsi qu'une comparaison avec les résultats de pyrolyse du n-butylbenzène pur, et avec les résultats du système de pyrolyse n-octane-H₂S (Nguyen, 2012).

CHAPITRE 1 :

Etat de l'art

CHAPITRE 1 : Etat de l'art

1.1. Contexte économique et environnemental

1.1.1. Transition énergétique

Le secteur énergétique mondial subit actuellement un fort bouleversement visant à réduire l'impact anthropique sur le climat et la santé de la planète. La plupart des gouvernements s'est engagée à lutter contre le réchauffement climatique, la pollution des eaux et des sols. Dans ce contexte, 223 pays signataires de l'Accord de Paris sur le climat (2016) prévoient de limiter à 1,5°C maximum la hausse des températures pour l'année 2100, en réduisant les émissions des gaz à effet de serre. Cet objectif passe par l'abandon des sources d'énergie fossile (pétrole et charbon) responsables de 65% des émissions des gaz à effet de serre, en remplaçant ces combustibles par des sources d'énergie neutres en carbone.

La transition vers des sources d'énergie durable neutres en carbone n'est pas instantanée. Les technologies actuelles de production d'énergie durable ont besoin de développements majeurs pour être capables de substituer les sources d'énergie fossile (Figure 1- 1). Ceci s'inscrit aussi dans un contexte où l'augmentation de la population mondiale (estimée à 8.5 milliard pour 2030 d'après les Nations Unies (OPEC, 2016)) et le développement industriel des pays non membres de l'OCDE ont produit une croissance nette de 6305 Mtep ($7,33 \times 10^6$ MWh ; $43,1 \times 10^6$ bep) la demande d'énergie. (Figure 1- 2) (IEA, 2017).

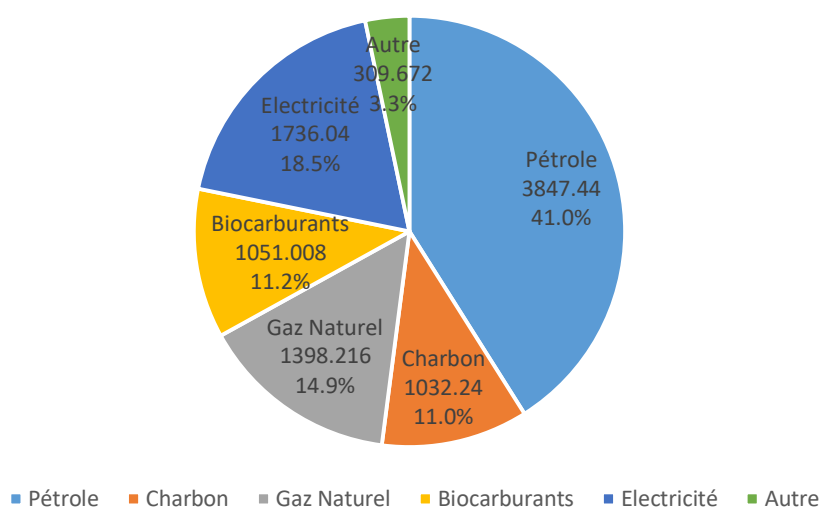


Figure 1- 1. Consommation mondiale d'énergie (Mtep) en 2015 en fonction des sources énergétiques. Source: (IEA, 2017)

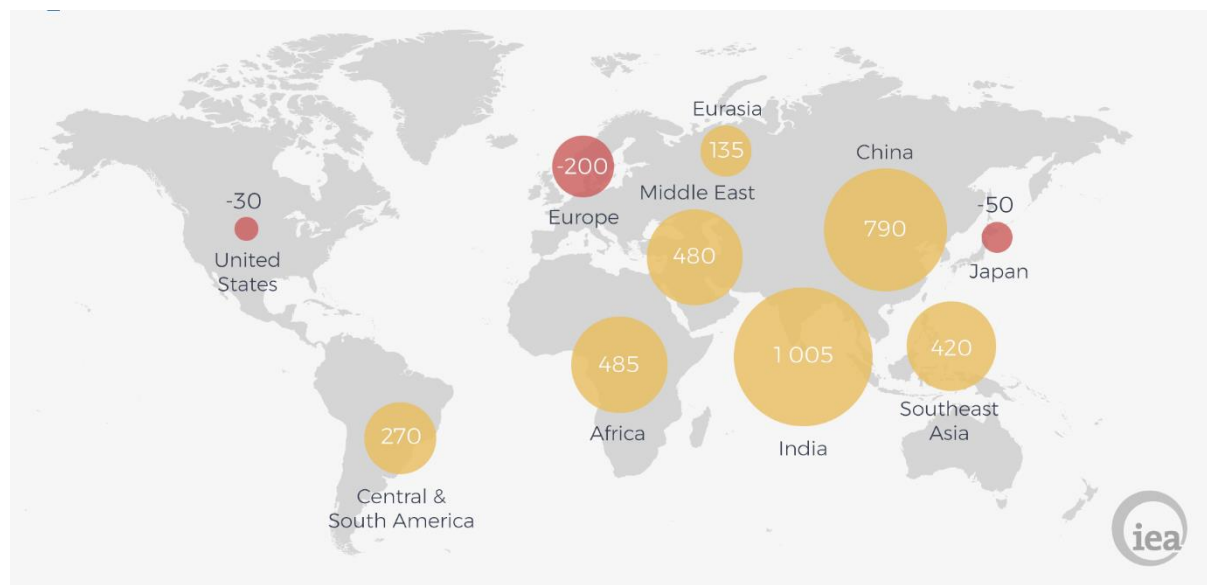


Figure 1- 2. Variation de la demande de pétrole par région en Mtep 2016. International Energy Agency 2017

1.1.2. Peak oil et peak oil demand

Le pétrole est une ressource naturelle non renouvelable et ses réserves enfouies dans la croûte terrestre sont en quantité limitée. Dans les années 1970, dans un contexte de crise pétrolière, l'économiste Hubbert prédit que la découverte et l'exploitation de nouveaux réservoirs pétroliers atteindront un maximum et que la production de pétrole chutera. Ce moment de production maximal est connu depuis comme Peak oil ou Peak Hubbert (Bardi, 2009; Sorrell et al., 2010), et nous rappelle qu'il est nécessaire de diversifier les sources d'énergie pour éviter une crise énergétique. Cependant la date de ce phénomène a été repoussée constamment suite aux avancées technologiques de l'industrie tel que le développement de champs pétroliers offshore, le développement des techniques d'extraction assistée permettant d'améliorer la récupération d'hydrocarbures dans les puits en fin de vie, et la conception des techniques pour l'extraction des ressources non conventionnelles comme l'extraction des bruts lourds, la production d'huiles et de gaz de schiste et l'exploitation des réservoirs de sables bitumineux (Maggio et Cacciola, 2012). Les réserves mondiales de pétrole n'ont pas cessé d'augmenter même s'il y eu ralentissement dû à la chute des investissements en exploration (e.g. chute des prix du pétrole de 2014). A l'heure actuelle, les réserves prouvées de 1706,7 milliards de barils de pétrole sont suffisantes pour couvrir environ 47 ans de

consommation journalière à 100 millions de barils (en 2017 la consommation journalière de pétrole a été de 97,8 millions de barils) (IEA, 2017).

D'autre part, une nouvelle idée apparaît, le Peak oil demand, selon laquelle il y aura un pic de consommation maximum de pétrole suivi par un déclin soutenu (Brandt et al., 2013). Le déclin de consommation serait le fruit des politiques environnementales de réduction des émissions des gaz à effet de serre et du remplacement des sources d'énergie fossile par des énergies renouvelables et moins polluantes. De cette manière, un pourcentage important des réserves de pétrole ne sera pas extrait. Ce scénario est controversé par les pays producteurs de pétrole car ils estiment que si la croissance de la demande chute à partir de 2020 à un rythme lent, celle-ci n'atteindra pas des valeurs négatives (décroissance de la demande) d'ici à 2040 (Figure 1- 3) du fait de l'augmentation de la consommation des pays en voie de développement (OPEC, 2016).

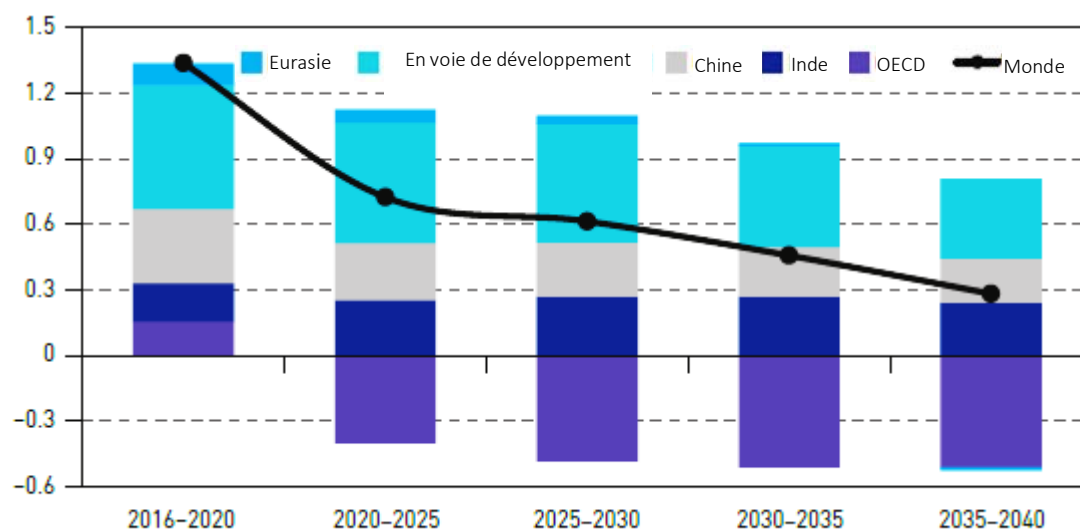


Figure 1- 3. Perspectives de croissance moyenne de la demande du pétrole dans le monde de 2016 à 2040 (million de barils par jour). (OPEC)

Le pétrole restera la source principale d'énergie pendant les décennies à venir. Bien que la transition énergétique vise à diminuer son apport au mix énergétique global, les pays en voie de développement ont une demande croissante de pétrole pour garder les rythmes de croissance de leurs économies. Dans les pays développés au contraire, la demande en pétrole va diminuer afin de répondre aux politiques liées au changement climatique et à la prise de conscience des nouvelles générations. Le peak oil reste cependant le scénario le plus probable au vu de la diminution des investissements en exploration de nouveaux réservoirs.

1.1.3. Exploration et production d'hydrocarbures

A l'heure actuelle, la production du pétrole continue à croître dans un contexte géopolitique dynamique où les pays asiatiques et en voie de développement augmentent leurs demandes et que l'Amérique du Nord augmente sa production (Figure 1- 4). En 2014, l'augmentation de l'offre mondiale du pétrole, issue de l'extraction de ressources non conventionnelles, a entraîné la chute des prix du marché et par conséquent une forte réduction des projets d'exploration de nouveaux champs pétroliers. Ce contexte économiquement restrictif implique un niveau de certitude plus élevé sur la quantité et la qualité des hydrocarbures trouvés avant d'entreprendre la construction et le développement des nouveaux projets d'exploitation.

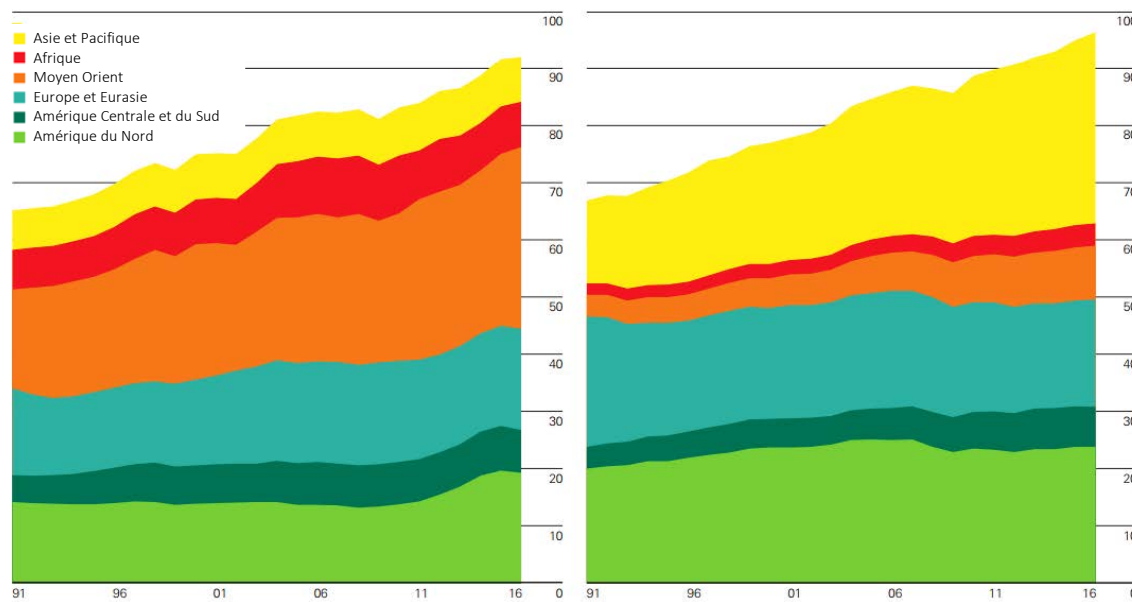


Figure 1- 4. Evolution de la production (à gauche) et de la consommation (à droite) de pétrole par région entre 1991 et 2016. BP (2017)

La diminution avec le temps des réserves de pétroles conventionnels, faciles à trouver et exploiter, a rendu attractives les ressources dont l'extraction et le traitement sont plus contraignantes (cf. Annexe 1). Ainsi, la production et la réserve des ressources riches en soufre (cf. 1.2.2.) telles que les sables bitumineux et les bruts lourds et extra lourds ($API^1 < 25^\circ$) ont augmenté. On constate que la croissance des réserves du Moyen

¹ Echelle de densité API (American Petroleum Institut) utilisée pour la caractérisation de fluides pétroliers.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho_{60^{\circ}F}} - 131,5$$

Orient, de l'Europe et de l'Eurasie, traditionnellement producteurs de pétroles conventionnels, est plus basse que celle des Amériques grâce à la découverte des ressources non-conventionnelles (Figure 1- 5).

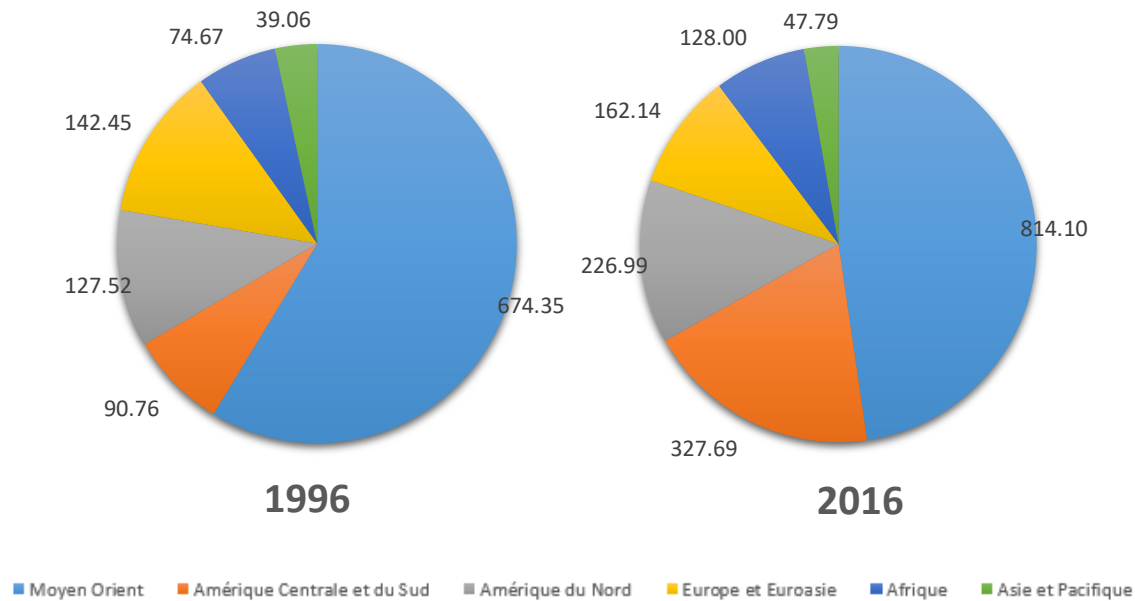


Figure 1- 5. Répartition des réserves mondiales d'hydrocarbures en milliards de barils (BP 2017)

La classification des ressources non conventionnelles dépend des divers facteurs technologiques, économiques ou environnementaux ce qui rend difficile l'extraction des ressources. Parmi les ressources non conventionnelles, on compte les huiles lourdes et extra lourdes, les huiles des réservoirs ultra-profonds, les sables bitumineux, les huiles et gaz de schiste et des réservoirs très peu perméables (tight reservoirs) qui nécessitent la fracturation hydraulique.

1.1.3.1. Bruts soufrés

Dans les pétroles, la présence de soufre est fréquente. (Ho et al., 1974) montrent ainsi dans une étude portant sur 79 bruts issus des plus grands champs pétroliers des années 1970 que les teneurs en soufre total variaient de 0,03% à 7,9% en masse. Cependant, dans certains bitumes la teneur peut être supérieure à 14% (Orr, 1978). Sur la base d'une étude concernant 9347 bruts différents, Tissot et Welte (1984) ont trouvé une teneur moyenne de 0,65% de soufre. Ces auteurs proposent ainsi qu'une teneur inférieure à 1% soit caractéristique des bruts à basse teneur en soufre et qu'au-delà de cette valeur il s'agit de bruts soufrés.

Les bruts moyennement à hautement soufrés sont cependant très importants commercialement. En 2014, ils ont représenté environ 63% des pétroles extraits mondialement (Tableau 1- 1)(ENI, 2017). Seulement les réserves du Venezuela, des Etats Unis et du Canada dont la plupart sont des bruts non conventionnels et hautement soufrés représentent 31% des réserves mondiales sans prendre en compte les réserves importantes de pétrole tels que les huiles soufrées de l'Oural, de la Mer Caspienne et les bruts légers soufrés de l'Arabie Saoudite (ENI, 2017). Certains travaux associent la teneur en soufre dans les pétroles avec la composition minéralogique du réservoir (Tissot et Welte, 1984; Vairavamurthy et al., 1995). Ainsi, pour les hautes teneurs, les réservoirs de carbonate et évaporite sont favorables, tandis que les bruts à basse teneur sont trouvés dans les réservoirs argileux.

Le suivi de la production de ces types de ressources montre que plus de 60% de la production mondiale des pétroles extraits (entre 2000 et 2016) ont des teneurs moyennes et hautes en soufre.

	2000	2016	Partie du total Mondial	
			2000	2016
Non Soufré (S < 0,5%)	24,953	28,202	36,4 %	34,5 %
Moyennement soufré (0,5 % < S < 1,0 %)	6,745	9,165	9,8 %	11,2 %
Hautement soufré (S > 1,0 %)	35,787	43,596	52,3 %	53,3 %
Non Classé	1,005	0,765	1,5 %	0,9 %
Monde	68,490	81,734		

Tableau 1- 1. Production Mondiale de pétrole par teneur en soufre en millions de barils par jour (ENI 2017).

1.2. Le pétrole

Dans les bassins sédimentaires, lors des processus de sédimentation, seulement 0,1% de la matière organique enrichie en lipides et en lignine échappe aux cycles trophiques afin de former le kérogène. Ce dernier sous les effets du flux géothermique subit un craquage thermique qui permet la formation du pétrole et du gaz naturel. La géochimie organique définit 3 étapes de transformation de la matière organique en pétrole et gaz : la diagenèse, la catagenèse et la métagénèse (Tissot et Welte, 1984).

1.2.1. Formation du pétrole

Les systèmes pétroliers conventionnels ont 3 éléments constitutifs fondamentaux : la roche mère, l'aire de drainage et le piège (Figure 1- 6).

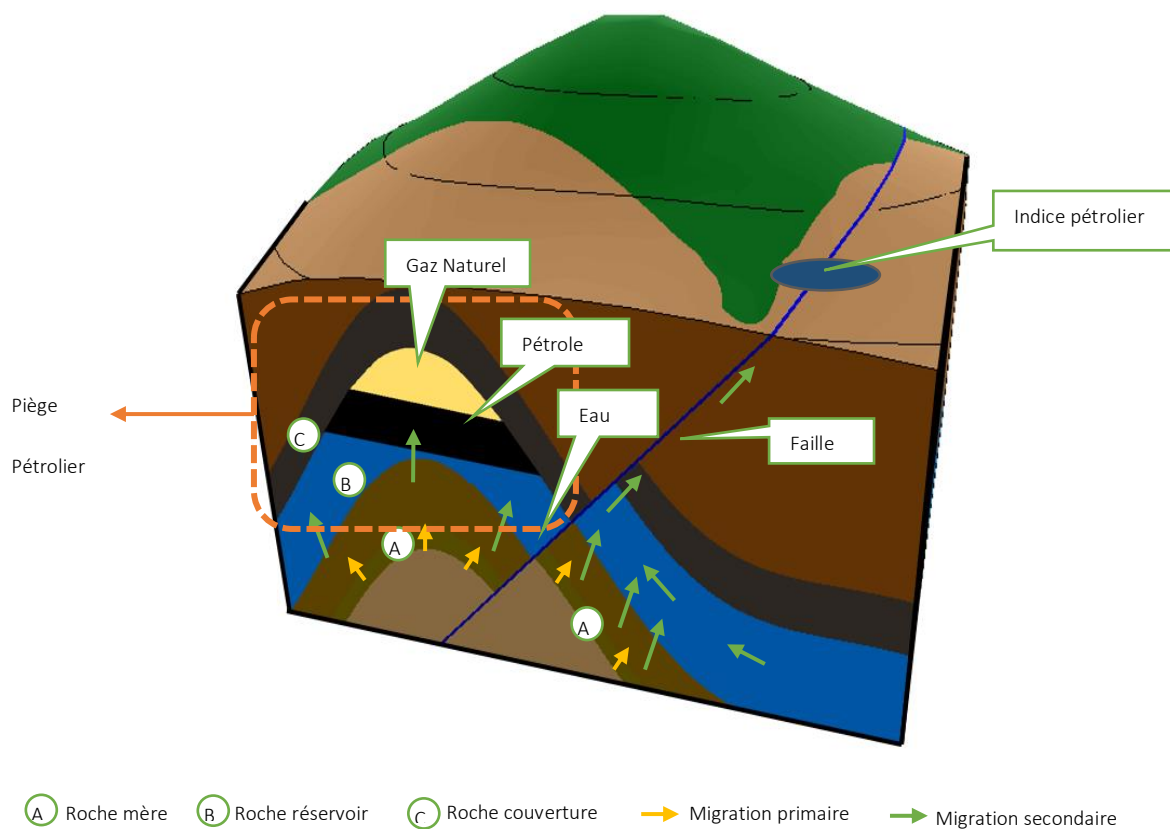


Figure 1- 6. Eléments d'un système pétrolier conventionnel.

1.2.1.1. Roche-mère pétrolière et kérogènes

La roche mère est définie comme la roche sédimentaire capable de produire des hydrocarbures. Pour cela, sa teneur en kérogène doit être d'au moins 0.5% à 1% en masse. On distingue trois types de kérogènes, dont les caractéristiques sont héritées de la nature de biomasse et de l'environnement de dépôt. Les types de kérogènes peuvent être représentés dans un diagramme de Van Krevelen (Figure 1- 7).

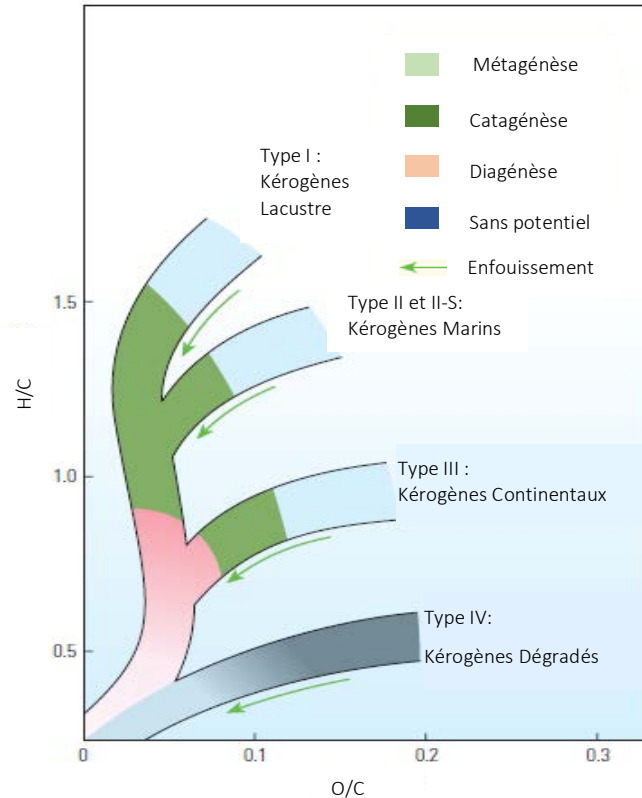


Figure 1- 7. Diagramme de Van Krevelen de maturation de la matière organique. (McCarthy et al., 2011)

1.2.1.1.1. Type I

Le kérogène de type I dérive de la biomasse planctonique algale et bactérienne dont la matière organique a été préservée dans les conditions de sédimentation lacustre. Il est caractérisé par un rapport H/C élevé et O/C faible. Ce type de kérogène possède un excellent potentiel de formation d'hydrocarbures comme par exemple celui de la Formation de Green River, USA.

1.2.1.1.2. Types II et II-S

Ce sont des kérogènes dérivés de la matière organique planctonique produite et préservée dans les environnements marins. Ils sont divisés en 2 sous-catégories : de type II à faible teneur en soufre (par exemple Argiles de Kimmeridge, Mer du Nord) et de type II-S avec une teneur élevée en soufre (par exemple Formation la Luna, Venezuela). Les kérogènes de types II et II-S ont un potentiel pétrolier grâce à leur rapport H/C élevé. La plupart des pétroles produits actuellement sont issus de la maturation de kérogènes de type II. La teneur élevée en soufre des kérogènes de type II-S est due à des mécanismes d'incorporation du soufre pendant la diagénèse.

1.2.1.1.3. Type III

Les kérogènes de type III proviennent des plantes supérieures et sont préservés dans les systèmes sédimentaires continentaux. Le potentiel pétrolier du kérogène de type III est inférieur aux kérogènes de type I et de type II en raison de son plus faible rapport H/C. Il est aussi caractérisé par un rapport O/C élevé. Ce type de kérogène est à l'origine de la plupart des dépôts de charbon. Il produit surtout du gaz naturel pendant la maturation thermique. Cependant, certains kérogènes de type III peuvent produire du pétrole, comme par exemple dans le bassin du delta de la Mahakam en Indonésie.

1.2.1.1.4. Type IV

Le kérogène de type IV est issu de matière organique ayant subi des processus d'altération. La teneur en hydrogène de ce type de charbon est très faible et son potentiel pétrolier est presque nul (McCarthy et al., 2011).

1.2.1.2. Maturation thermique des kérogènes : la genèse de gaz et d'huile.

Diagénèse

C'est la première étape de maturation thermique de la matière organique. Les groupes fonctionnels oxygénés du kérogène tels que les groupes carboxyles vont se dégrader en produisant principalement du CO₂ et de l'eau, ce qui induit une diminution du rapport O/C de la matière organique (Figure 1- 7).

Catagénèse

Lors de cette étape, l'élimination des derniers groupes fonctionnels oxygénés est accompagnée d'une chute importante du rapport H/C du kérogène (Figure 1- 7). Cette dernière se traduit par la libération d'hydrocarbures. Aux premières étapes de la catagénèse, il se forme essentiellement des hydrocarbures liquides riches en asphaltènes. Avec l'avancement du craquage, de plus en plus de gaz se forme. La fin de la catagénèse est également marquée par une aromatisation du kérogène dû à la perte de chaînes aliphatiques dans sa structure.

Au stade de catagénèse du kérogène, la formation d'hydrocarbures va s'accompagner de modifications chimiques et physiques dans la roche-mère permettant la **migration primaire** : un réseau perméable mouillé à l'huile se forme et permet la mise en mouvement du fluide hydrocarboné. Lorsque la saturation en huile est atteinte, cette dernière pourra quitter la roche-mère : c'est l'expulsion vers les roches perméables, conduisant ainsi à la formation du pétrole.

Métagénèse

Au stade de la métagénèse, les kérogènes génèrent principalement du méthane. L'aromatisation du kérogène se poursuit jusqu'au stade de carbonisation, qui dans les étapes ultimes de transformation vont conduire à la graphitisation.

1.2.1.3. Migration secondaire dans l'aire de drainage

Une fois hors de la roche mère, la migration des hydrocarbures continue dans les roches perméables et les réseaux de fractures. Le moteur principal de la migration est alors la force d'Archimède générée par la différence de masse volumique entre les fluides pétroliers, les eaux salées de bassin et les roches. Il s'agit de la migration secondaire qui peut conduire les hydrocarbures jusqu'à la surface où ils vont subir des dégradations par oxydation ou biodégradation. La reconnaissance cartographique de l'ensemble du volume rocheux dans lequel a lieu la migration secondaire constitue l'aire de drainage des systèmes pétroliers. Dans cette aire, des combinaisons géométriques particulières entre volume de roche perméable et roche imperméable peuvent conduire à stopper la migration secondaire des hydrocarbures, permettant leur accumulation. Il y a alors piégeage, on parle de roche couverture et de roche réservoir qui définissent le piège pétrolier.

Les systèmes pétroliers ne se limitent pas à la description des éléments évoqués ci-dessus. Cependant, la roche-mère, le type de kérogène, la maturation thermique liée à l'histoire d'enfouissement dans un bassin, l'expulsion, la migration secondaire et le séjour des hydrocarbures dans le piège sont autant d'éléments qui vont conditionner la qualité d'un fluide pétrolier.

Dans le cas des huiles et gaz de « schiste » on ne s'intéresse qu'à une partie des systèmes pétroliers : les hydrocarbures qui sont restés piégés dans la roche-mère.

1.2.2. Composition des pétroles

Plusieurs types de classification des pétroles ont été proposés en se basant sur des critères tels que la masse volumique du fluide, la solubilité des fractions constituantes ou la composition chimique des huiles.

Ainsi, ces derniers peuvent être classés en fonction de leur masse volumique par l'échelle API (American Petroleum Institute) qui donne un premier indicateur de qualité. Cette échelle permet de classer les pétroles en huiles ultra légères ou condensats ($120^{\circ} < \text{API} < 50^{\circ}$), huiles légères ($35^{\circ} < \text{API} < 50^{\circ}$), huiles moyennes ($26^{\circ} < \text{API} < 35^{\circ}$), huiles lourdes ($10^{\circ} < \text{API} < 26^{\circ}$) et huiles extra lourdes ($\text{API} < 10$). De plus, la teneur totale en soufre est considérée et permet de classer les huiles en huiles à haute teneur ($\text{S \%w/w} > 1\%$), à teneur moyenne ($0,5\% < \text{S \%w/w} < 1\%$) et à basse teneur en soufre ($\text{S \%w/w} < 1\%$). Cette classification est importante pour les compagnies pétrolières qui s'en servent pour faire une première estimation du potentiel commercial des pétroles ainsi que pour estimer les coûts du développement et de l'extraction de ces ressources (British Petroleum, 2017; ENI, 2017)

On peut aussi décrire le pétrole sur la base de la proportion massique de la fraction d'hydrocarbures saturés (composés aliphatiques et naphténiques), d'hydrocarbures aromatiques (composés aromatiques, naphténoaromatiques et composés soufrés cycliques) et de composés polaires, fraction subdivisée en résines et asphaltènes (composés NSO) (Figure 1- 8). Plusieurs familles chimiques peuvent être confondues dans une même fraction d'hydrocarbures séparée (Tissot et Welte, 1984).

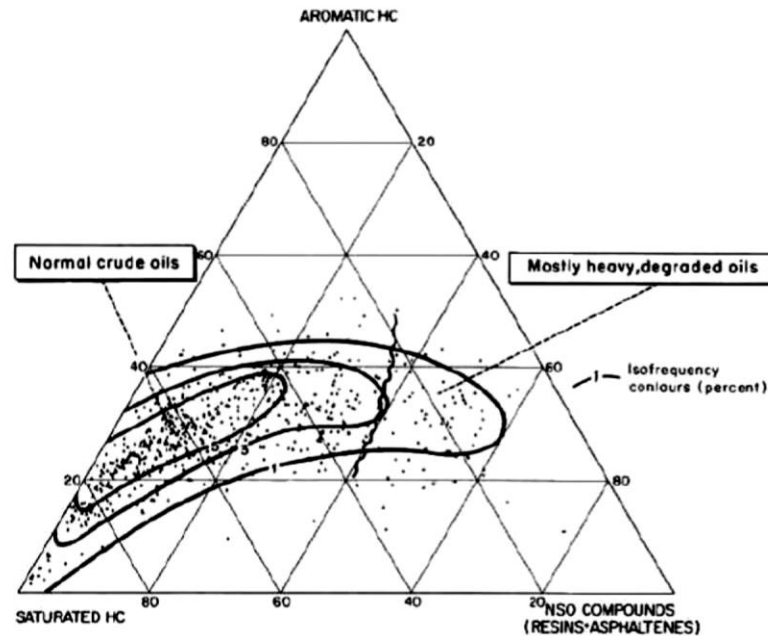


Figure 1- 8. Compositions des pétroles par fractions SARA. (Tissot et Welte, 1984)

Finalement, les pétroles peuvent être aussi classés en fonction de leur composition chimique (Figure 1- 9). Cette classification prend en compte le pourcentage des familles structurales de composés aliphatiques (paraffines), aromatiques, naphténiques ou des composés hétéro-atomiques avec substituant azotés, soufrés ou oxygénés (composés NSO). La classe du pétrole est donc donnée d'après la famille de composés majoritaires (Tissot et Welte, 1984).

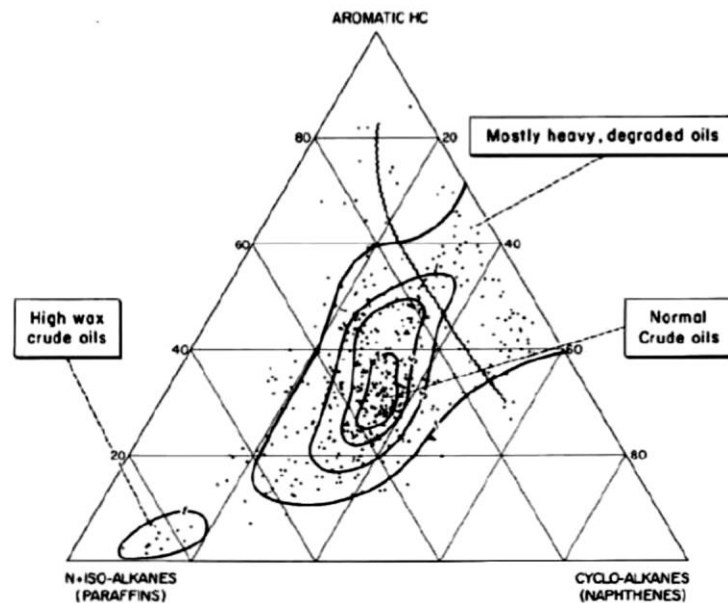


Figure 1- 9. Compositions des pétroles par familles chimiques (Tissot et Welte, 1984).

1.2.3. Familles chimiques dans les pétroles

Dans ce paragraphe la composition des pétroles est décrite par le classement des constituants en familles chimiques (Tissot and Welte, 1984).

1.2.3.1. n- et iso-Alcanes

Dans les pétroles conventionnels, la fraction des alcanes représente en moyenne entre 15% et 20% de la fraction massique des hydrocarbures, mais cette fraction peut atteindre 35%. Les n-alcanes dans les pétroles, aussi appelés paraffines ou cires possèdent entre 1 et environ 40 atomes de carbone. La teneur en iso-alcanes est variable et trouve son pic pour les composés ayant entre 5 et 7 atomes de carbone pour les pétroles des réservoirs conventionnels. Les iso-alcanes dans les pétroles possèdent de 4 à environ 25 atomes de carbone, la fraction de C_6 à C_8 étant la plus abondante. Au-delà de 10 atomes de carbone les iso-alcanes suivent la série des isoprénoïdes dont les composés majeurs sont le pristane (C_{19}) et le phytane (C_{20}). Le point de trouble est utilisé comme un indicateur de la teneur en d'alcanes lourds dans une fraction pétrolière.

1.2.3.2. Naphtènes

Les naphtènes ou cyclo-alcanes sont des composés saturés ayant ou moins un cycle à 5 ou 6 centres dans leur structure. Dans les pétroles, certaines molécules de naphtènes peuvent avoir jusqu'à 5 cycles condensés avec des chaînes aliphatiques. Les naphtènes monocycliques, (comme le méthyl cyclohexane et le méthyl cyclopentane) et bicycliques sont les plus abondants, car ils représentent entre 50% à 55% de la teneur totale de naphtènes dans un pétrole. Certains des composés naphténiques polycycliques comme les stéranes et les terpanes sont appelés biomarqueurs car leur structure permet de les affilier directement à des précurseurs d'origine biologique (stérols, terpanes).

1.2.3.3. Aromatiques et Naphténoaromatiques

Les composés aromatiques regroupent toutes les molécules ayant au moins un cycle aromatique dans leur structure. Les composés aromatiques ont pour la plupart entre 1 et 6 cycles aromatiques condensés et possèdent des chaînes aliphatiques. Dans cette famille de composés, on retrouve les composés alkyl-

aromatiques dont les composés majeurs sont principalement le toluène ou le xylène. Certains composés aromatiques majeurs sont des dérivés alkylés du benzène, du naphthalène ou du phénanthrène.

D'autre part les composés naphténoaromatiques sont composés d'au moins un cycle aromatique condensé avec un cycle alcane. De la même manière que pour les composés aromatiques, les composés les plus abondants sont ceux avec des chaînes aliphatiques (notamment du méthyle) dans leur structure.

1.2.3.4. Composés hétéro-atomiques NSO

Ces composés organiques possèdent au moins un atome d'azote, de soufre ou d'oxygène dans leur structure. Après le carbone et l'hydrogène, le soufre est le troisième élément chimique le plus abondant dans les pétroles dont la teneur moyenne en masse est 0.65%. Le soufre se trouve principalement sous forme de thiophènes, benzothiophènes ou dibenzothiophènes. Cependant dans les pétroles soufrés, la diversité des hydrocarbures soufrés est bien plus grande (*cf.* 1.3.1.). Les composés azotés sont moins abondants que les composés soufrés et représentent en moyenne moins de 0,2% du pétrole. Les composés azotés sont plus fréquents dans les fractions résines et asphaltènes où la teneur en azote peut atteindre jusqu'à 1,5% de la fraction. Parmi les composés azotés légers du pétrole, on trouve la pyridine et la quinoline. L'oxygène dans le pétrole est le plus fréquemment sous forme d'acides carboxyliques, naphténiques ou naphténoaromatiques.

Les résines et asphaltènes sont des structures complexes impliquant des combinaisons de fonctions aliphatiques et aromatiques. Ces fractions du pétrole sont celles qui présentent les teneurs les plus élevées en hétéroatomes N, S, O et contiennent aussi des métaux (dont Ni et V sont les plus abondants).

1.3. Soufre et composés soufrés dans les pétroles

1.3.1. Formes du soufre dans les pétroles

Entre 1944 et 1972, l'American Petroleum Institut a développé le projet API 48 visant à compléter la détermination des structures des composés soufrés dans le pétrole. Le nombre de composés connus passe d'une dizaine à 201 à la fin de l'étude (Rall et al., 1972). Dans le contexte de cette étude, Whitehead et al. (1967) ont compilé les méthodes de séparation et identification des composés organo-soufrés. Drushel (1970), Mehmet (1971) et Gal'pern (1971) ont compilé les informations des structures disponibles ainsi que

les méthodes d'analyse. Le projet API 48 mené par Ball et al. (1954), Coleman et al. (1971), Rall et al. (1972) et Thompson et al. (1981), est le plus important en termes d'apport sur la définition des structures et des familles de composés organo-soufrés. Pendant la durée de ce projet, le nombre de structures des composés soufrés identifiés est passé de 25 à 176. Certains travaux de compilation décrivent la nature du soufre dans les réservoirs pétroliers (Ho et al., 1974; Orr et al., 1990; Tissot et Welte, 1984). On peut ainsi distinguer :

- **Soufre élémentaire** : Le soufre élémentaire (S_8) peut se trouver en très faible quantité dans les bruts.
- **Hydrogène sulfuré (H_2S)** : Ce composé se retrouve majoritairement dans la phase gazeuse des réservoirs pétroliers, mais il est aussi associé sous forme dissoute à la phase hydrocarbonée.
- **Thiols ou mercaptans ($R-SH$)** : Dans ce type de composés organo-soufrés, l'atome de soufre est lié à un atome d'hydrogène et un atome de carbone issu d'un composé organique. Pour la plupart ils s'agissent de thiols alkyls de petites tailles tels que le méthanethiol et l'éthanethiol (Figure 1- 10). La teneur en thiols augmente avec le degré de maturité des pétroles dans les réservoirs carbonatés.

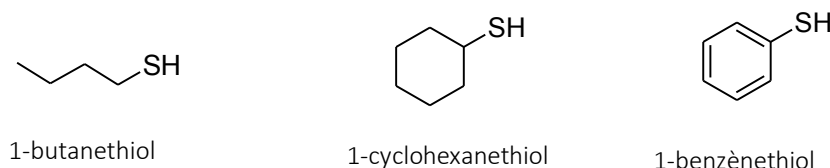


Figure 1- 10. Exemples de thiols dans les huiles brutes.

- **Sulfures ($R-S-R'$)** : Le soufre dans les sulfures est lié à 2 substituant organiques. Ce type de composé est moins abondant que les thiols à cause de la faible énergie de liaison entre le carbone et le soufre. Dans cette catégorie, on retrouve aussi les thiacycloalcanes (Figure 1- 11).
- **Disulfures ($R-S-S-R'$)** : Ces composés ont 2 soufres liés au sein d'une même molécule et sont très rares dans les pétroles (Figure 1- 12).

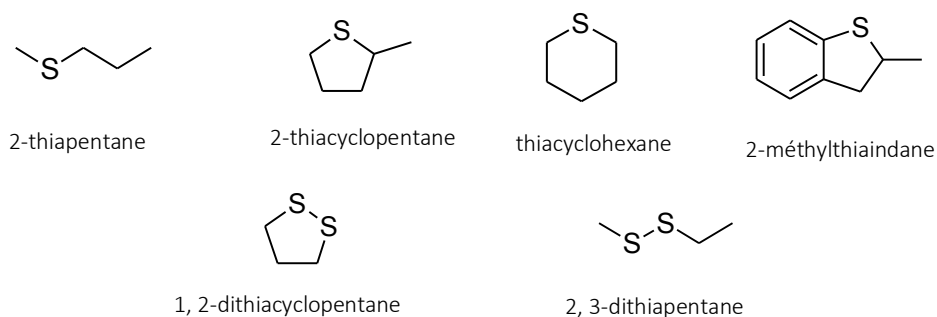


Figure 1- 11. Exemples de sulfures et de disulfures dans les huiles brutes.

- **Thiophènes** : Structuellement, les thiophènes contiennent un cycle à 5 centres avec un atome de soufre dans le cycle. Le cycle comporte 2 insaturations entre les atomes de carbone qui permettent de stabiliser la molécule par résonance de manière analogue aux composés aromatiques. Les composés thiophéniques sont souvent substitués avec une chaîne aliphatique linéaire (principalement du méthyle) ou peuvent faire partie des molécules aromatiques condensées telles que les benzo- et dibenzothiophènes (Figure 1- 12). Les composés thiophéniques sont les composés majeurs des composés soufrés dans les pétroles. Ceux-ci sont trouvés dans les sédiments et les huiles brutes immatures.

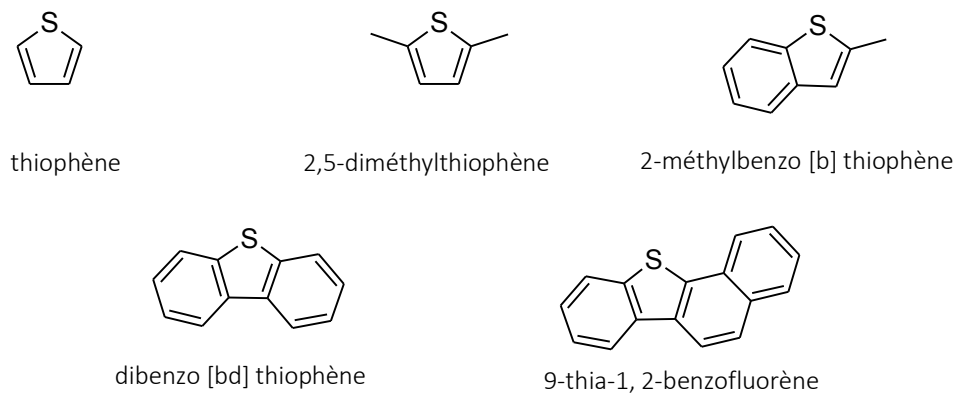


Figure 1- 12. Exemples de thiophènes dans les huiles brutes.

La distribution des composés soufrés dans les pétroles présente une relation avec leur degré de maturation thermique. Ainsi, les pétroles immatures ont des teneurs plus élevées en soufre que les pétroles plus matures. D'autre part, les pétroles avec des teneurs en soufre élevées évoluent plus rapidement pendant la maturation thermique que ceux à plus faible teneur. Parmi les exemples de pétroles fortement soufrés, on compte le Saudi Arabian Heavy (S = 5,7%), le Seal Heavy (S = 4,8%), le Cold Lake Blend (S = 5,5%) ou le Mayan (S = 4,1%).

La Figure 1- 13 donne un exemple de la distribution des composés soufrés dans une huile du Kazakhstan obtenue par chromatographie gazeuse avec un détecteur spécifique du soufre (GC-FPD).

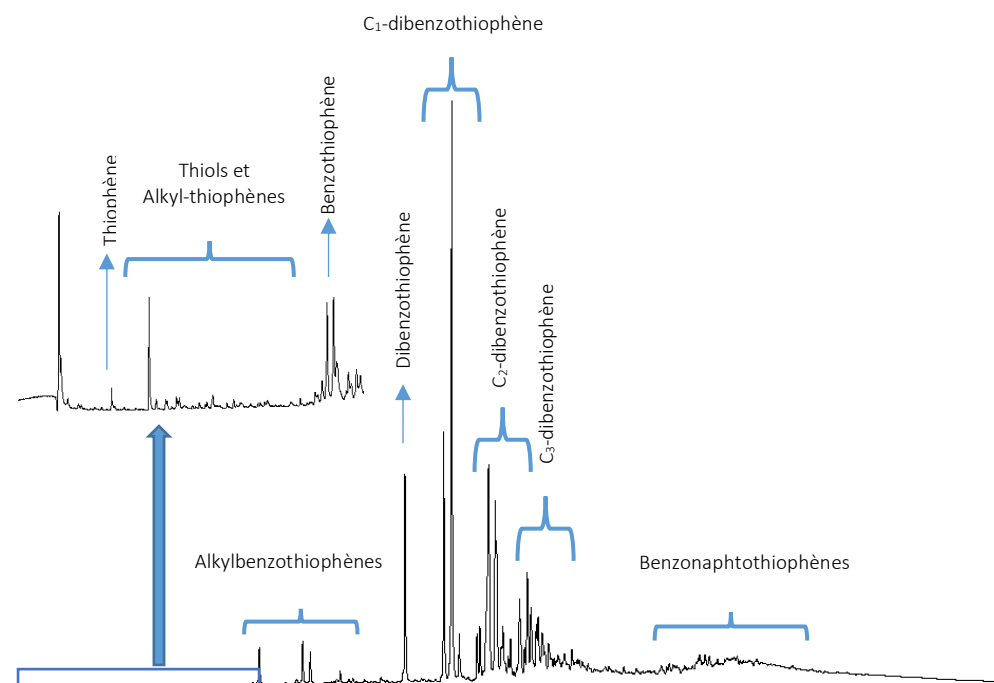


Figure 1- 13. Distributions des composés soufrés dans une huile brute de Kazakhstan (GC-FPD).

1.3.2. Sources de soufre et de H₂S dans les pétroles

La présence de soufre dans les sédiments a été étudiée par Berner et al (1964, 1983). Ces recherches ont été la base pour comprendre les interactions du soufre biogénique avec les hydrocarbures et elles ont été reprises par plusieurs auteurs (Brassell et al., 1986; Goldhaber, 2003; Kaplan and Rittenberg, 1964; Putschew et al., 1995; Schaeffer et al., 1995; Sinninghe Damsté et al., 1989; A. Vairavamurthy et al., 1995; Wakeham et al., 1995).

Ainsi, une partie du soufre intégré dans le kérogène provient de biomolécules d'importance pour les êtres vivants telles que les thionucléotides, la cystéine, la biotine, la thiamine, la molybdoptérine, l'acide lipoïque, etc. (Amrani, 2014; Balzer, 1981; Kaplan and Rittenberg, 1964; Orr et al., 1990; Sinninghe Damsté and De Leeuw, 1990; Sullivan and Moncreiff, 1990). Pendant la diagénèse, une partie de H₂S pourrait réagir avec

des molécules biogéniques pour produire des composés organo-soufrés (Jiang et al., 2014; Orr et al., 1990; Sinninghe Damsté et al., 1989).

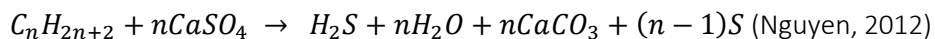
Des pétroles enrichis en soufre ainsi qu'en H₂S peuvent ainsi être générés lors de la maturation thermique des kérogènes soufrés. Cependant, cette voie de formation des pétroles soufrés n'explique pas la formation des gisements très fortement soufrés (Amrani, 2014; Orr et al., 1990; Sinninghe Damsté and De Leeuw, 1990).

Réduction biogénique de sulfates

Un autre mécanisme d'incorporation du soufre dans les kérogènes, rapporté par Gribble (2003) par exemple, implique la réduction biochimique des sulfates (BSR) due au métabolisme de certaines bactéries anaérobies productrices de composés organohalogénés. Les sulfates sont utilisés comme récepteurs des électrons issus de l'oxydation des hydrocarbures dans des environnements à faible teneur en oxygène (Berner and Raiswell, 1983; Canfield, 2001; Goldhaber, 2003; Machel, 2001; M. A. Vairavamurthy et al., 1995). Ce type d'incorporation des composés soufrés est limité par la sensibilité des microorganismes aux températures supérieures à 80°C (Amrani, 2014; Machel, 2001; Machel et al., 1994). Plus de 100 espèces de bactéries réductrices de sulfates sont décrites dans la littérature (Castro et al., 2000).

Réduction thermochimique des sulfates TSR

Aux températures comprises entre 80°C et 200°C (Goldstein et Aizenshtat, 1994; Machel et al., 1994), dans les réservoirs carbonatés, les sulfates dissous en phase aqueuse sont réduits par une partie des hydrocarbures dissous ou en contact avec l'eau du réservoir (Zhang et al., 2008). Cette réaction produit de l'hydrogène sulfuré, accompagné de la formation de carbonates, de soufre élémentaire et d'eau selon l'équation suivante.



La Réduction Thermochimique des Sulfates (TSR) est responsable d'entre 10 % et 80% de H₂S trouvé dans les réservoirs à haute température (Cross et al., 2004). Dans ces conditions, une partie de H₂S réagit avec les hydrocarbures des pétroles pour former des composés organo-soufrés (Cai et al., 2003). La TSR a été mise en évidence dans plusieurs bassins comme par exemple le bassin d'Aquitaine en France (Connan and Lacrampe-Couloume, 1993), la formation Khuff à Abu Dhabi (Worden and Smalley, 1996), la formation Nisku au Canada (Manzano et al., 1997) ou le bassin de Sichuan en Chine (Jiang et al., 2014).

1.3.3. Problématique liée à H₂S

1.3.3.1. Récupération assistée des pétroles (EOR)

La production des réservoirs conventionnels de pétrole (huiles légères et moyennes) passe par plusieurs étapes. Lors de l'extraction du pétrole, les pressions naturelles de l'eau et du gaz dans le réservoir poussent l'huile vers l'extérieur. Cette étape connue comme récupération primaire permet de produire environ 20% du pétrole stocké dans le réservoir. La récupération secondaire par pompage d'eau ou par injection de gaz naturel ou CO₂ permet de garder artificiellement le taux de production des puits grâce au contrôle de la pression des fluides injectés. A travers la récupération secondaire, le facteur de récupération du pétrole augmente jusqu'à environ 30% de la capacité des puits. Finalement, quand l'injection de gaz ou d'eau dans les puits n'est pas suffisante pour assurer la production, des méthodes de récupération assistée (Enhanced Oil Recovery, EOR) sont utilisées permettant d'augmenter le facteur de récupération du pétrole jusqu'à environ 50% (Travers et Tocqué, 2016). Les méthodes de récupération assistée sont très répandues pour l'extraction des pétroles lourds et extra-lourds, car pour ce type de ressources le taux de récupération primaires et secondaires sont très faibles, souvent inférieures à 5%. (Thomas, 2008)

Les méthodes de récupération assistée de pétrole sont classées en 2 groupes : méthodes thermiques et méthodes non thermiques. Les méthodes thermiques agissent par évaporation de certains composés dans les fluides ainsi que par réduction de leur viscosité. Parmi les méthodes thermiques, on retrouve l'injection d'eau chaude, l'injection de vapeur (*e.g.* drainage par gravité assistée par vapeur SAGD 200°C - 300°C ; stimulations cycliques à la vapeur CSS 300°C - 340°C), la combustion *in situ* (400°C - 1100°C) (Butler et al., 1981; Farouq Ali et al., 1997; Thomas, 2008) et le chauffage électrique. D'autre part, les méthodes non thermiques, plus adaptées aux huiles légères, agissent par amélioration du taux de mobilité des fluides ainsi que par réduction de la tension entre les interfaces du système pétrolier. Ces méthodes peuvent agir par fluidisation par solvant (miscible flooding, *e.g.* propane, pentane, CO₂), fluidisation par gaz immiscible (immiscible gas drive *e.g.* N₂, CO₂, gaz de combustion), fluidisation par ajout d'agents chimiques (*e.g.* Injection de polymères, surfactants, alcaline, microémulsions). D'autres méthodes exploitent la production de gaz fluidisant par action microbienne (MEOR), ou l'inondation par injection de mousses (Foam flooding).

La formation de H₂S et CO₂ lors de l'utilisation de méthodes thermiques de récupération assistée des pétroles, telles que le drainage par gravité assistée par vapeur (SAGD), semble récurrente (Hyne et al., 1982; Kapadia et al., 2012; Thimm, 2000). La réduction thermochimique de sulfates (TSR) dans les réservoirs carbonatés (Worden et al., 2003; Worden et Smalley, 1996) et l'aquathermolyse des composés

organosoufrés, sont considérés comme les mécanismes principaux de formation de H_2S dus à l'application des méthodes thermiques de récupération assistée des pétroles (Marcano, 2013). Les expériences au laboratoire pour reproduire les conditions de récupération assistée SAGD (240°C-320°C, 100bar pendant 203 h) sur des sables bitumineux soufrés (Athabasca, S=4,7%wt ; Loydminster S=3,8%wt) ont permis constater la formation de H_2S et un appauvrissement de la teneur en soufre dans les fractions de résine et d'asphaltène des sables bitumineux (Lamoureux-Var et al., 2010). Une maîtrise des conditions et des quantités produites de H_2S par les méthodes thermiques de récupération assistée des pétroles est requise afin de diminuer les risques associés à la haute toxicité de ce gaz ainsi que les risques de corrosion sur l'infrastructure d'extraction.

1.3.3.2. Surproduction de soufre

Le soufre élémentaire est un acteur très important dans l'industrie chimique mondiale. Ce composé est utilisé essentiellement pour la fabrication d'acide sulfurique (85%), comme précurseur d'autres produits chimiques, ainsi que dans les fertilisants agricoles. Par ailleurs, ses applications passent par la vulcanisation du caoutchouc, la fabrication de certains types de bétons, la fabrication de pesticides, et la synthèse de produits de chimie fine et pharmaceutiques (Nehb et Vydra, 2000). Bien qu'il s'agisse d'un élément abondant dans la nature qui peut être retrouvé sous forme élémentaire dans des gisements d'origine sédimentaire ou volcanique, la presque totalité du soufre est produit par le procédé Claus comme un produit secondaire de l'industrie du pétrole (Figure 1- 14).

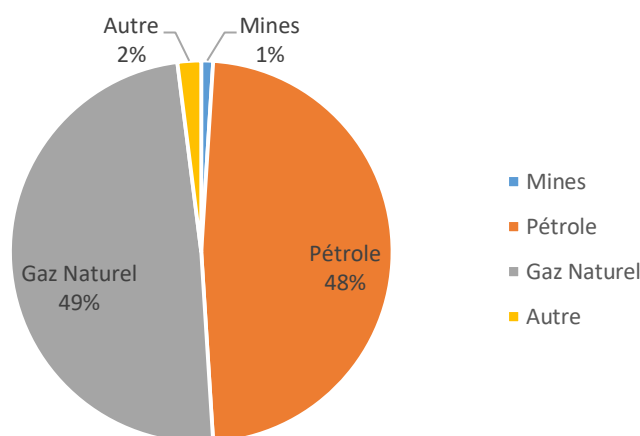


Figure 1- 14. Production du soufre élémentaire en 2012 par source (Harrisson, 2013)

Dans un contexte de surproduction de soufre comme un produit secondaire de l'extraction du pétrole et du gaz (Figure 1- 15), ainsi que d'une haute instabilité du prix du pétrole, une alternative d'optimisation des coûts passe par la réduction des prix de production et de stockage du soufre élémentaire produit à partir du procédé Claus. La production du soufre élémentaire à partir du procédé Claus modifié et classique se basent sur l'oxydation de l' H_2S .

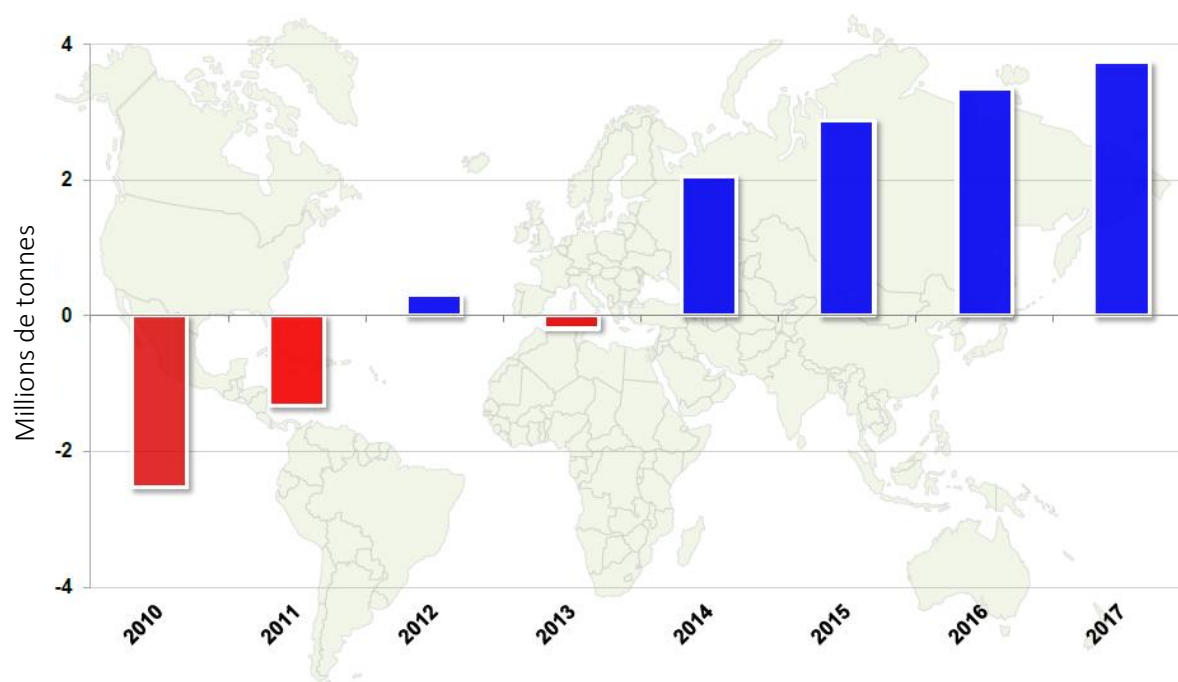


Figure 1- 15. Perspectives du bilan entre la production et la consommation mondiales de soufre entre 2010 et 2017. (Harrison, 2013)

1.3.3.3. Stockage de gaz acides

Le dioxyde de carbone (CO_2) et l'hydrogène sulfuré (H_2S) sont connus dans l'industrie pétrolière comme des gaz acides. Ceci est dû à la formation d'acide carbonique et d'acide sulfhydrique lorsqu'ils sont dissous dans l'eau. Ces gaz, qui se trouvent naturellement dans les réservoirs de pétrole et de gaz en quantité variable, posent des défis importants à l'industrie pétrolière à cause de leur corrosivité et leur impact sur le changement climatique.

Parmi les alternatives de gestion des gaz acides, la séquestration en milieu géologique a été largement étudiée dans le cas du CO_2 . Le CO_2 supercritique ou en solution est injecté dans les réservoirs pétroliers

déplétés ou en production (dans le cas de la récupération assistée des pétroles). Il est aussi injecté dans des réservoirs d'eau salée afin d'entraîner la formation de composés stables tels que des carbonates. Pour certains projets de séquestration du CO_2 , la séparation et le traitement de H_2S avant injection est trop coûteuse, c'est pourquoi le mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{S}$ est injecté.

A l'heure actuelle, la plupart des études sur le stockage de gaz acides se sont intéressées aux interactions entre les gaz, l'eau et la composition de la matrice minérale du réservoir. Les études sur l'interaction entre les gaz acides et les hydrocarbures se limitent au CO_2 et pourtant l'effet de H_2S reste méconnu.

1.4. Etude de la réactivité du pétrole dans milieu géologique

Pour pouvoir comprendre et prévoir l'évolution de la matière organique en milieu géologique, la géochimie organique a besoin d'établir les voies de dégradation thermique des kérogènes et des pétroles. Ceci est possible grâce à la construction de modèles cinétiques qui rajoutent une dimension temporelle aux altérations subies par les composés organiques. L'équation d'Arrhenius permet de corréler, à une température donnée, la vitesse de formation/consommation d'une espèce avec l'énergie d'activation de la réaction.



Equation 1-1. Equation génétique de formation de C et D par consommation des réactifs A et B.

$$r = k(T) * [A]^n * [B]^m \quad \text{Eq. 1-2.}$$

Equation 1-2. Vitesse de réaction générique (r) : k Constante de vitesse, $[A]$ concentration du réactif A, $[B]$ concentration du réactif B, m et n ordre des de réaction par rapport aux réactifs A et B respectivement.

$$k(T) = A * e^{-E_a/R*T} \quad \text{Eq. 1-3.}$$

Equation 1-3. Equation D'Arrhenius : k Constante de vitesse, A facteur pré-exponentiel, E_a énergie d'activation, R constante des gaz parfaits, T température.

Lors de l'enfouissement de la matière organique dans les bassins sédimentaires, celle-ci subit une augmentation de pression et de température. Le gradient de température géothermique issu de l'enfouissement (entre 25 °C/km à 30 °C/km en moyenne) pilote les mécanismes de craquage des molécules organiques pendant les étapes de maturation. (Cf. 1.2.1)

La cinétique chimique est utilisée depuis les années 50 pour l'estimation des effets du temps et de la température sur l'évolution thermique des kérogènes (Karweil, 1955; Kisch, 1969).

Depuis, deux approches de construction de modèles cinétiques ont été considérées pour simuler l'évolution thermique de la matière organique et de la formation du pétrole : la construction de modèles empiriques et la construction de modèles mécanistiques détaillés.

1.4.1. Maturation Artificielle

La maturation de la matière organique conduisant à la formation des pétroles en milieu géologique et à leur évolution est un processus très lent qui ne peut pas être reproduit en laboratoire, sous peine d'attendre quelques millions d'années pour avoir les résultats. Il est donc nécessaire d'accélérer les processus chimiques qui interviennent dans le craquage des matières organiques, autrement dit, d'augmenter la vitesse de réaction. La maturation artificielle permet de raccourcir les temps de réaction de la matière organique en milieu naturel par augmentation de la température en gardant un environnement anoxique (sans dioxygène) et une pression proche du milieu géologique. Grâce à l'analyse des produits obtenus par les différentes techniques de pyrolyse utilisées pour la maturation artificielle des pétroles (pyrolyse semi-ouverte, fermée, confinée) il est possible de construire des modèles cinétiques permettant de simuler l'évolution thermique des hydrocarbures et sous certaines conditions et de les extrapoler aux conditions géologiques.

1.4.2. Modèles empiriques

La grande complexité compositionnelle de la matière organique et des pétroles a conduit à la construction de modèles empiriques qui sont basés sur le regroupement des composés par pseudo-composés. Les produits de pyrolyse sont regroupés selon leur taille, leur fonction chimique, leur solubilité ou leur importance commerciale. Les paramètres cinétiques permettant la construction du modèle sont calculés en fonction de chaque pseudo-composé indépendamment de la réactivité des molécules qui font partie du pseudo-composé. (Braun et Burnham, 1990; Kuo et Eric Michael, 1994; Pepper et Corvi, 1995; Quigley et Mackenzie, 1988; Schenk et al., 1997; Tissot et Welte, 1984; Ungerer, 1990; Van Krevelen, 1993).

Les simulations cinétiques empiriques sont capables de reproduire correctement les craquages d'hydrocarbures aux conditions expérimentales mais leurs extrapolations aux conditions géologiques (donc hors du domaine expérimental) peuvent avoir des biais importants, comme par exemple la non prédiction d'hydrocarbures liquides dans certains réservoirs où leur présence a été vérifiée. Ainsi, le choix des paramètres cinétiques manque de sens physique (Dominé, 1989a; Dominé et al., 2002, 1990b). Parmi les limites de ce type de modèles, on trouve qu'ils ne tiennent pas compte de l'évolution des énergies d'activation des réactions avec la température. De plus, l'ordre cinétique pour la loi de vitesse des réactions empiriques n'est pas toujours en accord avec les ordres trouvés pour la pyrolyse des hydrocarbures purs. Ceux-ci peuvent varier de $\frac{1}{2}$ à 3 selon le composé, la pression et la température. De plus, le mélange de

molécules de différente réactivité chimique dans le même pseudo-composé entraîne une sous-estimation des effets d'accélération et d'inhibition au cours de la pyrolyse (Bounaceur, 2001).

Ainsi, l'extrapolation en température depuis les conditions temps-température de laboratoire vers les conditions géologiques à partir des modèles empiriques est problématique. D'un point de vue théorique, les paramètres cinétiques établis pour la construction de ce type de modèles ne peuvent pas être utilisés en dehors du domaine expérimental dans lequel il a été établi.

1.4.3. Modèles détaillés

Les limites d'extrapolation des modèles cinétiques empiriques ont conduit à la construction de modèles de réaction détaillés. Cette approche exige le traçage des chemins réactionnels suivis par les réactifs de toutes les espèces (molécules et radicaux) impliquées dans la pyrolyse. Ceci n'est pas possible avec un pétrole naturel constitué de milliers de composés différents. Ainsi, des composés purs, représentatifs des familles d'hydrocarbures présents dans les pétroles, sont utilisés pour établir la réactivité de leurs homologues. Ces composés représentatifs sont aussi appelés composés modèles.

D'autre part, il est reconnu qu'en phase gazeuse les processus de craquage thermique des hydrocarbures sont pilotés par la formation des radicaux libres et non par des réactions de type moléculaire (Rice, 1931). Ce point a amené à la construction de mécanismes radicalaires de réactions détaillées basés sur des processus élémentaires dont les constantes cinétiques sont fondamentales (Allara et Shaw, 1980).

Les processus élémentaires ainsi que leurs paramètres cinétiques initialement développés pour les systèmes de combustion (Benson, 1976), sont applicables aux systèmes de maturation d'hydrocarbures (Poutsma, 2000; Savage, 2000) dans lesquels les hydrocarbures sont aussi présents en phase liquide. Les modèles cinétiques détaillés sont construits en utilisant les paramètres cinétiques théoriques issus des bases de données de combustion. De nombreux travaux ont validé l'utilisation de ces paramètres dans le cadre de la pyrolyse des hydrocarbures (Bounaceur et al., 2013; Burklé-Vitzthum et al., 2013, 2005, 2004, 2003, Dominé, 1991, 1989a, Dominé et al., 2002, 1990a; Lannuzel et al., 2010a; Nguyen et al., 2015; Razafinarivo et al., 2016).

Les modèles radicalaire détaillés de pyrolyse d'un composé pur peuvent être constitués par des milliers de processus élémentaires et par conséquent le calcul numérique d'une condition expérimentale nécessite des logiciels spécialisés tels que CHEMKIN (Kee et al., 1989). Le couplage des modèles compositionnels des

pétroles avec les logiciels utilisés habituellement dans l'industrie pétrolière est possible au travers de la réduction des mécanismes de réactions détaillés. Certaines méthodes de réduction des mécanismes radicalaires sont proposées par Bounaceur (2001) et Dominé et al. (2002).

La pyrolyse des hydrocarbures purs et en mélange dans différentes conditions de pression et de température est un sujet qui a été amplement étudié. Certaines de ces études incluent la construction de modèles cinétiques de craquage d'hydrocarbures dont le détail varie selon les objectifs des auteurs. Ci-dessous sont présentées quelques études mettant l'accent sur les études à moyennes et hautes pressions ($P > 10$ bar) et basse température ($T < 450^{\circ}\text{C}$) qui se rapprochent des conditions de maturation des pétroles en milieu géologique.

1.4.3.1. Pyrolyse d'alcane et de iso-alcane

La stabilité thermique des alcanes n- et iso – a été largement étudiée dans différentes conditions de pression et de température. Ces études ont aussi fait l'objet de travaux de synthèse (Tissot et Welte, 1984; Safarik et Strausz, 1996). La première approche qui implique un mécanisme radicalaire est celle de Rice (Rice, 1931) qui propose des mécanismes de décomposition par réactions en chaîne entre les alcanes linéaires et ramifiés composés de 2 à 5 carbones, à des températures comprises entre 550°C et 650°C . Parmi les nombreux travaux dans le domaine, certains d'entre eux s'intéressent à l'effet de la pression sur la stabilité des alcanes. La pyrolyse du butane, par exemple, a été étudiée à des températures entre 522°C et 552°C et des pressions entre 103 bar et 172 bar (Hepp et Frey, 1953). Ceci a permis de tester et d'extrapoler un mécanisme radicalaire détaillé de 209 espèces chimiques et 945 réactions pour des températures de 200°C à 600°C et des pressions dans la gamme de 1 bar à 987 bar (Mallison et al., 1992).

Parmi les études sur les alcanes de taille intermédiaire, la stabilité thermique de l'hexane a été l'objet d'études expérimentales à l'état supercritique (entre 210 bar et 15600 bar et entre 290°C et 365°C) accompagnée de la construction d'un modèle cinétique radicalaire détaillé de 156 réactions. Ce modèle a été extrapolé en conditions de maturation géologique après la réduction du mécanisme (Dominé, 1989a; Dominé et al., 1990b; Dominé et Enguehard, 1992). Le 2,4- diméthylpentane a aussi été étudié dans les mêmes conditions de pyrolyse que le n-hexane (Dominé, 1991).

D'autre part, la pyrolyse du n-octane à haute pression, entre 10 bar et 700 bar, et à des températures entre 330°C et 450°C a permis la validation d'un mécanisme radicalaire réduit composé de 91 réactions dans lequel interviennent 48 espèces moléculaires et radicalaires (Lannuzel, 2007; Lannuzel et al., 2010b).

Parmi les alcanes de haute masse molaire, le n-hexadécane a été l'objet de nombreuses études expérimentales de stabilité thermique. (Fabuss et al., 1962; Ford, 1986; Khorasheh et Gray, 1994; Voge et Good, 1949; Watanabe et al., 2000) à des températures allant de 330°C à 649°C et des pressions entre 14 bar et 70 bar. De la même manière que précédemment, un modèle radicalaire a été écrit, réduit et validé entre 300°C et 330°C, à 700 bar, pour des durées de 2 jours à 3 mois, et ensuite extrapolé dans les conditions de maturation géologique (Burklé-Vitzthum, 2001).

En règle générale, les études de pyrolyse sur la série homologue des alcanes montrent que la stabilité thermique de ces composés diminue avec l'augmentation de la taille de la molécule (Figure 1- 16). D'autre part, l'effet de la pression sur le craquage varie avec la température. A basse température, les pressions élevées accélèrent les craquages des alcanes tandis qu'à haute température l'effet des pressions élevées est l'inhibition du craquage (Dominé, 1989a; Fabuss et al., 1962; Ford, 1986; Khorasheh et Gray, 1994; Song et al., 1994; Voge et Good, 1949).

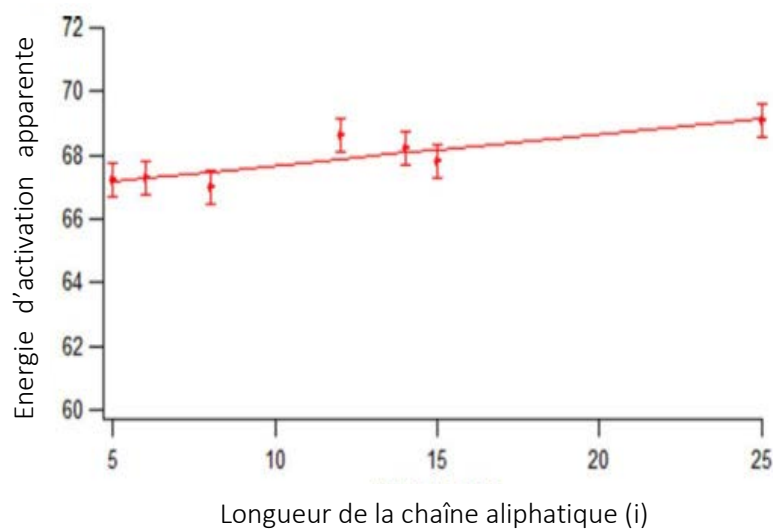


Figure 1- 16. Energie d'activation apparente (kcal/mol) à 400°C des alcanes de longueur de chaîne i . (Burklé-Vitzthum et al., 2017)

Les nombreuses études de stabilité thermique ont permis la construction d'un modèle de réaction radicalaire du craquage de 78 alcanes de C_1 à C_{32} à haute pression comportant 13 206 réactions (Burklé-Vitzthum et al., 2013) pour simuler le craquage thermique des huiles naturelles.

1.4.3.2. Pyrolyse de naphthènes

La stabilité des composés naphthéniques à 450°C et 20 bar, par comparaison avec le cyclohexane, du méthylcyclohexane et de l'éthylcyclohexane (Lai et Song, 1996) diminue lorsque la longueur de la chaîne latérale augmente. Peu de travaux sur la pyrolyse de composés naphthéniques ont fait l'objet de la construction de mécanismes radicalaires. D'autre part, à basse pression, le craquage du méthylcyclohexane est décrit par un mécanisme radicalaire de 1 216 réactions et 87 réactions moléculaires entre 239 espèces chimiques (Bounaceur et al., 2013). A haute pression (100 bar), la pyrolyse du butylcyclohexane entre 300°C et 425°C conduit à la construction d'un mécanisme radicalaire de 833 réactions (Darwin A Rakotoalimanana et al., 2016; Darwin A. Rakotoalimanana et al., 2016). La 1-n-butyl-décane a été pyrolysée dans les mêmes conditions que le butylcyclohexane et a montré une réactivité similaire (Rakotoalimanana et al., 2017b). L'ouverture par voie radicalaire du cycle dans le butylcyclohexane a été étudiée par des calculs de type *ab-initio* (Akbar Ali et al., 2014).

1.4.3.3. Pyrolyse de composés aromatiques

De la même manière que pour les alcanes, de nombreuses études de pyrolyse de composés aromatiques ont été menées, la plupart à basse pression et à températures élevées (Chen et Froment, 1991a; Esteban et al., 1963; Leigh et al., 2004; Peng et al., 1992; Rebick, 1980; Robaugh et Stein, 1981). Certaines ont conduit à la construction de modèles cinétiques de décomposition (Chen et Froment, 1991a, 1991b)

A haute pression et basses et moyennes températures, la pyrolyse des composés alkylaromatiques a été amplement étudiée : toluène (Lannuzel et al., 2010b, 2010a), éthylbenzène (Domke et al., 2001; Freund et Olmstead, 1989; Yu et Eser, 1998a, 1993), propylbenzène (Yu et Eser, 1993), triméthyltoluène (Fusetti et al., 2010), n-butylbenzène (Dominé, 1989b; Freund et Olmstead, 1989; Yu et Eser, 1998a), 1-méthylpropylbenzène (Yu et Eser, 1993), pentylbenzène (Yu et Eser, 1993), hexylbenzène (Carr et al., 2015), décylbenzène (Burklé-Vitzthum et al., 2004; Savage et Korotney, 1990), dodécylbenzène (Behar et al., 2002; Smith et Savage, 1991), pentadécylbenzène (Savage et Klein, 1987). La plupart de ces travaux ont permis la construction de modèles cinétiques radicalaires plus ou moins détaillés. Pour la pyrolyse du toluène entre 350°C et 400°C à 700 bar, pendant des durées allant de 1h à 24 jours, un mécanisme radicalaire de 30 réactions avec 21 espèces chimiques a été construit (Lannuzel, 2007; Lannuzel et al., 2010a). D'autre part, pour les alkylaromatiques à chaîne longue, comme le décylbenzène, un mécanisme comportant 947 réactions et 122 espèces chimiques a été nécessaire (Burklé-Vitzthum et al., 2003). La longueur de la chaîne

aliphatique est un indicateur important de la réactivité de cette famille de composés. Les composés alkyl-aromatiques à chaîne longue sont plus réactifs que ceux à chaîne courte. La formation de composés naphténiques et biaromatiques est observée pour les études de pyrolyse des composés aromatiques dont la chaîne aliphatique a plus de 3 atomes de carbone (*e.g.* butylbenzène, décylbenzène, pentadécylbenzène). Les produits majeurs du craquage des alkylbenzènes dont la chaîne latérale a plus de 2 carbones, sont le styrène et le toluène ainsi que des alcènes (1-) et des alcanes dont la taille est de 1 ou 2 atomes inférieure à celle de la chaîne aliphatique du composé initial.

D'autre part, d'autres types de composés aromatiques, tels que les naphténoaromatiques (hydroaromatiques), et les polyaromatiques de 2 et 3 cycles, ont été pyrolysés à haute pression et basse température. Un mécanisme radicalaire de pyrolyse de la tétraline comportant 132 réactions (Bounaceur et al., 2000) a été construit et validé grâce aux données expérimentales de pyrolyse entre 300°C et 550°C à des pressions allant jusqu'à 140 bar (Grigorieva et al., 1994; Khorasheh et Gray, 1993a; Yu et Eser, 1998b). D'autre part, 11 réactions ont été proposées pour le craquage du 2-éthyltétraline entre 375°C et 450°C (Savage et al., 1988). Parmi les produits biaromatiques, la pyrolyse à 100 bar, entre 400°C et 443°C, du 1-méthyl-naphtalène (Bounaceur et al., 2017; Leininger et al., 2006) est décrite par un modèle de craquage de 95 réactions et 49 espèces chimiques. Concernant les composés de plus grande taille, le 9-méthylphénanthrène (Behar et al., 1999; Lorant et al., 2000), et le dodécylpyrène (Savage et al., 1989) ont été étudiés.

La pyrolyse de la tétraline et de la 2-méthyltétraline est, comme pour les alkyl benzènes mono-aromatiques, marquée par le craquage de la chaîne aliphatique, ainsi que par la déshydrogénation et l'aromatisation du cycle saturé. Dans une moindre mesure, une partie des composés naphténoaromatiques subissent l'ouverture du cycle saturé (Bounaceur et al., 2000). D'autre part, au vu de la faible réactivité des cycles aromatiques, les produits majeurs de pyrolyse de composés comme le 1-méthyl-naphtalène sont des composés tétra-aromatiques. Pour le 9-méthylphénanthrène, ces produits sont des isomères de position du réactif suivis par des composés polyaromatiques lourds (plus de 8 cycles) (Behar et al., 1999).

1.4.3.4. Mélanges d'hydrocarbures

Les interactions, pendant la co-pyrolyse des deux composés appartenant à des familles chimiques différentes, peuvent changer la sensibilité au craquage thermique d'un ou de tous les composés. Ainsi les effets de mélange sur le craquage des alcanes ont été les plus étudiés.

Dans le contexte de pyrolyse à haute pression et basse température, on retrouve les mélanges entre des alcanes et des composés aromatiques, tels que le binaire toluène - n-octane (Lannuzel, 2007; Lannuzel et al., 2010b) dont les données expérimentales ont été acquises entre 0.001 bar et 700 bar dans la gamme de températures de 350°C à 600°C. Ces études ont permis la construction d'un mécanisme de 172 réactions et 110 espèces chimiques. D'autre part, des mélanges d'hexadécane avec du benzène, toluène et éthylbenzène ont été pyrolysés entre 350°C et 398°C à 139 bar (Khorasheh et Gray, 1993b) (Korashed 1993). L'effet des composés alkyl-aromatiques longs sur le craquage des alcanes a été étudié à 330°C et 700 bar avec un mélange de n-hexadécane et de 1-décylbenzène (Burklé-Vitzthum et al., 2004). Cela a conduit à un mécanisme radicalaire de 961 réactions et 131 espèces chimiques.

Pour donner une approche quantitative à l'effet d'un composé dans le mélange sur l'autre, le facteur d'inhibition a été proposé. Il permet d'estimer l'accélération ou le ralentissement du craquage d'un des composés étudiés en mélange par rapport au craquage du composé pur selon l'équation suivante (Eq 1- 4) :

$$\text{Facteur de inhibition (FI)} = \frac{\text{Conversion du réactif sans additif}}{\text{Conversion du réactif avec l'additif}} \quad \text{Eq. 1- 4.}$$

Les composés alkyl-aromatiques ainsi que les composés hydro-aromatiques ont des effets inhibiteurs sur le craquage des alcanes dans les conditions expérimentales de pyrolyse. Le facteur d'inhibition du toluène sur l'octane diminue avec l'augmentation de la pression et l'avancement de la réaction (Lannuzel et al., 2010a). En outre, le décylbenzène agit comme un inhibiteur du craquage de l'hexadécane dans les conditions expérimentales et ceci augmente fortement lors de l'extrapolation du modèle cinétique aux basses températures (jusqu'à 200°C) (Burklé-Vitzthum et al., 2004). Par ailleurs, la tétraline a un effet inhibiteur plus important sur le craquage de l'hexadécane que sur celui du décylbenzène dans les conditions expérimentales. Cependant, le facteur d'inhibition diminue quand la température diminue (Burklé-Vitzthum et al., 2005)

1.4.3.5. Hydrocarbures avec H₂S et soufre

Les premières études d'interaction entre les hydrocarbures et H₂S décrivent un effet catalytique ou accélérateur de l'H₂S sur le craquage des hydrocarbures (Rebick, 1981, 1980). Dans cette étude, il a été montré que la pyrolyse du n-hexadécane et du butylbenzène sont catalysés par H₂S à basse pression (0,34

bar) et température moyenne (502°C). Certaines études portent sur la réactivité de H_2S avec les hydrocarbures légers, du méthane au butane (Kelts, 1986), ainsi qu'avec du CO_2 .

D'autre part, la réactivité entre le soufre élémentaire et les alcanes a été étudiée par pyrolyse du binaire soufre – n-heptane à pression atmosphérique entre 700°C et 820°C (Bajus et Veselý, 1980), ainsi qu'avec le binaire soufre – n-octane entre 200°C et 250°C pendant 65 h (Schmid et al., 1987). Les distributions des produits dans ces études ont été comparées avec la distribution de la composition d'un charbon et d'une huile naturelle respectivement.

Les études sur la réactivité entre les composés soufrés et les hydrocarbures avec une approche cinétique sont rares. Cependant, on retrouve des études de pyrolyse des alcanes (n-octane) en présence de H_2S ou de certains thiols tels que le n-octanethiol et le n-propanethiol. Ces mélanges ont été pyrolysés à des températures entre 310°C et 350°C à 700 bar, sur des durées comprises entre 3 et 13 jours (Nguyen, 2012; Nguyen et al., 2015a, 2013). Les résultats de Nguyen et al. (2015, 2013) ont permis la construction des modèles cinétiques de pyrolyse détaillés de 3883 réactions pour la conversion de n-octane en présence de H_2S . Les auteurs ont aussi proposé des voies de formation et consommation des principaux composés soufrés dans les bruts aliphatiques en présence de H_2S .

1.4.3.6. Hydrogène sulfuré (H_2S)

La cinétique de pyrolyse de H_2S a été étudiée à haute température et à des pressions proches de la pression atmosphérique, principalement dans des réacteurs tubulaires et à onde de choc (Bowman et Dodge, 1977). Kaloidas et Papayannakos (1989, 1987) proposent un mécanisme de décomposition radicalaire de H_2S composé de 4 réactions lors de la pyrolyse de celui-ci dans un réacteur tubulaire pour des températures entre 600°C et 860°C et avec des pressions variant entre 1,3 bar et 3 bar. Le craquage de H_2S à des températures plus élevées, entre 600 °C et 1200°C a aussi été étudié (Tesner et al., 1990). Pour des températures encore plus élevées, entre 1614°C et 2618°C, la décomposition de H_2S en H_2 et S à faibles concentrations, entre 5 ppm et 100 ppm obtenues par dilution dans l'argon, a été étudiée à l'aide d'un tube à onde de choc (Woiki et Roth, 1994). Pour des températures entre 2467°C et 3297°C et des concentrations plus élevées entre 200 ppm et 2000 ppm, le mécanisme proposé par Woiki et al. comprend 6 réactions (Shiina et al., 1996). La pyrolyse de H_2S dilué dans l'argon à des concentrations entre 2×10^5 ppm (20%) et 1×10^6 (100%), et à des températures entre 745°C et 795°C, conduit à la construction de 2 mécanismes radicalaires de 4 réactions, dont un propose le sulfane (H_2S_2) comme intermédiaire (Adesina, 1995).

D'autres études ont ajouté des données expérimentales pour la validation et l'amélioration des mécanismes proposés (Faraji et al., 1998; Hawboldt et al., 2000; Karan et al., 1999).

Un mécanisme radicalaire détaillé du craquage de H_2S , comprenant 22 réactions, a été construit et validé grâce aux données de pyrolyse dans un réacteur parfaitement agité, à des températures entre 800°C et 1100°C et des temps de passage de 0,4 s à 1,6 s (Binoist et al., 2003). Sur la base de ces résultats expérimentaux, un mécanisme radicalaire amélioré comportant 20 réactions a été proposé (Manenti et al., 2014). Récemment, un mécanisme de 56 réactions a été publié et validé avec les données des travaux précédents (Cong et al., 2016).

1.4.3.7. Composés soufrés

Certaines études de stabilité thermique des composés soufrés, ainsi que des études de pyrolyse d'hydrocarbures avec du soufre natif ou des composés soufrés, ont été menées pour trouver l'origine des produits soufrés dans les pétroles naturels. La plupart des études ont été réalisées avec une approche qualitative, pour déterminer les voies de décomposition et formation des produits :

- Pyrolyse en lit fluidisé de benzénethiol entre 700°C et 800°C (Johnson, 1987),
- Pyrolyse aqueuse dans l'eau acide et supercritique (entre 250°C et 460°C, durées entre 2h et 28 jours) de certains sulfures, disulfures thialanes et thiophènes ayant comme produit principal H_2S (Katritzky et al., 2000, 1992, 1991, 1990; Siskin et Katritzky, 2001),
- Pyrolyse aqueuse de n-alkyl mercaptans, thiophène, alkyl-thiophènes et benzothiophènes et dibenzothiophènes à des températures comprises entre 200°C et 300°C, pendant 64h (Song et al., 2005; Song et Wang, 2012),
- Effet de la longueur de chaîne aliphatique sur la pyrolyse des alkylthiols ayant entre 4 et 8 carbones, à des températures entre 200°C et 400°C, pendant 4 heures (Yang et al., 2006).

D'autre part, il y a quelques études de pyrolyse de composés organo-soufrés qui ont conduit à la construction de modèles cinétiques de réaction. C'est le cas d'une étude de stabilité du dibenzothiophène par pyrolyse confinée à 100 bar, pour des températures entre 375°C et 500°C, et des durées entre 1 h et 2 mois (Dartiguelongue et al., 2006) qui a conduit à la construction d'un mécanisme radicalaire de 17 réactions.

1.5. Objectifs de recherche.

Dans un contexte économique et environnemental complexe, la production d'énergie dérivée des ressources fossiles garde un rôle très important pour les années à venir. Ainsi, les conditions d'exploitations modernes doivent prendre en compte les enjeux environnementaux. Pour cela, une connaissance approfondie de la qualité des ressources fossiles disponibles est nécessaire afin d'établir les protocoles d'exploitation et de traitement en accord avec les nouvelles contraintes. La maîtrise des gaz acides est ainsi un enjeu important pour l'exploitation des ressources hydrocarbonées. De ce fait, la chimie opérant dans les réservoirs pétroliers, dont la teneur en soufre est élevée, doit être comprise dans le cadre de l'exploration et maîtrisée dans le cadre de l'exploitation.

La présence de H_2S dans les gaz acides, dissous dans les pétroles, ainsi que sa formation lors de l'application des procédés thermiques de récupération assistée d'hydrocarbures, font que ce gaz est récurrent aux problématiques traitées. Il est donc nécessaire de comprendre son origine et son rôle aux conditions géologiques de haute pression ($P > 100$ bar) et températures (entre $100^\circ C$ et $300^\circ C$). La plupart des approches de la littérature se focalisent sur la maturation thermique des kérogènes soufrés et surtout sur la réduction thermochimique de sulfates (TSR) pour répondre à la question de l'origine de H_2S , mais ne tiennent pas compte de la complexité chimique des interactions entre H_2S et les hydrocarbures. A priori, seules les études antérieurement effectuées au laboratoire par Nguyen et al. (2015b, 2013) ont exploré en détail les mécanismes d'interaction des alcanes avec H_2S et des mercaptans à haute pression (700bar). Les auteurs ont fait des expériences de pyrolyse du n-octane avec H_2S , ainsi que de certains thiols (1-hexanethiol et 1-octanethiol). Leurs travaux mettent en évidence les effets inhibiteurs de H_2S sur le craquage du n-octane dont l'intensité change en fonction des conditions de température. Ces variations sont décrites dans le cadre des températures expérimentales ou de récupération assistée ($T > 200^\circ C$) et par le biais d'un modèle cinétique évalué aux conditions géologiques ($T < 200^\circ C$). Des travaux exploratoires sur les interactions entre H_2S et des composés alkyl-aromatiques avaient aussi été abordés, mais nécessitaient une étude détaillée (Nguyen, 2012).

Ainsi les travaux de ma thèse portent sur l'étude expérimentale des interactions entre H_2S et les hydrocarbures aromatiques. En effet, ces derniers forment une famille de composés importante dans les pétroles et leurs structures ont des implications majeures sur leurs réactivités et leurs actions cinétiques dans les mélanges d'hydrocarbures (Burklé et al. 2003, 2004 ; Lannuzel et al. 2010a, 2010b)

Le n-butylbenzène a été choisi comme composé modèle des hydrocarbures aromatiques dans le pétrole car la taille de sa chaîne aliphatique est suffisante pour autoriser l'étude d'une variété de mécanismes réactionnels représentative des alkyl-aromatiques, tout en limitant la production d'isomères.

Pour ces travaux, la pyrolyse confinée en capsules d'or a été choisie comme méthode expérimentale afin d'éviter tout effet catalytique ou inhibiteur externe, notamment vis-à-vis de H_2S qui réagirait avec les alliages métalliques des réacteurs haute pression classiques. Par ailleurs cette méthodologie expérimentale a été spécifiquement développée pour répondre aux besoins de l'étude de la réactivité des matières organiques fossiles en conditions géologiques (Landais and Monthieux, 1988; Monthieux et al., 1985; Monthieux and Landais, 1989a). Le descriptif détaillé des conditions expérimentales est ainsi développé dans le chapitre 2.

Les résultats des campagnes de pyrolyse de l'hydrocarbure pur sont présentés en détail dans le chapitre 3. Ils ont fait l'objet d'une publication qui intègre la nature des produits de réactions ainsi que le bilan de masse de pyrolyse du n-butylbenzène. Ces résultats expérimentaux ont contribué à une interprétation basée sur la construction et la validation de modèles cinétiques radicalaires. En effet, les travaux antérieurs (Bounaceur et al., 2017, 2016, 2013, Burklé-Vitzthum et al., 2013, 2011, 2005, 2003; Dahm et al., 2004; Dominé et al., 1990b, 2002, Lannuzel et al., 2010a, 2010b, Nguyen et al., 2015a, 2013; Rakotoalimanana et al., 2017b; Darwin A. Rakotoalimanana et al., 2016; Yu and Eser, 1998c, 1998b) démontrent la pertinence du choix d'un formalisme de chimie radicalaire pour décrire la décomposition thermique et la réactivité des hydrocarbures en conditions de pyrolyse. Ce formalisme permet de proposer une description cohérente des relations entre réactifs et produits sous la forme de réseaux réactionnels combinant des réactions élémentaires universelles. Les propriétés de ces derniers peuvent être étudiées et conduisent à interpréter les résultats expérimentaux en termes de mécanismes explicites et d'analyser leurs interactions complexes.

Le chapitre 4 présente les travaux de pyrolyse du système binaire n-butylbenzène - H_2S , avec l'identification des produits de réaction et le bilan de masse associé. Ces résultats décrivent l'effet cinétique de H_2S sur la pyrolyse du n-butylbenzène, notamment par comparaison avec la pyrolyse de l'alkyl-aromatique pur. Ce travail permet de discuter l'action cinétique de H_2S sur la pyrolyse des alkyl-aromatiques aux conditions expérimentales de haute pression.

Enfin, une comparaison avec le comportement système n-octane – H_2S (Nguyen et al. 2013, 2015) permet d'aborder l'action différentielle de H_2S sur la pyrolyse des alkyl-aromatiques et des n-alcanes. Ceci conduit à une discussion sur les mécanismes de sulfuration des hydrocarbures et sur le rôle de H_2S dans le craquage des mélanges d'hydrocarbures alkyl-aromatiques et alcanes dans les pétroles.

CHAPITRE 2 :

Méthodes

expérimentales

et analytiques

CHAPITRE 2 : Méthodes expérimentales et analytiques

L'obtention des données expérimentales nécessaires pour la construction de modèles cinétiques de maturation et d'évolution thermique des hydrocarbures est basée sur les techniques classiques de pyrolyse développées pour la géochimie organique, ainsi que sur des techniques analytiques de quantification et d'identification de composés organiques.

Les techniques décrites dans ce chapitre sont le fruit de plus de 30 ans de recherche sur la maturation artificielle d'hydrocarbures au sein de la plateforme de géochimie organique au laboratoire GeoRessources.

2.1. Maturation artificielle d'hydrocarbures

Les hydrocarbures obtenus lors de l'enfouissement et de la maturation de la matière organique fossile en milieu géologique pendant quelques millions d'années, peuvent être reproduits en quelques jours par pyrolyse au laboratoire. Le temps de maturation des hydrocarbures est raccourci par l'accélération du craquage des molécules grâce à l'augmentation de la température de pyrolyse (Landais and Monthioux, 1988).

Plusieurs techniques de pyrolyse ont été développées pour simuler la maturation des hydrocarbures au laboratoire. De manière générale, les techniques de pyrolyse sont classées en trois groupes : pyrolyse en milieu semi-ouvert, pyrolyse en milieu fermé et pyrolyse confinée (Mansuy and Landais, 1995). Ces trois techniques sont les plus répandues en géochimie ; cependant chaque technique a des applications bien précises et présentent des limites expérimentales.

2.1.1. Techniques de pyrolyse : pyrolyse en milieu semi-ouvert, pyrolyse en milieu fermé, pyrolyse en milieu confiné.

La pyrolyse en milieu semi-ouvert est réalisée sous un courant de gaz inerte (Ar, He, N₂) ou réactif (H₂, CO₂), qui entraîne les produits gazeux tout au long de la pyrolyse. La nature des gaz produits et la quantité produite à partir d'un échantillon, telle qu'une roche mère, sont utilisées pour estimer le potentiel de

production d'un réservoir. Le principe de la pyrolyse en milieu semi-ouvert est employé par divers systèmes analytiques tels que la pyrolyse flash et la pyrolyse Rock-Eval (Lannuzel, 2007; Mansuy and Landais, 1995).

D'autre part, la pyrolyse en milieu fermé, contrairement à la pyrolyse en milieu semi-ouvert, conduit à l'accumulation des produits de réaction afin de reproduire la maturation des roches mères avant les étapes de migration des produits vers le piège dans le réservoir. Cette technique montre des taux de conversion des réactifs initiaux moins élevés que ceux obtenus par pyrolyse en milieu semi-ouvert. La pyrolyse en tubes en verre et la pyrolyse en autoclave (Mansuy and Landais, 1995) sont les configurations les plus répandues de cette technique expérimentale.

La pyrolyse en tubes en verre présente certains désavantages pour reproduire la maturation observée en milieu naturel. Les quantités de CO_2 et de H_2 dans la phase gazeuse obtenues avec cette technique sont plus élevées que celles observées en milieu géologique. Toutefois, cette technique limite la formation d'alcènes, non observés en milieu naturel, au regard de la pyrolyse en milieu ouvert. En outre, la distribution des produits de la pyrolyse en autoclave présente un meilleur accord avec la maturation naturelle par rapport à la pyrolyse en tubes en verre. Cependant la production d'alcènes reste élevée.

La pyrolyse sous pression d'eau (Hydrous pyrolysis) est une variante de la pyrolyse en milieu fermé qui participe à la compréhension de la maturation des roches mères et des hydrocarbures en présence d'eau. Cette technique permet d'obtenir la plupart des composés trouvés dans les bruts issus d'une maturation naturelle, mais avec un taux de conversion plus important. Du fait de la présence d'eau pendant la maturation d'une roche mère, les hydrocarbures liquides produits sont expulsés et migrent à travers l'eau, tandis que les produits bitumineux restent piégés dans la roche mère.

De la même manière que la pyrolyse en milieu fermé, la pyrolyse confinée permet de simuler les interactions entre les réactifs initiaux et les produits de réaction. Néanmoins, celle-ci se différencie par l'utilisation d'un réacteur étanche et malléable, assurant un contrôle efficace de la pression et de la température pendant la pyrolyse. Dans ces conditions, les effets accélérateurs ou inhibiteurs des espèces en mélange sur les voies de craquage des hydrocarbures sont plus facilement identifiables qu'en milieu ouvert. Des études comparatives de maturation artificielle de charbons du delta de Mahakam par différentes techniques de pyrolyse, ont montré que la pyrolyse confinée reproduit de manière satisfaisante leur évolution thermique, aussi bien qualitativement que quantitativement (Monthieux et al., 1986, 1985). Ces particularités font que cette technique est la plus adaptée pour les études cinétiques de maturation des roches mères et du craquage secondaire des hydrocarbures, après leur migration vers le réservoir. Les travaux réalisés avec cette technique ont conduit à des résultats satisfaisants.

2.1.2. Pyrolyse confinée sous haute pression et à haute température

En accord avec les résultats permettant de reproduire la maturation thermique de la matière organique au laboratoire, la pyrolyse en milieu confiné est choisie comme technique pour l'acquisition des données nécessaires pour ces travaux de recherche.

Le choix de cette technique, par rapport aux autres techniques de maturation artificielle ici mentionnées, est supporté par les travaux comparatifs des techniques de pyrolyse sur les charbons du delta de Mahakam (Landais et al., 1989; Landais and Monthioux, 1988; Monthioux et al., 1986, 1985, Monthioux and Landais, 1989b, 1989a) (Figure 2- 1). En effet, la pyrolyse confinée décrit mieux la maturation naturelle des charbons par rapport aux techniques de pyrolyse en milieu ouvert et la pyrolyse en milieu fermé, en particulier les évolutions des rapports atomiques H/C et O/C.

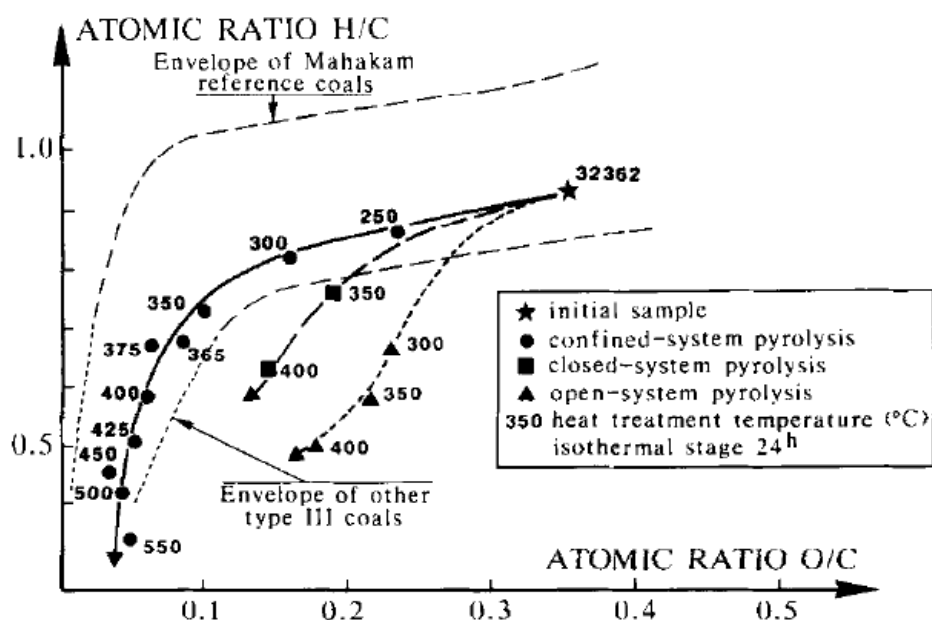


Figure 2- 1. Comparaison des séries de maturation artificielle avec la maturation naturelle des charbons type III du delta du Mahakam. (Landais, Michels et Poty 1989)

Le choix des techniques et des matériaux utilisés pour la préparation et la pyrolyse des échantillons a pour but de limiter leurs possibles effets accélérateurs ou inhibiteurs sur le système réactionnel. De tels effets pourraient modifier significativement les résultats expérimentaux et les rendre inexploitable pour la construction d'un modèle cinétique.

Dans un premier temps, il est nécessaire de limiter les traces de dioxygène présent pendant la préparation des échantillons. L'influence du dioxygène a été traitée pour l'étude de la pyrolyse du n-décylbenzène (Burklé-Vitzthum, 2001).

De la même manière, de possibles effets catalytiques ou inhibiteurs sur la pyrolyse dus au matériau et à la géométrie du réacteur doivent être soigneusement considérés. En raison de sa bonne malléabilité et de sa faible réactivité, l'or est le matériau des capsules utilisées comme réacteurs pour ces études (Zezin et al., 2007). La haute conductivité thermique ($310 \text{ W/m}^2\cdot\text{s}$ à $298,15\text{K}$) et la haute malléabilité prédite par une basse température de Debye (170K) assurent un bon transfert de la pression et de la température vers l'échantillon à l'intérieur des capsules en or. L'effet de surface de l'or sur le craquage thermique du n-octane en présence de H_2S a été testé par (Nguyen, 2012) pendant ses travaux de thèse (Figure 2- 2). Il a augmenté la surface d'or en ajoutant des fils d'or dans les capsules. Des effets minimes ont été constatés, pour la plupart dans la dispersion expérimentale et il a en a été conclu que l'or était sans action sur la pyrolyse des hydrocarbures en présence de H_2S .

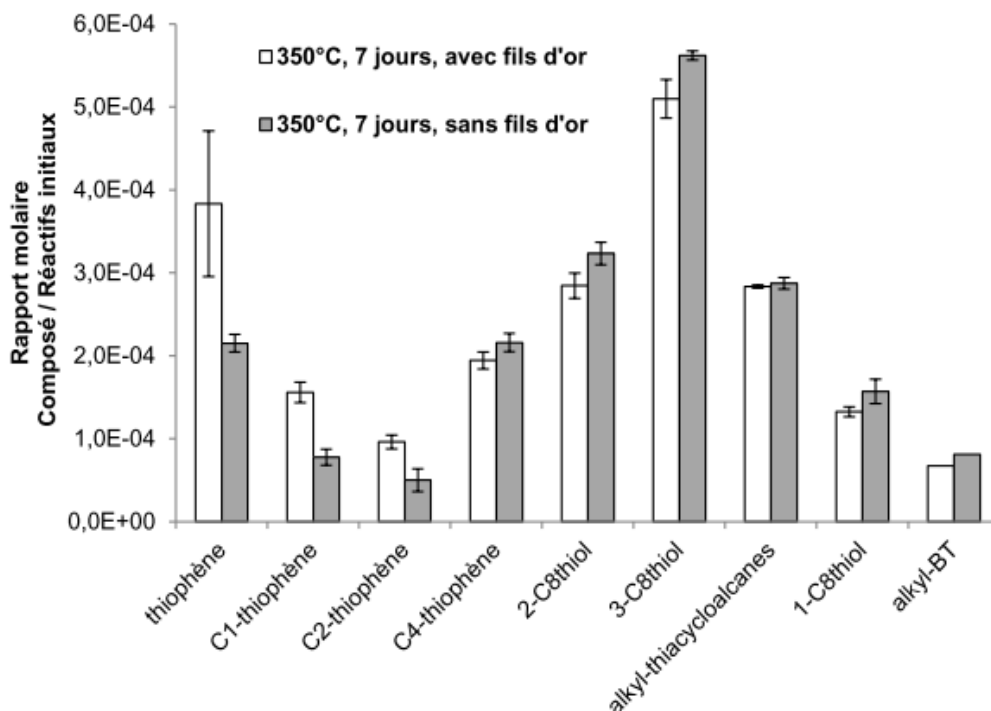


Figure 2- 2. Comparaison de l'effet de la surface d'or sur la distribution des produits soufrés lors de la pyrolyse du mélange n-Octane- H_2S à 350°C , 7 Jours, 700 bar. Expérience avec fils d'or dont le rapport de surface est de 1.9 par rapport à l'expérience sans fils d'or. (Nguyen, 2012)

2.2. Préparation des échantillons et méthodes expérimentales.

2.2.1. Préparation des échantillons

Afin d'éviter tout type de pollution qui puisse interférer avec le système réactionnel, chaque étape du remplissage doit être exécutée soigneusement. La préparation des capsules comporte plusieurs étapes qui varient en fonction de la nature et de la phase des réactifs. Ces étapes sont la préparation des capsules en or, le remplissage des réactifs en phase liquide, et le remplissage des réactifs gazeux ici l' H_2S .

2.2.1.1. Préparation des capsules

Les capsules sont découpées à partir d'un tube en or à 99,99% de pureté (Heraeus) dont la longueur et le diamètre sont 50 cm et 0,5 cm respectivement. Pour la pyrolyse des composés modèles purs, la longueur de la capsule est fixée à 5 cm, tandis que pour la pyrolyse des composés modèles en présence d' H_2S , la longueur de la capsule est fixée à 10 cm, avant sertissage.

Pour assurer une transmission correcte de la pression et faciliter la manipulation de la capsule, l'or est recuit dans un four à moufle à 700°C pendant 60 minutes. Ensuite, l'embout inférieur est serti et soudé en se servant d'un poste à souder à points (PUK-4, Lampert) (Figure 2- 3).



Figure 2- 3. Mandrin de sertissage, four à moufle (Thermolyne 46100) et Poste à souder (PUK-4, Lampert).

En outre, pour éliminer toute trace de composés pouvant interférer pendant la pyrolyse, les capsules soudées sont nettoyées au dichlorométhane (DCM, Biosolve) dans un bain à ultrasons pendant au moins 30 minutes, séchées, pesées et puis stockées avant de procéder au remplissage.

La quantité maximale de composé modèle chargé dans les capsules en or est limité à la moitié du volume final de la capsule chargée (687 μL et 343 μL pour une longueur finale effective de 7 cm et 3,5 cm respectivement) (Nguyen, 2012). Le volume du composé modèle choisi pour ces travaux est de 100 μL soit 640,74 μmoles de n-butylbenzène.

E.g. n-Butylbenzène à 20°C :

$$n_{nBB} = \frac{V_{nBB} * \rho_{nBB}}{MM_{nBB}} = \frac{100 \mu L * 860 \frac{\mu g}{\mu L}}{134,22 \frac{\mu g}{\mu mol}} = 640,74 \mu moles \quad \text{Eq. 2- 1}$$

2.2.1.2. Remplissage de composés modèles liquides : n-butylbenzène pur.

Un système dédié a été adapté pour faire le remplissage des capsules destinées à la pyrolyse des composés modèles liquides à pression et température ambiantes (e.g. n-butylbenzène ≥ 99%, Sigma Aldrich). Il s'agit d'un système étanche équipé d'un capteur de pression, branché à une bouteille de gaz inerte et une pompe à vide. Le système de remplissage comprend un tube en verre muni de deux septa. La capsule est placée dans le septum en bas du tube, tandis que le septum du haut du tube sert à l'injection des liquides via une seringue (Figure 2- 4). L'oxygène présent dans le système est chassé par des séquences de vide (pression résiduelle inférieure à 5 mbar abs.) alternées avec des remplissages à l'hélium à environ 1,160 bar abs, trois fois successivement.

Une fois que le composé modèle est chargé sous atmosphère d'hélium (pureté de 99,9999%, AirProducts), la capsule est plongée dans l'azote liquide afin de solidifier l'échantillon pour réduire les pertes dues la manipulation. Finalement, la capsule est sertie et retirée du montage pour poursuivre la soudure de l'embout supérieur en la gardant dans le bain d'azote liquide.

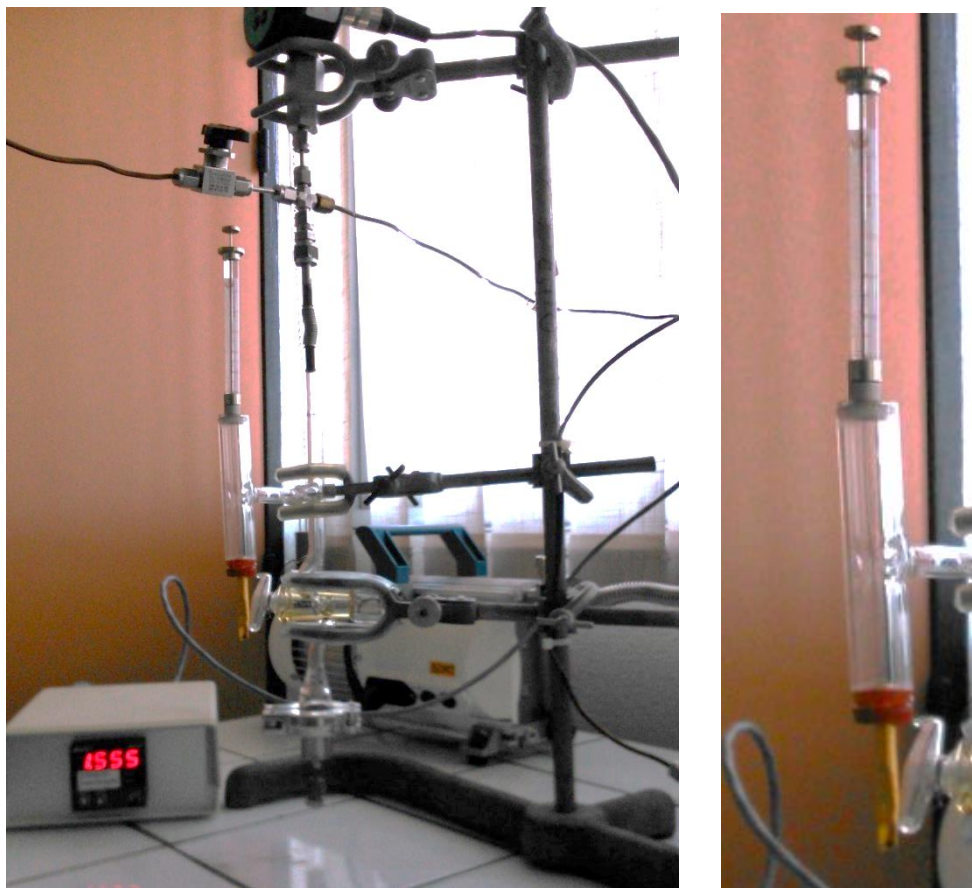


Figure 2- 4. Système de remplissage des liquides dans les capsules d'or, sous atmosphère d'hélium.

2.2.1.3. Remplissage de sulfure d'hydrogène (H_2S) : Pyrolyse du système n-butylbenzène - H_2S

Pour ce deuxième protocole, la capsule en or est chargée directement à la seringue avec le composé modèle liquide, elle est placée dans une collerette puis vissée au système de remplissage des gaz (Jacquemet et al., 2005). Ce système est composé d'un réseau de tuyaux et vannes connectés dont le volume de piège du gaz est calibré ($3,068 \text{ cm}^3$) (Figure 2- 5). Le système de remplissage est connecté au réseau central de gaz par une ligne de chargement (Figure 2- 6) et à une pompe à vide. L'ensemble du système de remplissage des capsules ainsi que la ligne de chargement comportent des capteurs de pression permettant de régler la quantité de gaz à charger dans la capsule en or (jusqu'à $4 \pm 0,004 \text{ bar}$), ainsi que des vannes pour la sélection du gaz.

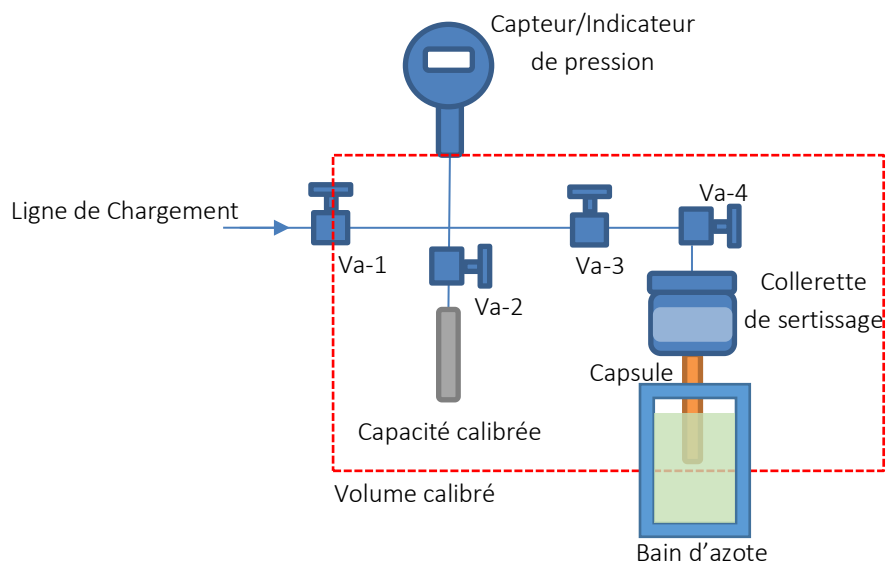


Figure 2- 5. Schéma du système de chargement et sertissage d' H_2S dans les capsules en or.

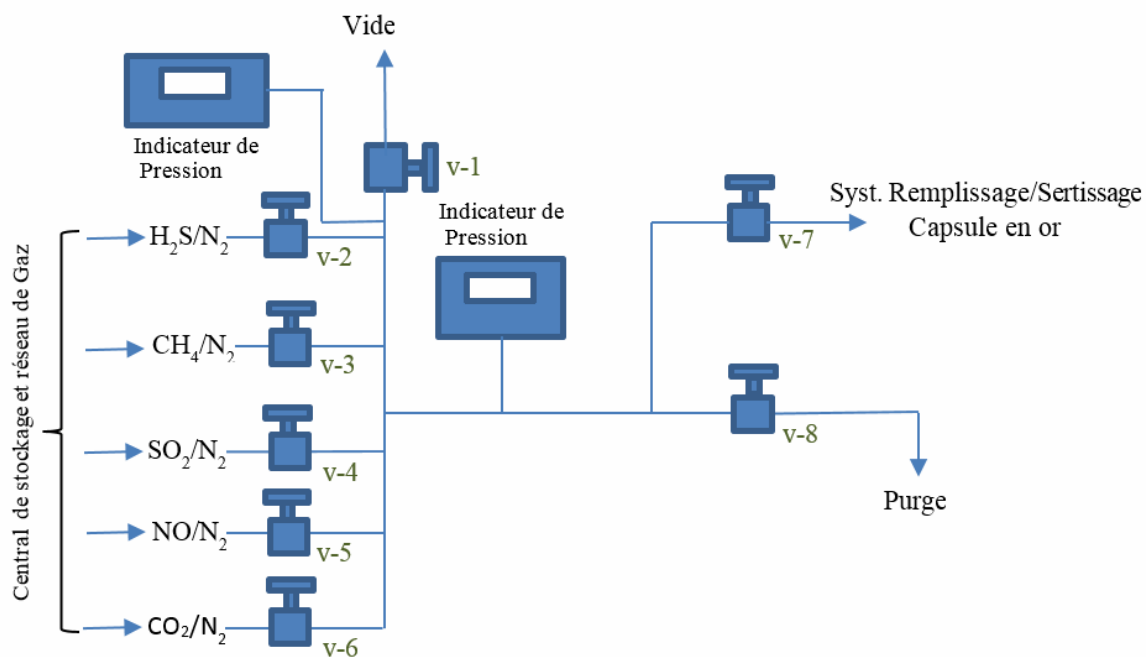


Figure 2- 6. Schéma simplifié de la ligne de chargement de gaz avec le système de vannes installé à l'intérieur de la Sorbonne.

Une fois connecté au système, la capsule est isolée du système. Le réseau de gaz et le reste du système de remplissage sont purgés à l'azote et mis sous vide ($P < 10$ mbar abs). Ensuite, la capsule est plongée dans un bain d'azote liquide au-dessus du niveau de charge du composé modèle. L'air restant dans la capsule en or est évacué par une série de détentes successives dans le volume étalonné du système de remplissage jusqu'à atteindre une pression finale inférieure à 10 mbar. Le système sous vide est rempli avec une pression connue d' H_2S puis une partie du gaz est isolée dans le volume calibré du système de remplissage délimité par les vannes Va-1, Va-2 et Va-3 (Figure 2- 5). Ensuite la vanne Va-1 (Figure 2- 5), entre la collerette et la capsule, est ouverte pour permettre le piégeage de l' H_2S par condensation solide. L' H_2S est donc solidifié à la température de la capsule dans le bain d'azote liquide à $-195,7^\circ C$. Finalement la capsule est sertie et soudée quand la pression résiduelle atteint une valeur inférieure à 5 mbar.

2.2.1.3.1. Calcul de l' H_2S chargé dans les capsules en or

Le nombre de moles d' H_2S introduites dans le système de remplissage (n_{H_2S}) est un pourcentage fixe du nombre total de moles des réactifs chargées dans la capsule en or (n_{pyro}). En ce qui concerne ces travaux, le pourcentage molaire d' H_2S est de 20% pour toutes les séries de pyrolyse. Alors, la quantité d' H_2S est calculée en fonction du nombre de moles de composé modèle chargé (e.g. *n-butylbenzène*).

E.g. System *n*-butylbenzène- H_2S :

$$n_{pyro} = n_{H_2S} + n_{nBB} = n_{pyro} * (X_{n_{H_2S}} + X_{n_{nBB}}) \quad \text{Eq. 2- 2.}$$

$$n_{H_2S} = 20\% * n_{pyro} \quad \text{Eq. 2- 3.}$$

$$n_{H_2S} = 20\% * (n_{H_2S} + n_{nBB}) = 20\% * n_{H_2S} + 20\% * n_{nBB} \quad \text{Eq. 2- 4.}$$

$$n_{H_2S} * (100\% - 20\%) = 20\% * n_{nBB}$$

$$n_{H_2S} = 20\% * \frac{n_{nBB}}{80\%} = 20\% * \frac{640,74 \mu \text{ moles}}{80\%} = 160,19 \mu \text{ moles} \quad \text{Eq. 2- 5.}$$

Aux conditions de remplissage de H_2S dans les capsules en or, le facteur de compressibilité (Z) de l' H_2S est proche de 1 ($Z = 0,992$ à $1,0125$ bar et $20^\circ C$), pourtant l'équation de gaz idéale est applicable pour le calcul de la pression requise lors du chargement de la capsule en or.

$$P_{H_2S} = \frac{n_{H_2S} * R * T}{V} = \frac{160,185 \mu \text{ moles} * 8,923 \times 10^{-5} \frac{\text{bar cm}^3}{\mu \text{mol K}} * 293,15 K}{3,068 \text{ cm}^3} = 1,273 \text{ bar} \quad \text{Eq. 2- 6.}$$

Le facteur de compressibilité de l' H_2S dans le volume calibré avant le piège cryogénique ($Z=0,990$) n'est pas affecté par le chargement du gaz car la pression calculée reste proche de la pression atmosphérique.

2.2.1.4. Dispositif de pyrolyse confinée à haute pression et haute température

L'appareillage destiné à la pyrolyse en milieu confiné est composé d'un autoclave étanche de 0.1 L (Autoclave Engineer) en acier supportant des pressions jusqu'à 1500 bar (Figure 2- 7), connecté à une ligne hydraulique pressurisée par une pompe à piston avec un mélange eau-huile (Figure 2- 8). L'autoclave est placé dans un four tubulaire atteignant des températures jusqu'à 650°C. Le contrôle de la température dans le four et dans l'autoclave est réalisé grâce à des thermocouples de type T dont l'incertitude est de $\pm 2,5^\circ\text{C}$. La régulation de la température de pyrolyse est réalisée par un tableau de contrôle digital type PID permettant de garder une température constante dans le four.

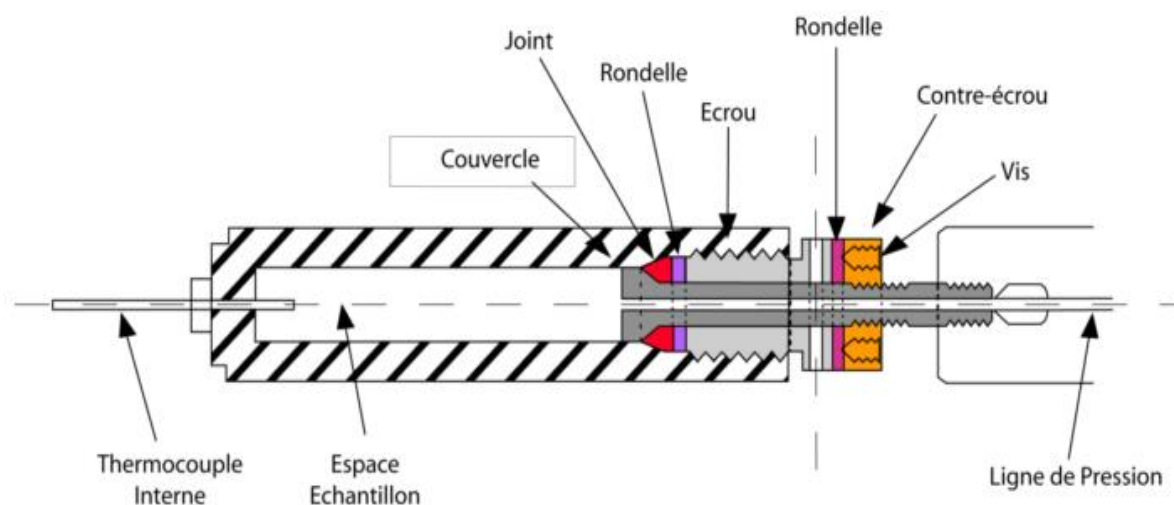


Figure 2- 7. Autoclave pour pyrolyse confinée sous haute pression et à haute température.

Après avoir été pesées, les capsules soudées sont placées dans l'autoclave, puis ce dernier est installé dans le four tubulaire préchauffé à la température de consigne correspondant à la température de pyrolyse dans l'autoclave (Figure 2- 8). La pression à l'intérieur de l'autoclave, initialement réglée à 200 bar, augmente avec la montée en température. La pression est donc surveillée pendant la chauffe afin de ne pas dépasser 700 bar. L'heure de début de la pyrolyse est établie au moment où la température de l'autoclave atteint

5 °C en dessous de la température de pyrolyse. Finalement, à température de pyrolyse constante, la pression à l'intérieur de l'autoclave est ajustée à 700 bar.

Pendant la pyrolyse, la température de l'autoclave peut varier de $\pm 2^\circ\text{C}$ autour de la température de consigne à cause de la variation des conditions environnementales dans la salle d'expérimentation.

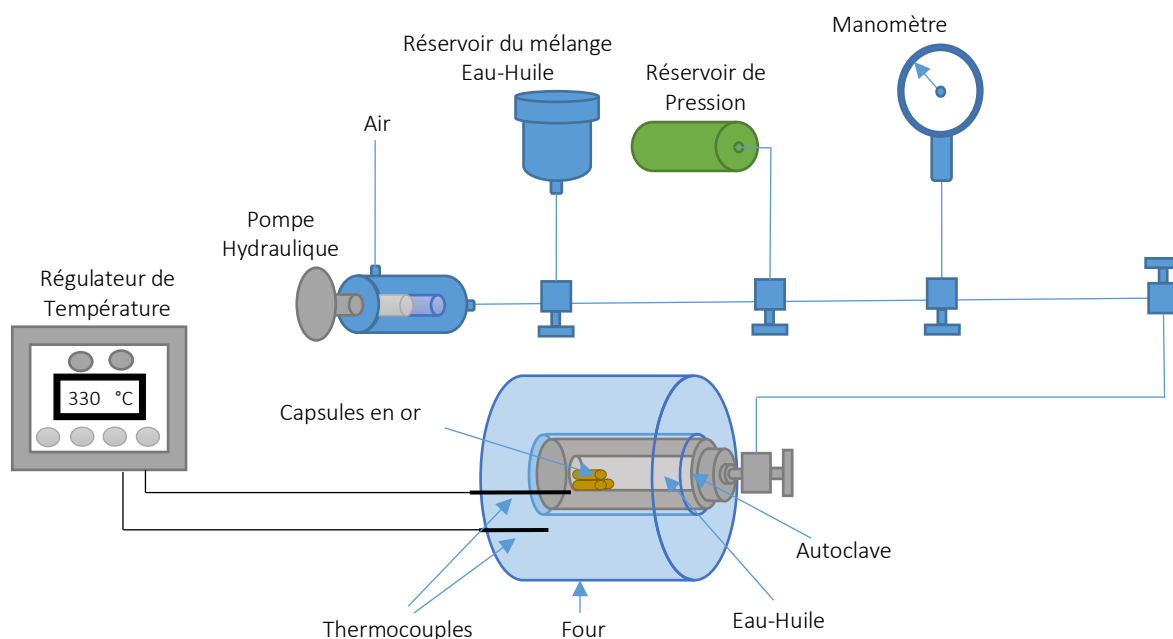


Figure 2- 8. Système de pressurisation pour la pyrolyse confinée.

2.2.2. Plan expérimental

Concernant l'étude cinétique de craquage du n-butylbenzène avec ou sans sulfure d'hydrogène, trois températures de pyrolyse ont été testées à trois durées différentes. La pression a été maintenue constante pour toutes les conditions expérimentales (Tableau 2- 1).

	3 Jours (72 heures)	7 Jours (168 heures)	15 Jours (360 heures)
310°C	X	X	X
330°C	X	X	X
350°C	X	X	X

Tableau 2- 1. Récapitulatif des conditions de pyrolyse du n-butylbenzène pur et du système n-Butylbenzène- H_2S à 700 Bar de pression.

Quatre capsules ont été préparées, remplies, pyrolysées et analysées pour chaque condition expérimentale. Deux stratégies d'analyse de produits de pyrolyse ont été adoptées en fonction du système réactionnel. Pour le système de pyrolyse du n-butylbenzène pur, trois capsules en or ont été désorbées thermiquement et analysées par le système de thermodésorption-GC-FID-Cryo et une capsule a été extraite au DCM puis analysée par le système GC-FID-FPD. Quant au système de pyrolyse n-butylbenzène-H₂S, deux capsules en or ont été analysées par thermodésorption-GC-FID-Cryo et deux ont été extraites et analysées par GC-FID-FPD.

Pour cette étude environ 100 capsules en or ont été préparées. Une partie de ces capsules a servi à la validation des méthodes expérimentales et l'autre partie des capsules a été utilisée pour valider les modèles cinétiques de craquage des deux systèmes d'hydrocarbures étudiés (pyrolyse de n-butylbenzène pur et pyrolyse du système n-butylbenzène-H₂S).

2.3. Méthodes analytiques

2.3.1. Analyse qualitative par GCMS

L'identification des composés issus de la pyrolyse confinée est réalisée avec un système chromatographique en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (Shimadzu GCMS-QP 2010plus) muni d'une colonne peu polaire Zebron ZB 5-MS (60 m X 0,25 mm ID X 0,1 µm). Les échantillons extraits et dissous dans le dichlorométhane (DCM) sont séparés dans la colonne chromatographique avec un débit de gaz vecteur et un programme de température (Tableau 2- 2) similaires à ceux utilisés pour le chromatographe FID du système de thermodésorption (*cf.* 2.3.2.1.2.). Les molécules séparées sont ensuite ionisées par impact électronique à 70eV qui fractionne la molécule en fragments spécifiques permettant l'acquisition du spectre de masse de chaque composé. Le spectre de chaque composé de l'échantillon est ensuite comparé aux spectres d'une bibliothèque (NIST 14 et Wiley) permettant son identification.

Chromatographie gazeuse avec Spectrométrie de masse GC-MS	
Colonne	Zebron ZB 5-MS. Longueur 60m ; diamètre 0.25mm ; épaisseur 0,10µm ; phase 5 %-Phenyl- 95 %-Dimethylpolysiloxane (Phénoménex).
Gaz Vecteur	Hélium.
Débit en tête de colonne	1,9 ml/min.
Programme de Température	40°C pendant 3.5 min puis chauffe jusqu'à 320°C à 6 °C/min. 320°C pendant 10 min.
Injection	1µl Split 5 à 300°C
Spectromètre de Masse	
Type	Simple Quadrapôle
Energie d'ionisation	70 eV
Balayage	50 m/z – 500 m/z
Température de la source d'ions	200°C
Température de l'interface	300°C
Délai du solvant	3,75 min.

Tableau 2- 2. Méthode d'analyse qualitative des échantillons pyrolysés extraits au solvant. Shimadzu GCMS-QP2010Plus.

2.3.2. Analyse quantitative

Le dosage des produits de réaction ainsi que des réactifs restants est réalisé par deux méthodes différentes selon deux critères : la concentration des composés dans l'échantillon, et la présence de soufre dans la structure de la molécule. Les méthodes de quantification appliquées aux échantillons de pyrolyse sont d'un côté la thermodésorption couplée à la chromatographie en phase gazeuse avec piège cryogénique en tête de colonne et détection par ionisation de flamme (GC-FID-Cryo) ; et de l'autre côté, l'extraction au solvant (dichlorométhane) suivie de l'analyse par chromatographie gazeuse avec détection par ionisation de flamme et par photométrie de flamme (GC-FID-FPD).

2.3.2.1. Thermodésorption couplée au GC-FID avec piège cryogénique : Analyse des produits hydrocarbonés non soufrés, et du méthanethiol et de l'éthanethiol :

Le système et la méthode analytique décrits ici ont été conçus et développés pour permettre la quantification complète de l'ensemble de produits hydrocarbonés de la pyrolyse en milieu confiné en minimisant les pertes dues à l'évaporation des produits volatils et gazeux par rapport à l'extraction au solvant des échantillons (*cf.* Annexe 2).

Cette méthode d'analyse permet à la fois la quantification des hydrocarbures non soufrés ayant entre 1 et 15 atomes de carbone à basse et moyenne concentration (entre 0.05 μ moles et 60 μ moles par échantillon) ainsi que le dosage du méthanethiol et de l'éthanethiol.

D'autre part, la quantification des produits par thermodésorption-GC-FID-Cryo présente certaines limitations. En premier lieu, cette méthode ne permet pas de quantifier les alcènes de petite taille (éthylène et propylène) car ceux-ci éluent dans l'intervalle de temps d'élution des alcanes légers (éthane, propane et butane).

2.3.2.1.1. Thermodésorption

Une partie des capsules pyrolysées est percée et thermodésorbée sous vide (entre 0,165 et 0,175 bar abs.), à 250°C, dans un volume étalonné (*cf.* Annexe 3) de 28.98 cm³ (Figure 2- 9). Les composés, dont la volatilité est suffisante dans ces conditions, sont vaporisés et détendus dans ce volume pour ensuite être analysés par chromatographie gazeuse (Figure 2- 9 et Figure 2- 10).

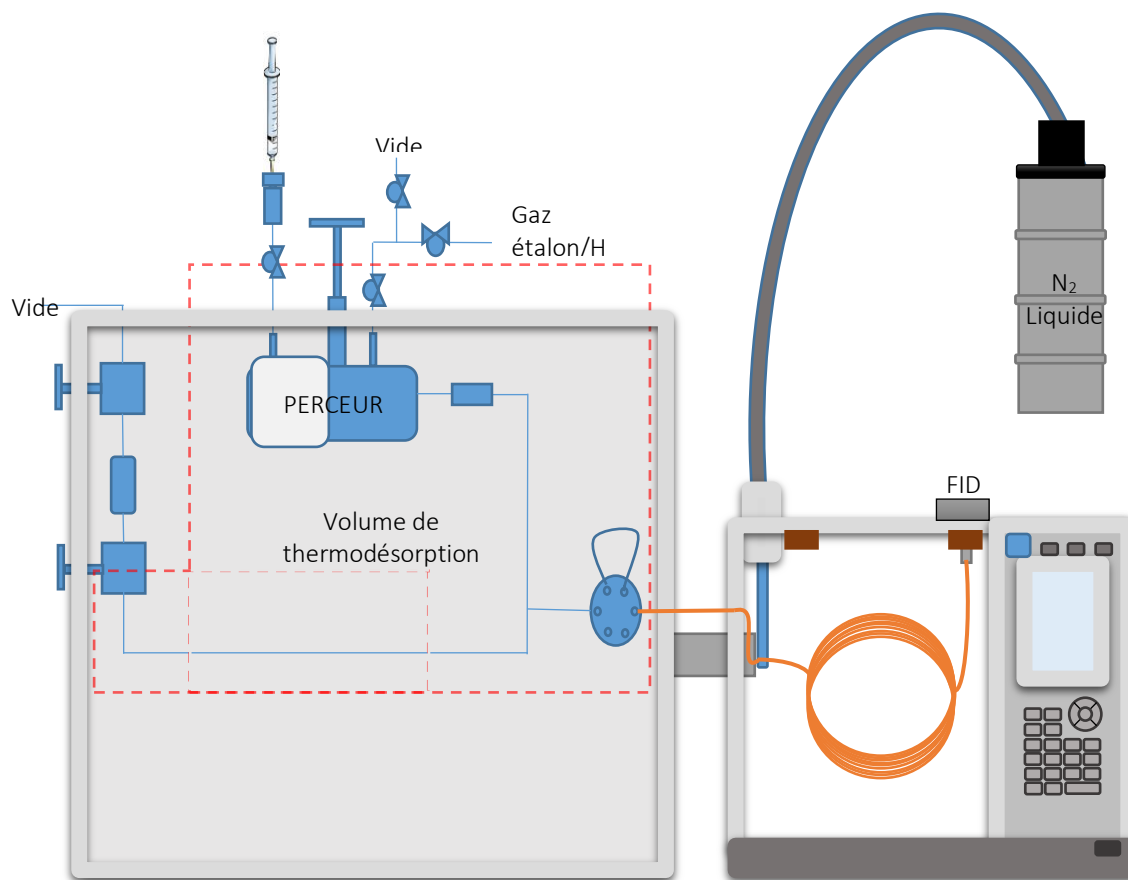


Figure 2- 9. Schéma de l'intérieur du four de thermodésorption XU112 avec piège cryogénique.

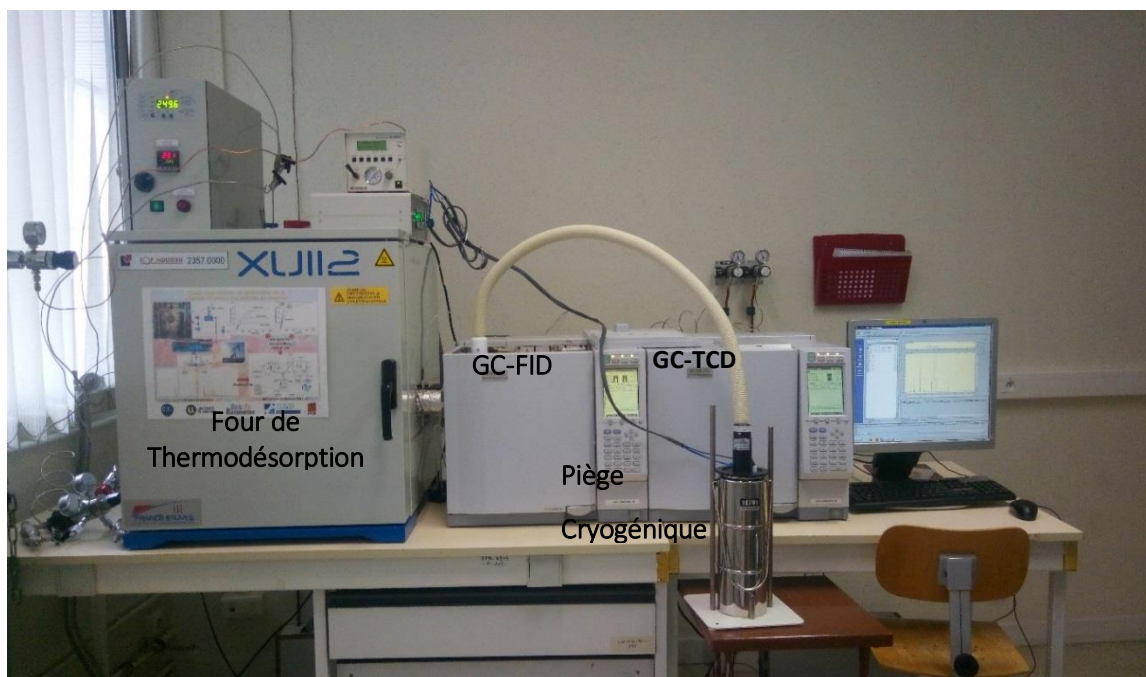


Figure 2- 10. System de thermodésorption couplé à la chromatographie gazeuse MDGC (GC-FID-GC-TCD) avec piège cryogénique.

2.3.2.1.2. Analyse par GC-FID-Cryo

Le volume prélevé dans la boucle de la vanne à 6 voies est injecté directement sur la colonne chromatographique. Cette aliquote de l'échantillon passe dans un premier temps dans la zone du piège cryogénique (-195°C), qui pendant 2 minutes, liquéfie le méthane et solidifie tous les autres composés thermodésorbés. Cette étape permet une concentration des molécules en tête de colonne. Dans ces conditions, la séparation des hydrocarbures de faible masse molaire ($\text{C}_1\text{-C}_3$) est améliorée (Figure 2- 11) par rapport à la méthode chromatographique sans piège cryogénique (Tableau 2- 3).

Ensuite, le détecteur à ionisation de flamme (FID) détecte le signal émis par les ions formés lors de la combustion des composés dans une flamme hydrogène-air. Après calibration du détecteur, le signal enregistré permet la quantification des composés thermodésorbés. Ce type de détecteur est sensible aux ions des molécules dont la structure contient des atomes de carbone. Ainsi, les molécules non carbonées ne sont pas détectées.

Chromatographie gazeuse FID-Cryo	
Colonne	Zebron ZB 5-MS. Longueur 60m ; diamètre 0,25mm ; épaisseur 0,25 μm ; phase 5 %-Phenyl- 95 %-Dimethylpolysiloxane (Phénoménex).
Gaz Vecteur	Hydrogène.
Débit en tête de colonne	1,8 ml/min.
Programme de Température	30 $^{\circ}\text{C}$ pendant 4 minutes puis chauffe jusqu'à 320 $^{\circ}\text{C}$ à 6 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 320 $^{\circ}\text{C}$ pendant 10 min
Injection	Boucle d'échantillonnage de 10 μl à 250 $^{\circ}\text{C}$ à l'aide d'une vanne d'échantillonnage 6 voies placée dans le four de thermodésorption

Tableau 2- 3. Méthode d'analyse quantitative des échantillons pyrolysés, thermodésorbés et concentrés en tête de colonne par un piège cryogénique.

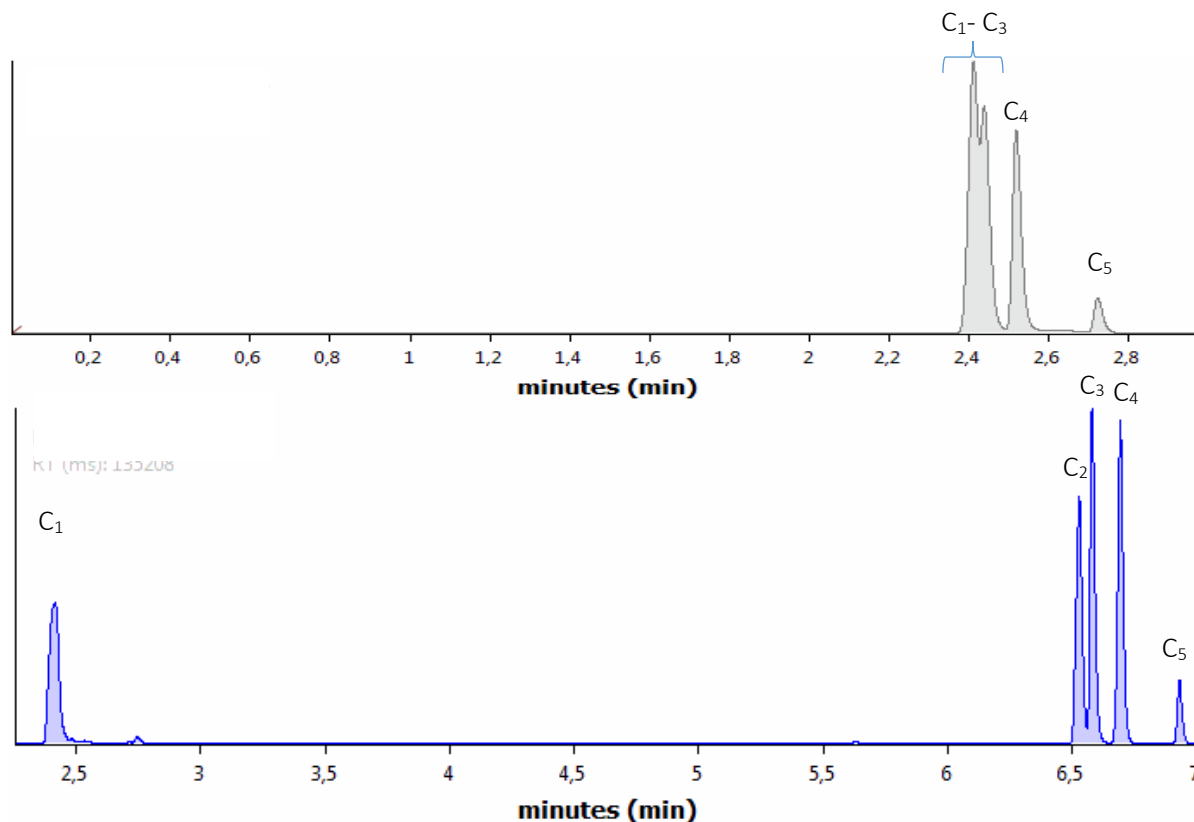


Figure 2- 11. Chromatogramme FID de la séparation des alcanes légers par la colonne Zebron ZB 5-MS (L 60m, D.10,25mm, T 0,25µm) sans piège cryogénique (haut) et avec piège cryogénique (bas).

2.3.2.1.3. Calibration

La calibration de la thermodésorption-GC-FID-Cryo a été réalisée avec :

- Deux mélanges gazeux (mélanges de composés gazeux et très volatils) : mélange d’alcanes légers (AirProducts) (Tableau 2- 4), mélange de composés soufrés légers (AirProducts) (Tableau 2- 5),
- Deux solutions (mélanges des composés les moins volatils) : mélange d’hydrocarbures ASTM D3710 (SigmaAldrich) (Table 2-6), et mélange de composés Alkyl-aromatiques (SigmaAldrich, Fluka, AcrosOrganics et TechLab) (Table 2-7).

Tous les mélanges de calibration ont été injectés sous vide à la température de thermodésorption (250°C± 1°C) et analysés avec la même méthode chromatographique que celle utilisée pour la quantification des échantillons de pyrolyse (Table 2-3).

Les composés en phase gazeuse (Table 2-4 et Table 2-5) ont été calibrés par injection d'aliqotes des mélanges de calibration à pressions comprises entre 0,175 bar abs jusqu'à 1,658 bar abs dans le volume de thermodésorption. Les pressions ont été converties en concentration par la loi des gaz parfaits. La pression lors du vide du système à chaque injection (vide maximal atteignable) a été soustraite de la pression enregistrée par le capteur de pression (Keller PAA-33S) afin de connaître la quantité réelle de gaz introduite dans le four.

Composé	Formule	Sln. mère (%mole)	Lim. Inf. Cal. (μmol)	Lim. Sup. Cal. (μmol)	Incertitude relative
Argon	Ar	14,9600%	-	-	1,0 %
Dioxyde de carbone	CO ₂	24,9800%	-	-	0,5 %
Méthane	CH ₄	30,0300%	8,309	59,888	2,0 %
Ethane	C ₂ H ₆	13,0400%	3,608	26,005	1,0 %
Propane	C ₃ H ₈	8,9660%	2,481	17,881	1,0 %
n-Butane	C ₄ H ₁₀	7,0240%	1,944	14,008	1,0 %
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	1,0022%	0,277	1,999	0,5 %

Tableau 2- 4. Composition de la bouteille de calibration des alcanes légers (C₁-C₅).

Composé	Formule	Sln. mère (%mole)	Lim. Inf Cal. (μmol)	Lim Sup Cal. (μmol)	Incertitude relative
Méthanethiol	CH ₄ S	2,0300%	0,831	14,347	1,0 %
Ethanethiol	C ₂ H ₆ S	0,4951%	0,203	3,499	1,0 %
Diméthylsulfure	C ₂ H ₆ S	0,4984%	-	-	1,0 %
Sulfure d'Hydrogène	H ₂ S	9,9890%	-	-	0,5 %
Argon	Ar	86,9875%	-	-	0,5 %

Tableau 2- 5. Composition de la bouteille de calibration des composés soufrés légers.

Les solutions de calibration (Tableau 2- 5 et Tableau 2- 6) ont été injectées dans le four de thermodésorption par injection à la seringue. Pour chaque niveau de concentration, 14 μl de solution ont été injectés. Les

solutions de calibration ont été ajustées pour correspondre aux gammes de concentrations retrouvées dans les échantillons pyrolysés. De même, une boucle d'échantillonnage de 500µl (au lieu de 10µl, cf. Tableau 2-3) a été installée pour augmenter la quantité de gaz prélevée du four de thermodésorption étant donné que les concentrations des produits majeurs de pyrolyse étaient plus élevées que les concentrations dans les solutions de calibration.

Composé	Formule	Sln. mère (%masse)	Lim. Inf. Cal. (µmol)	Lim. Sup. Cal. (µmol)
2-Méthylbutane	C ₅ H ₁₂	10,49%	0,736	14,197
n-Pentane	C ₅ H ₁₂	8,08%	0,567	10,935
2-Méthylpentane	C ₆ H ₁₄	5,81%	-	-
n-Hexane	C ₆ H ₁₄	5,80%	0,341	6,815
2,4-Diméthylpentane	C ₇ H ₁₆	5,79%	0,293	5,851
n-Heptane	C ₇ H ₁₆	10,51%	0,531	10,622
Toluène	C ₇ H ₈	11,59%	0,637	12,738
n-Octane	C ₈ H ₁₈	5,82%	0,258	5,159
p-Xylène	C ₈ H ₁₀	13,98%	0,667	13,335
n-Propylbenzène	C ₉ H ₁₂	4,88%	0,206	4,112
n-Décane	C ₁₀ H ₂₂	3,51%	0,125	2,498
n-Butylbenzène	C ₁₀ H ₁₄	3,51%	0,206	4,112
n-Dodécane	C ₁₂ H ₂₆	3,49%	0,104	2,075
n-Tridécane	C ₁₃ H ₂₈	2,31%	0,063	1,269
n-Tétradécane	C ₁₄ H ₂₀	2,31%	0,059	1,179
n-Pentadécane	C ₁₅ H ₂₂	2,30%	0,055	1,096

Tableau 2- 6. Composition de la solution de calibration ASTM D3710.

Composé	Formule	Sln. mère ($\mu\text{g}/\mu\text{l}$)	Lim. Inf. Cal. (μmol)	Lim. Sup. Cal. (μmol)
Benzène	C_6H_6	0,493	0,699	13,980
Ethylbenzène	C_7H_8	0,545	0,443	8,861
Styrène	C_8H_8	0,565	0,444	8,872
n-Propylbenzène	C_9H_{14}	0,560	0,388	7,753
Indane	C_9H_{10}	0,510	0,401	8,025
n-Butylbenzène	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}$	0,540	0,362	7,231
1-Méthylbutylbenzène	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$	0,525	0,317	6,348
3-Méthylbutylbenzène	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$	0,516	0,285	5,704
n-Pentylbenzène	$\text{C}_{11}\text{H}_{16}$	0,543	0,288	5,761
1,2,3,4-tetrahydronaphtalène	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	0,528	0,177	3,533
Naphtalène	C_{10}H_8	0,603	0,336	6,729
n-Hexylbenzène	$\text{C}_{12}\text{H}_{18}$	0,523	0,271	5,427
n-Heptylbenzène	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}$	0,525	0,239	4,773
Biphényle	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}$	0,612	0,348	6,954
Dibenzyle	$\text{C}_{14}\text{H}_{14}$	0,654	0,269	5,377

Tableau 2- 7. Composition de la solution de calibration des composés Alkyl-aromatiques (Solvant : Dichlorométhane).

Dans ces conditions de thermodésorption et d'analyse, ces calibrations (*cf.* Annexe 4) permettent de quantifier de manière satisfaisante les molécules hydrocarbonées ayant entre 1 et 15 atomes de carbone. Les alcanes suivent des tendances linéaires dans les gammes de concentrations choisies (Figure 2- 12). En contraste, les composés contenant des cycles aromatiques décrivent des courbes quadratiques de deuxième ordre (Figure 2- 13 et Figure 2- 14). Les coefficients de régression (R^2) pour les composés calibrés se trouvent entre 0,987 et 0,999. Les composés avec un coefficient de régression plus bas sont des composés de haute masse molaire dont la vaporisation par thermodésorption est moins efficace. Cependant, la sensibilité de la méthode diminue quand la masse molaire du composé augmente.

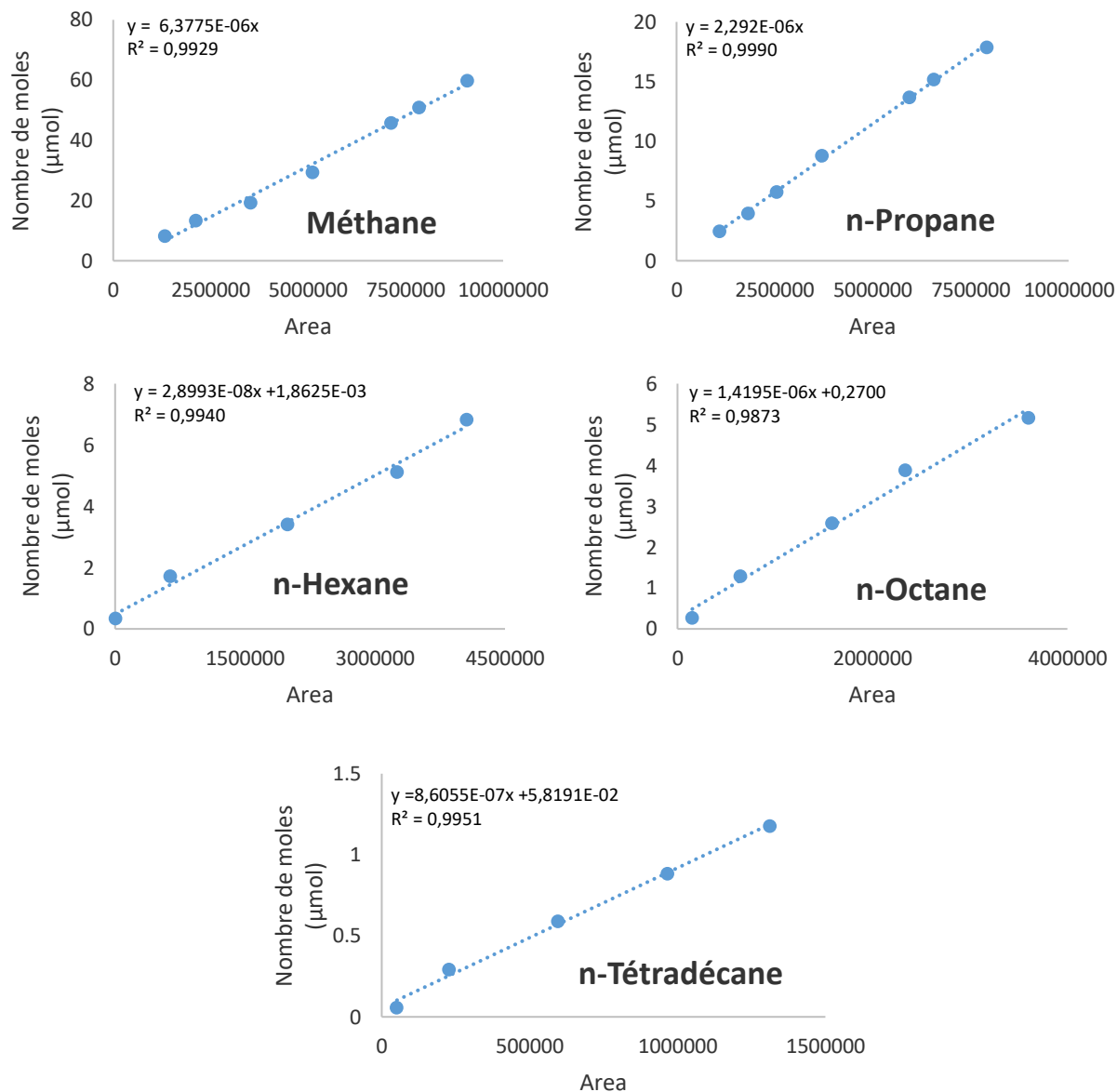


Figure 2- 12. Courbes de calibration de quelques composés aliphatiques par thermodésorption couplée au GC-FID avec piège cryogénique : méthane, n-propane, n-hexane, n-octane et n-tétradécane.

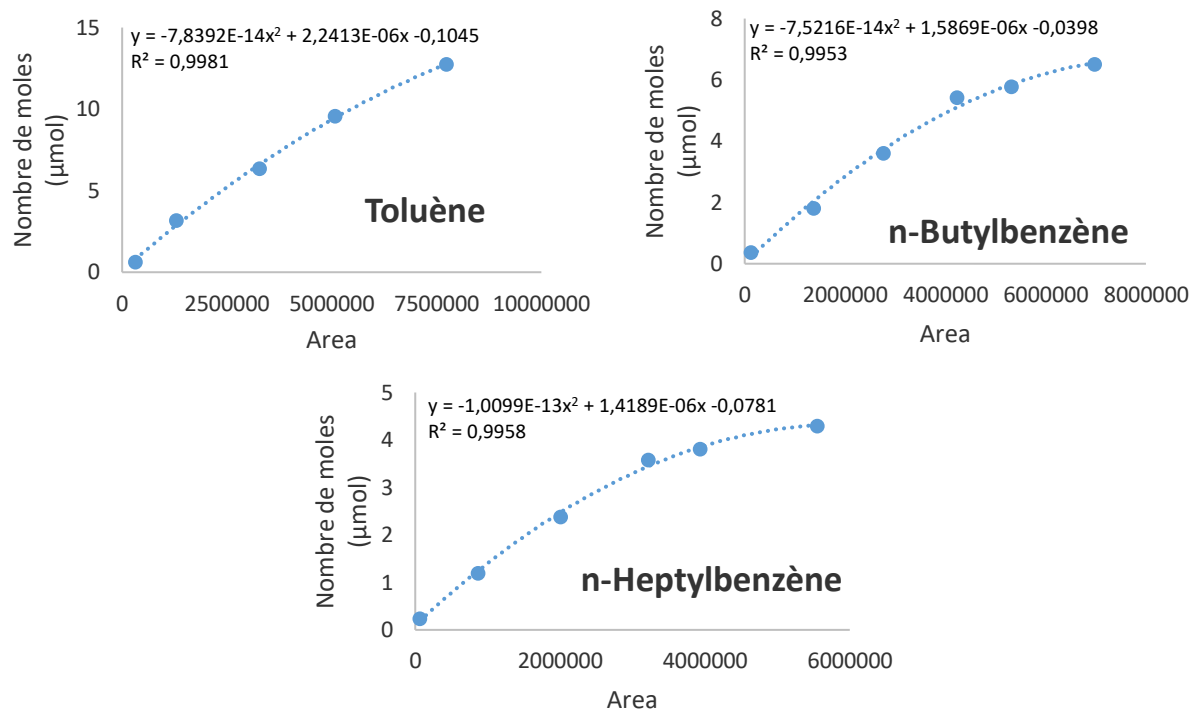


Figure 2- 13. Courbes de calibration de quelques composés aromatiques par thermodésorption couplée au GC-FID avec piège cryogénique : toluène, n-butylbenzène et n-heptylbenzène.

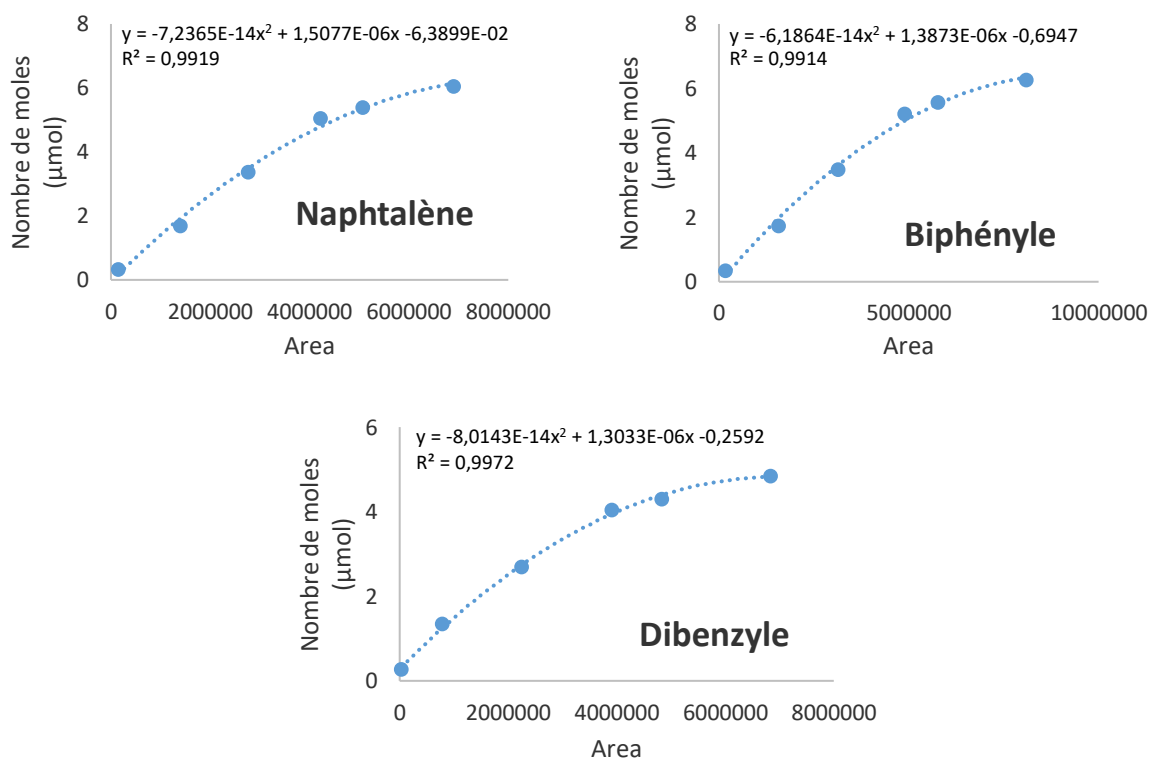


Figure 2- 14. Courbes de calibration de quelques composés biaromatiques par thermodésorption couplée au GC-FID avec piège cryogénique : naphtalène, biphényle et dibenzyle.

La réponse des composés organiques soufrés et non soufrés est linéaire pour la plupart d'entre eux (Figure 2- 15). Cependant, la sensibilité de la méthode diminue quand la masse molaire du composé augmente. D'autre part, la sensibilité du détecteur FID par rapport aux composés organiques soufrés est plus basse que pour les composés organiques sans soufre.

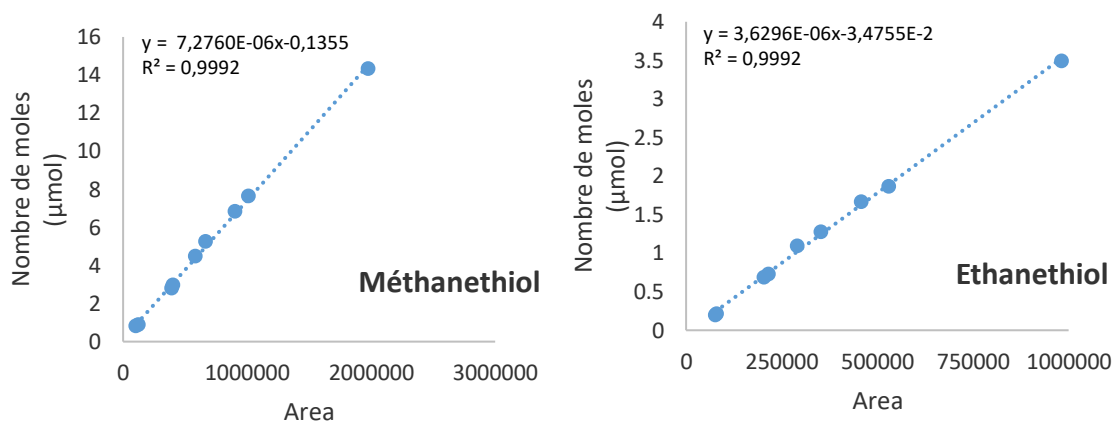


Figure 2- 15. Courbes de calibration des composés soufrés légers par thermodésorption couplée au GC-FID avec piège cryogénique : méthanethiol et éthanethiol.

2.3.2.2. Extraction au solvant et analyse GC-FID-FPD : Analyse des composés soufrés et hydrocarbures non-soufrés à haute concentration.

Tous les composés ne pouvant être quantifiés avec précision sur le Thermo-GC-FID-Cryo, il est nécessaire de compléter par une autre analyse. Ainsi, le réactif non consommé (n-butylbenzène), les produits majeurs (concentration est au-delà de la gamme d'étalonnage), et les produits soufrés sont quantifiés respectivement par un chromatographe muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) et d'un détecteur à photométrie de flamme (FPD). Pour cette analyse, l'échantillon pyrolysé est extrait au dichlorométhane (DCM) et dilué.

2.3.2.2.1. Extraction au solvant

La capsule en or est coupée aux deux extrémités et extraite dans 10 mL de dichlorométhane (DCM) à l'aide d'un bain à ultrasons pendant au moins 30 min. Ensuite la solution extraite est réajustée exactement à 25 mL dans une fiole jaugée. Finalement la solution extraite est analysée par un chromatographe muni des détecteurs FID-FPD.

2.3.2.2.2. Analyse FID-FPD

Les composés sont tous séparés sur la même colonne chromatographique. En sortie de colonne un diviseur de débit (DeanSwitch) permet d'envoyer une partie du flux vers le FID et l'autre vers le FPD.

Il s'agit d'un chromatographe en phase gazeuse Agilent 7890A (Tableau 2- 8). Le détecteur FID (détecteur à ionisation de flamme) permet la quantification des produits hydrocarbonés. D'autre part le détecteur FPD (détecteur à photométrie de flamme), plus sensible aux composés soufrés, permet une quantification plus exacte de ces derniers en réduisant les problèmes de co-élution entre les hydrocarbures soufrés et non soufrés (Figure 2- 16) et en réduisant le bruit de fond. Un filtre de 390nm est fixé pour la détection du soufre.

Chromatographie Gazeuse FID-FPD	
Colonne	Zebron ZB 5-MS. Longueur 60m ; diamètre 0,25mm ; épaisseur 0,25µm ; phase 5 %-Phenyl-95 %-Dimethylpolysiloxane (Phénoménex).
Gaz Vecteur	Dihydrogène
Débit en tête de colonne	2,3 ml/min
Programme de Température	30°C pendant 4 minutes puis chauffe jusqu'à 320°C à 6 °C/min. 320°C pendant 20 min
FID	300°C
FPD	250°C
Volume Injecté	1µl (liquide) Splitless

Tableau 2- 8. Méthode d'analyse qualitative des échantillons pyrolysés. Extraction au DCM. Agilent 7890A.

Afin de normaliser la réponse de chaque composé quantifié par le système d'analyse GC-FID-FPD, le n-éicosane (C₂₀H₄₂) et le décanethiol (C₁₀H₂₁SH) sont utilisés comme standards internes de quantification sur les détecteurs FID et FPD respectivement.

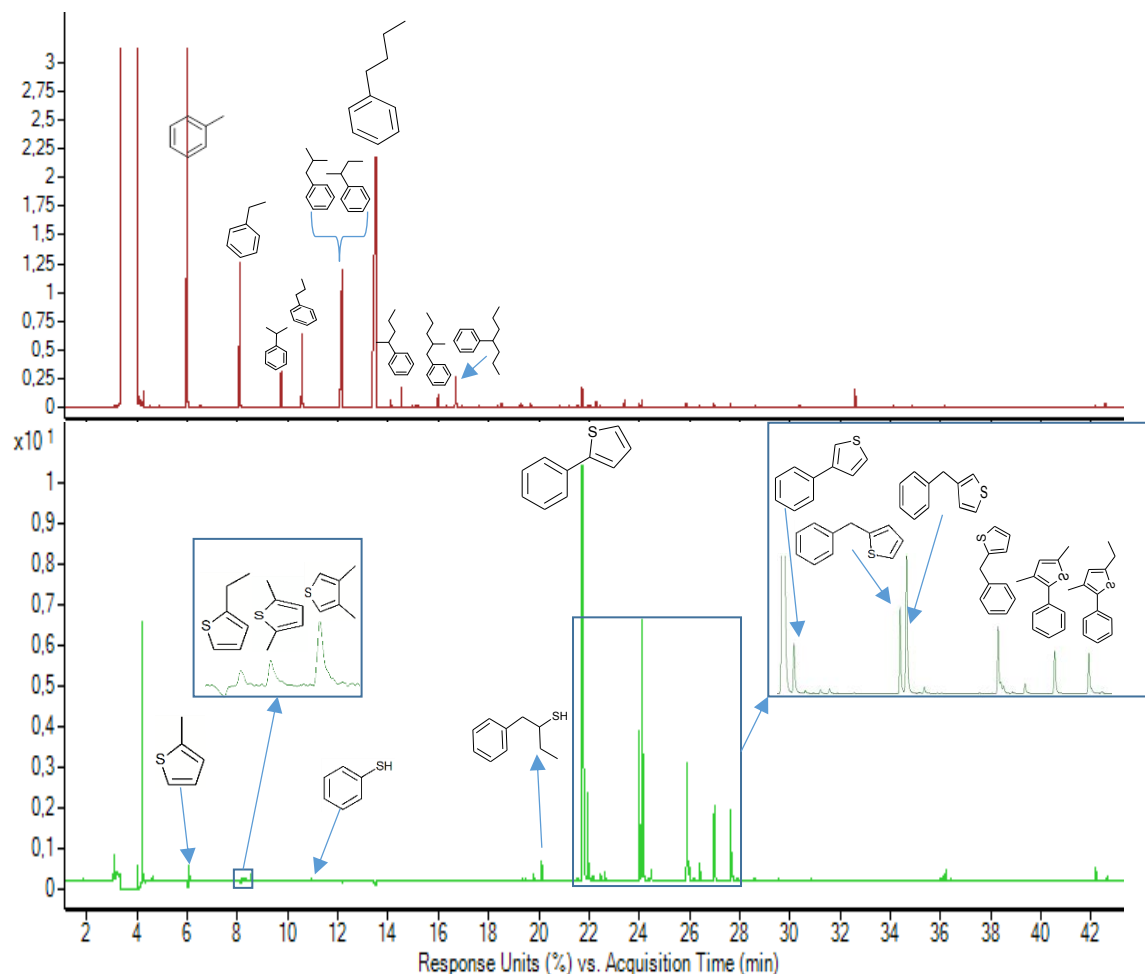


Figure 2- 16. Chromatogramme FID-FPD des produits de pyrolyse du système *n*-Butylbenzène (80% mole) -H₂S (20% mole) à 350°C et 700 bar pendant 15 jours (360 heures). Chromatogramme FID (rouge) et chromatogramme FPD (vert).

2.3.2.2.3. Calibration

Les hydrocarbures aliphatiques et aromatiques ont été étalonnés par étalonnage interne sur le détecteur FID du GC Agilent 7890A avec les mélanges liquides utilisés pour la calibration du système de thermodésorption-GC-FID-Cryo (Tableau 2- 6 et Tableau 2- 7). De la même manière un mélange de composition connue a servi à la calibration des composés soufrés sur le détecteur FPD (Tableau 2- 9).

Composé	Formule	Sln. mère µg/µl	Lim. Inf. Cal. (µmol/µL)	Lim. Sup. Cal. (µmol/µL)
Ethanethiol	C ₂ H ₆ S	3,676	-	-
1-Propanethiol	C ₃ H ₈ S	4,235	2,65E-05	1,32E-04
2-Propanethiol	C ₃ H ₈ S	6,742	4,22E-05	2,11E-04
Thiophène	C ₄ H ₄ S	7,550	4,27E-05	2,14E-04
1-Butanethiol	C ₄ H ₁₀ S	5,868	3,10E-05	1,55E-04
2-Méthylthiophène	C ₅ H ₆ S	7,636	3,70E-05	1,85E-04
3-Méthylthiophène	C ₅ H ₆ S	7,332	3,56E-05	1,78E-04
1,2,3,4-Tetrahydrothiophène	C ₄ H ₈ S	7,346	3,97E-05	1,98E-04
2-Ethylthiophène	C ₆ H ₈ S	6,998	2,97E-05	1,49E-04
2,5-Diméthylthiophène	C ₆ H ₈ S	7,650	3,25E-05	1,62E-04
2-n-Propylthiophène	C ₇ H ₁₀ S	6,703	2,53E-05	1,26E-04
Thiophenol	C ₆ H ₆ S	7,924	3,42E-05	1,71E-04
Benzyl mercaptan	C ₇ H ₈ S	8,356	3,20E-05	1,60E-04
Phenyl éthanethiol	C ₈ H ₁₀ S	7,906	2,72E-05	1,36E-04
Benzothiophène (Thianaphtène)	C ₈ H ₆ S	7,399	2,63E-05	1,31E-04
2-Metylbenzothiophène	C ₉ H ₈ S	4,002	1,29E-05	6,43E-05
3-Methylbenzothiophène	C ₉ H ₈ S	10,349	3,32E-05	1,66E-04
2-Phenylthiophène	C ₁₀ H ₈ S	10,545	2,72E-05	5,45E-04
Dibenzothiophène	C ₁₂ H ₈ S	4,613	1,19E-05	5,96E-05
4-Méthyldibenzothiophène	C ₁₃ H ₁₀ S	6,320	1,52E-05	7,59E-05
4,6-Dimethyldibenzothiophène	C ₁₄ H ₁₂ S	8,024	1,80E-05	9,00E-05
Dibenzyl sulfide	C ₁₄ H ₁₄ S	6,257	1,39E-05	6,95E-05

Tableau 2- 9. Composition de la solution de calibration des composés Soufrés (Solvant : Dichlorométhane).

Les courbes de calibration du système analytique GC-FID-FPD sont tracées à l'aide du logiciel MassHunter Quantitative Analysis et décrivent la concentration comme une fonction de la réponse relative du composé par rapport à la réponse de l'étalon interne. La calibration pour la plupart des composés prend en compte la gamme de concentrations dans laquelle les concentrations relatives décrivent des fonctions linéaires en fonction de la réponse relative (Figure 2- 17 et Figure 2- 18). Cependant, pour certains composés, aux

concentrations élevées, les fonctions décrivent des courbes quadratiques de deuxième ordre comme c'est le cas pour le 2-phenylthiophène (Figure 2- 18).

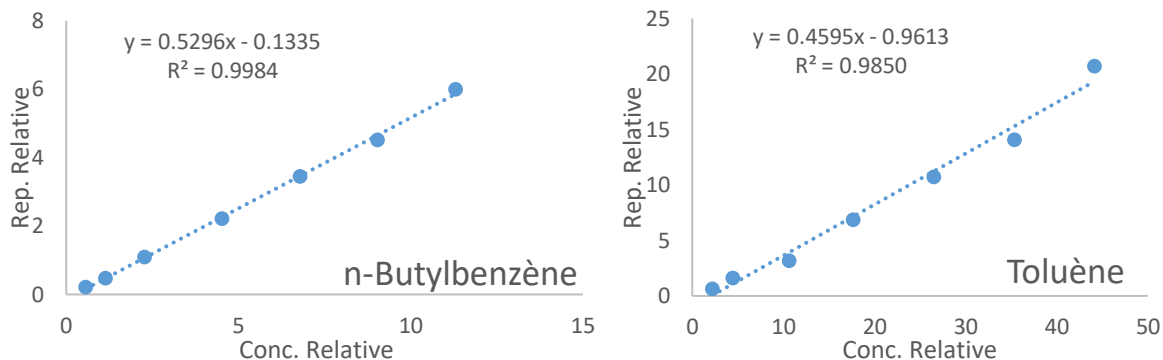


Figure 2- 17. Courbes de calibration FID du n-butylbenzène et du toluène dans le GC-FID-FPD.

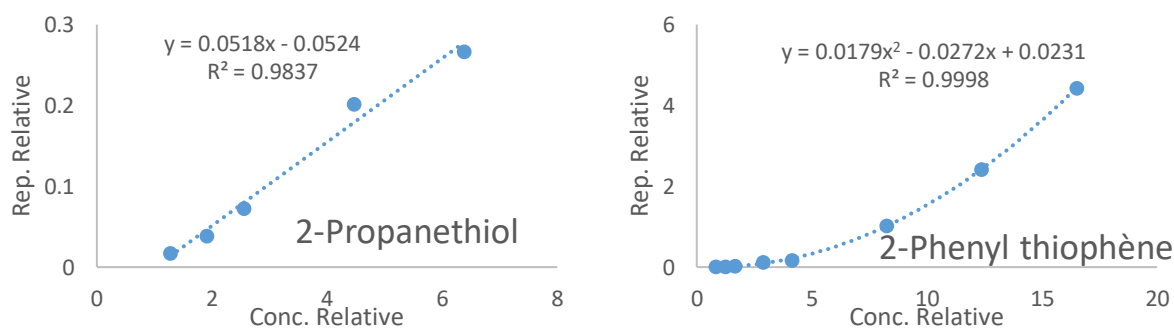


Figure 2- 18. Courbe de calibration FPD du n-butylbenzène et du 2-propanethiol et 2-phenylthiophène dans le GC-FID-FPD.

2.4. Erreur expérimentale

2.4.1. Chargement des capsules

2.4.1.1. Chargement du composé modèle liquide n-butylbenzène

L'erreur (écart type relatif) due au chargement du composé modèle dans les capsules est estimée par des répétitions d'une dizaine de remplissages de 100µl de n-butylbenzène et puis par la récupération du volume chargé comme décrit au paragraphe d'extraction au solvant. Le n-butylbenzène dans l'extract a ensuite été quantifié par GC-FID-FPD. Les concentrations mesurées ont des écarts négatifs (perte) qui varient entre 0,2% et 8,9% par rapport à la quantité théorique de n-butylbenzène initialement chargé dans les capsules en or. L'écart type par rapport à la moyenne de la concentration mesuré est de 3,1%.

2.4.1.2. Chargement de l'H₂S

L'erreur lors du chargement de l'H₂S est due à deux facteurs. La première source d'erreur estimée à 0,35% est associée au volume de piège de l'H₂S avant liquéfaction (3068μL ±11μL). Cette erreur (écart type) a été calculée par 10 détentes d'environ 4 bar d'azote stockés dans la capacité calibrée de 915μL±7μL à 20°C (Figure 2-5).

La deuxième source d'erreur est due à la différence entre la pression théorique requise pour atteindre le 20% en mole de H₂S dans la capsule et la pression réelle stockée dans le volume de remplissage de gaz. L'erreur moyenne de la quantité d'H₂S mise dans le volume de remplissage par rapport à la valeur théorique calculée est de 0,9% avec un maximum de 4,1% pour 40 capsules chargés

2.4.1.3. Soudure et pyrolyse des capsules : contrôle avant et après soudure, et avant et après pyrolyse

Certains contrôles lors du remplissage des capsules ont été établis. Il s'agit des contrôles par pesage de la capsule avant le remplissage de la capsule, après la soudure de la capsule chargée et après la pyrolyse. Cependant ce type de contrôle ne permet pas d'estimer la quantité réelle du réactif dans toutes les capsules en or dû au fait que pendant le remplissage et la soudure il y a des pertes de petites quantités d'or. Pourtant ces contrôles servent à estimer si la capsule a été bien soudée ou s'il y a eu des problèmes lors du remplissage. Entre 94% et 100% de la masse théorique des réactifs chargés a été retrouvée pour les capsules qui ont été pyrolysées. Les capsules avec des problèmes de remplissage n'ont pas subi les étapes d'analyse qualitative et quantitative.

D'autre part, aucune perte de matériel n'a pas été détectée entre le début et la fin de la pyrolyse pour les capsules utilisées pour la validation du modèle cinétique.

2.4.2. Analyse chromatographique par thermodésorption-GC-FID-Cryo

Deux sources d'erreur de mesure des composés thermodésorbés sont à distinguer pour ce système. Premièrement, l'erreur associée au volume de thermodésorption qui est estimée à 1,92% de 28,98mL de ce volume, soit un écart-type de ±0,56mL. Celle-ci est quantifiée sur 10 détentes d'une capacité de 1245 μL±7μL chargé avec environ 4,3 bar d'hélium.

En deuxième lieu, on a l'erreur issue de la quantification chromatographique. Celle-ci est mesurée pour chaque composé et chaque capsule grâce à la thermodésorption des triplicatas de chaque condition expérimentale de pyrolyse du n-butylbenzène pur, et des duplicatas pour le système nBB-H₂S. Pour chaque condition expérimentale, la déviation de la masse de la capsule calculée à partir des résultats chromatographiques varie entre 0,50% et 4,73% par rapport à la masse des réactifs initialement chargés. Cette erreur augmente avec l'augmentation des taux conversion. De la même manière, l'erreur par composé varie avec son rendement et le taux de conversion du réactif initial. Pour les composés majeurs comme les alkyl benzènes légers, et les alkyl benzènes lourds l'erreur est moins élevée que pour les composés à faible concentration comme les composés bi- et tri-aromatiques. La gamme d'erreur trouvée pour tous les composés quantifiés varie entre 0 et 1,5 fois de sa composition moyenne.

D'autre part, afin de s'assurer du bon fonctionnement du système de thermodésorption-GC-FID-Cryo, un point de contrôle (mélange de calibration ASTM D3710 ou Alkyl-aromatiques) est injecté toutes les trois capsules désorbées.

2.4.3. Analyse GC-FID-FPD.

L'incertitude de quantification des capsules pyrolysées est mesurée par l'analyse du duplicata des capsules à chaque condition expérimentale. Pour les composés majeurs non soufrés l'écart de concentration varie entre 0 jusqu'à 0,8 fois de la concentration moyenne %. Pour composés soufrés l'écart varie entre 0 et 1,4 fois la composition moyenne.

Le contrôle du bon fonctionnement du système chromatographique est fait par l'analyse des points de contrôle de calibration au début et à la fin de chaque série d'analyse ainsi que tous les 10 échantillons pour les longues séries.

2.4.3.1. Extraction au solvant

L'ouverture et l'extraction manuelle des capsules en or peuvent entraîner certaines pertes dues à la manipulation et à la faible quantité de réactif. Ces pertes sont directement associées à la quantification de l'échantillon et ne peuvent pas être estimées directement. En conséquence, cette erreur est contenue dans l'incertitude de l'analyse de duplicatas pour le système de pyrolyse n-butylbenzène - H₂S. Cette incertitude

est évaluée entre 0,2% et 8,9% par rapport à la quantité théorique de n-butylbenzène chargé dans la capsule (cf. 2.4.1.1.).

CHAPITRE 3 :

Pyrolyse de

n-butylbenzène

CHAPITRE 3 : Pyrolyse de n-butylbenzène

3.1. Résumé étendu

3.1.1. Introduction

L'étude de la pyrolyse du n-butylbenzène à haute pression et basse température traitée dans ce chapitre a fait l'objet d'un article publié dans le « Journal of Analytical and Applied Pyrolysis ».

Ce chapitre concerne l'étude qualitative et quantitative des produits de pyrolyse du n-butylbenzène pur. Les résultats expérimentaux ont été utilisés pour valider un mécanisme radicalaire de décomposition du n-butylbenzène à 700 bar pour des durées de pyrolyse comprises entre 3 jours et 15 jours à 310°C (583,15 K), 330°C (603,15 K) et 350°C (623,15 K). Le système expérimental ainsi que les méthodes d'analyse quantitative et qualitative ont été décrits dans le chapitre précédent (*cf.* 2.).

3.1.2. n-Butylbenzène comme composé modèle des hydrocarbures aromatiques

Les composés alkyl-aromatiques sont utilisés comme des composés modèles permettant d'étudier la réactivité de la famille des hydrocarbures aromatiques présents dans les pétroles. Pour ces travaux, le n-butylbenzène a été choisi comme composé modèle afin de mettre en évidence tous les mécanismes réactionnels observés lors de la pyrolyse des composés alkyl-aromatiques avec une chaîne alkyle de longueur intermédiaire (entre le toluène (Bounaceur et al., 2017; Lannuzel et al., 2010a) et les alkylbenzènes à chaîne longue (décylbenzène (Burklé-Vitzthum et al., 2003), dodécylbenzène (Behar et al., 2002)).

La chaîne latérale de 4 carbones du n-butylbenzène est assez longue pour permettre une cyclisation impliquant le noyau aromatique. De plus, une chaîne alkyle de 4 carbones limite la formation d'isomères des composés alkyl-aromatiques lourds par ramification.

3.1.2.1. Etat de phase

L'état de phase des réactifs et des produits à l'intérieur des capsules en or pendant la pyrolyse, a été calculé à l'aide du logiciel de simulation des procédés Aspen Hysys V 8.8 (Aspen Technology Inc, 2015). Ce logiciel comporte des bases de données permettant le calcul des propriétés physico-chimiques des composés purs et de mélanges. L'équation d'état de Peng-Robinson (Peng and Robinson, 1976) a été choisie pour le calcul des courbes d'ébullition et des courbes de rosée requises pour l'élaboration des diagrammes de phases du *n*-butylbenzène pur au début de la pyrolyse (Figure 3- 1), et du mélange des produits à la fin de la pyrolyse à haute conversion (350°C et 700 bar pendant 15 jours) (Tableau 3- 1et Figure 3- 2).

Dans les conditions expérimentales de pyrolyse de cette étude le *n*-butylbenzène reste en phase liquide (Figure 3- 1), ce qui est en accord avec l'état de phase des pétroles en milieu naturel (Chilingar et al., 2005; Tissot and Welte, 1984; Yang, 2017). Toutefois, les paramètres cinétiques utilisés dans la construction du modèle de craquage du *n*-butylbenzène ont été calculés pour la phase gazeuse.

L'utilisation des paramètres cinétiques calculés en phases gazeuses pour modéliser les phases condensées, liquide et supercritique, est justifiée par Côme, (1995) et Côme et Martin (1981) par la faible variation des processus élémentaires ainsi que de leurs paramètres cinétiques observés lors de la décomposition thermique en phase gazeuse et en solvant de certains composés, par exemple la décomposition du peroxyde de dibutyle, en phase gazeuse ainsi qu'en solution dans l'isopropylbenzène, le tertibutylbenzène ou dans la *n*-tributylamine.

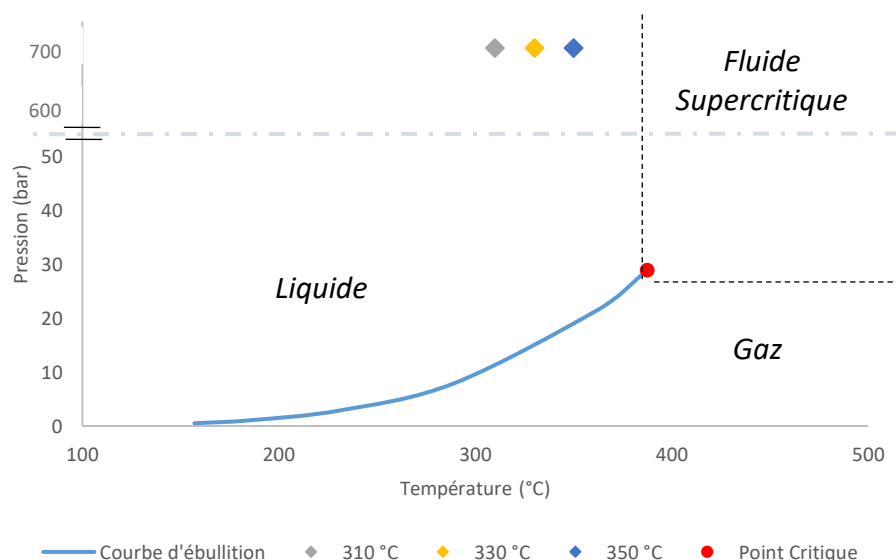


Figure 3- 1. Etat de phase du *n*-butylbenzène pur dans les différentes conditions de pyrolyse. Simulation avec Aspen Hysys.

Une estimation par simulation sur Aspen Hysys a été faite pour un mélange modèle en prenant en compte les produits majeurs identifiés expérimentalement lors de la pyrolyse à 350°C pendant 15 jours. La composition du mélange synthétique utile à la simulation de l'équilibre de phase garde les proportions de la composition trouvée après pyrolyse (Tableau 3- 1). La différence entre la somme des fractions molaires mesurées des composés majeurs et le 100% correspond à la fraction molaire des produits mineurs non inclus pour les simulations.

Composé	Fraction Molaire Aspen Hysys	Fraction Molaire mesurée
Méthane	0,0320	0,0298
Ethane	0,0568	0,0529
Propane	0,0202	0,0188
Toluène	0,2766	0,2576
Ethylbenzène	0,0405	0,0377
1-Méthyl-butylbenzène	0,0519	0,0483
n-Butylbenzène	0,4070	0,3790
n-Pentylbenzène	0,0150	0,0140
Naphtalène	0,0407	0,0379
n-Heptylbenzène	0,0593	0,0552

Tableau 3- 1. Comparaison du mélange synthétique pour l'estimation de l'équilibre de phase (Aspen Hysys) avec la concentration des composés majeurs des capsules pyrolysées à 350°C et 700 bar pendant 15 jours.

Lors de la formation des produits de réaction, l'équilibre de phases est déplacé. Cependant, au cours de la pyrolyse il n'y a pas de changement de phases dû à la formation des produits de réaction, même à haute conversion du n-butylbenzène (Figure 3- 2). L'état liquide est garanti par la haute pression pendant la pyrolyse.

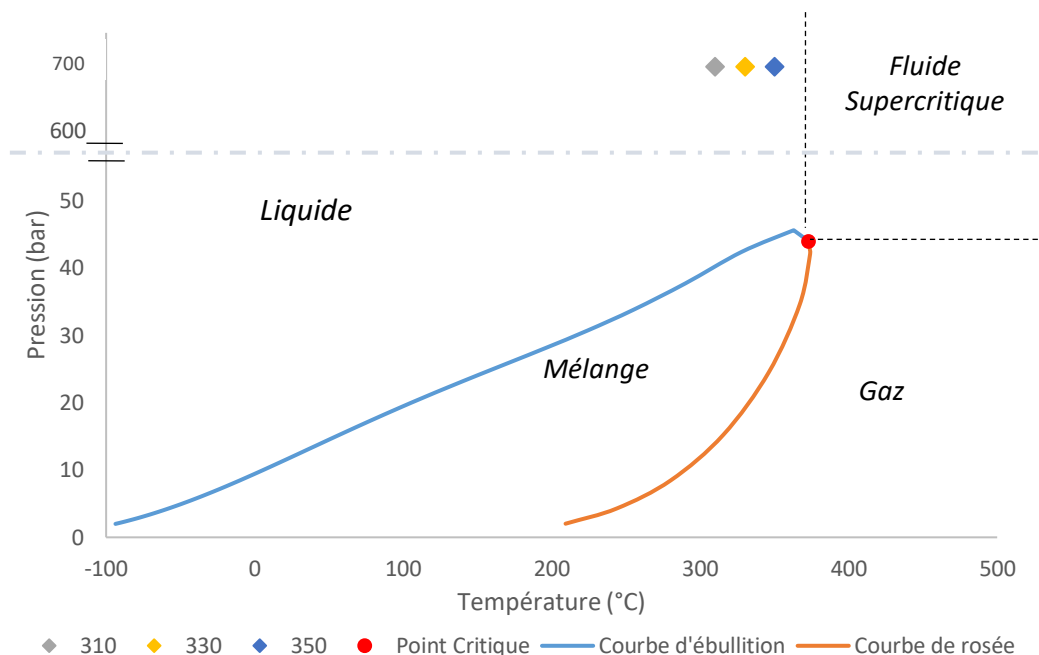


Figure 3- 2. Equilibre de phase d'un mélange synthétique des produits de pyrolyse du *n*-butylbenzène pur à 350°C et 700 bar pendant 15 jours. Simulation avec Aspen Hysys.

3.1.3. Analyse qualitative

3.1.3.1. Familles de composés identifiés

Les composés issus de la pyrolyse en milieu confiné du *n*-butylbenzène sont identifiés par GC-MS (Figure 3- 3). Ils appartiennent à 6 catégories (familles) de composés hydrocarbonés : alcanes, composés alkyl-aromatiques, composés allyl-aromatiques (styréniques), composés naphthaléniques, et composés bi- et tri-aromatiques (Tableau 3- 2). Les composés alkyl-aromatiques ont été divisés en deux groupes, du fait de la haute sélectivité de la pyrolyse envers ces produits (*cf.* 3.1.4.2.).

Les alcènes légers n'ont pas été observés dans les conditions analytiques de cette étude. Des composés appartenant à cette famille sont retrouvés parmi les produits courants dans les études de craquage des hydrocarbures alkyliques (Dominé, 1991; Ford, 1986; Yu and Eser, 1997; Zhou and Crynes, 1986), alkyl-naphténiques (Darwin A Rakotoalimanana et al., 2016) et alkyl-aromatiques (Behar et al., 2002; Burklé-Vitzthum et al., 2003; Dominé, 1991; Yu and Eser, 1998a). La présence d'éthylène et de propylène était attendue mais n'a pas pu être vérifiée. Une coélution des alcènes avec son alcane homologue est supposée.

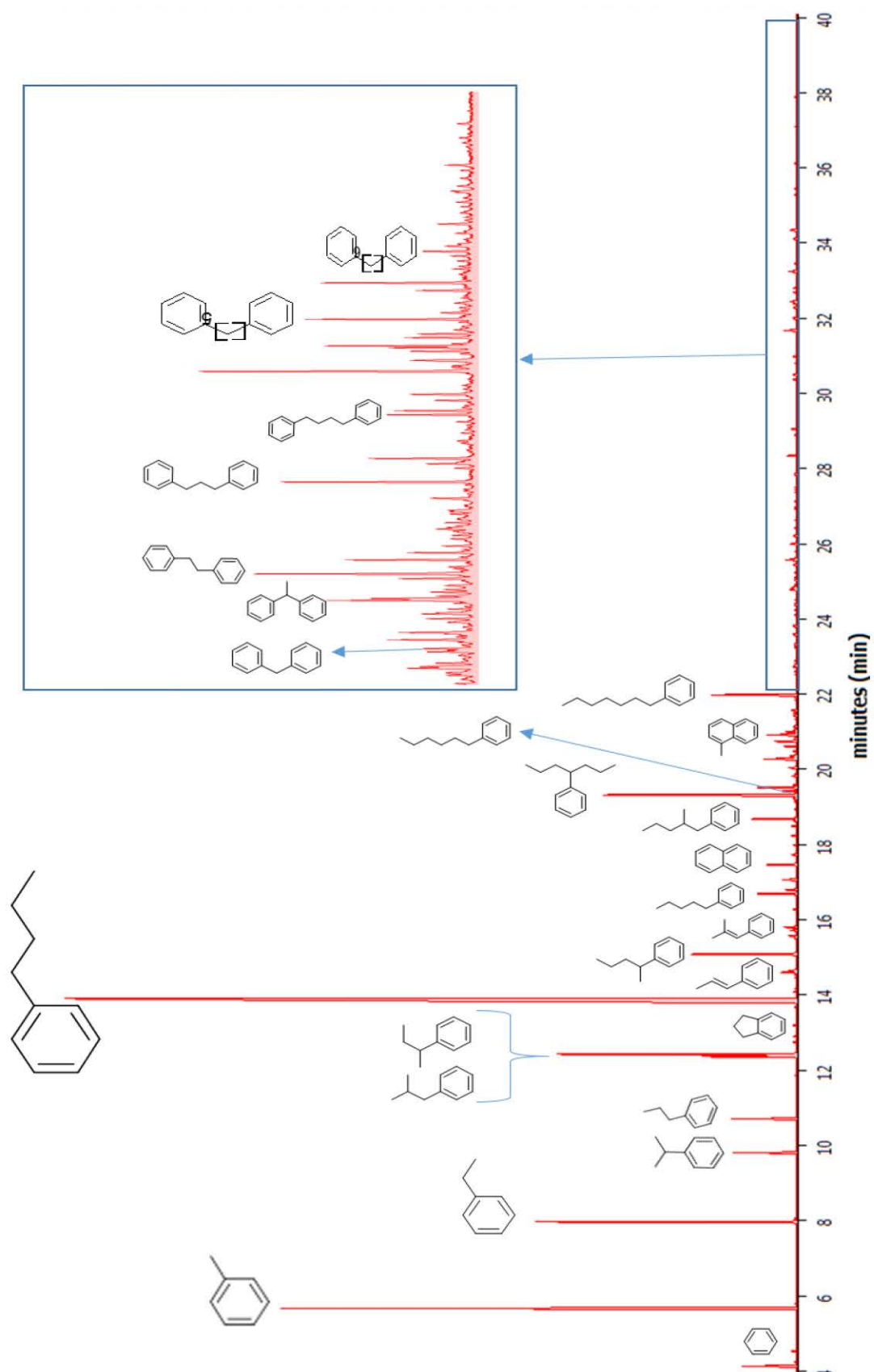


Figure 3-3. Chromatogramme GC-MS : Identification des produits de réaction majeurs issus de pyrolyse du n-Butylbenzène pur à 350°C et 700 bar pendant 15 jours (360 heures).

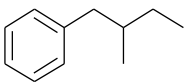
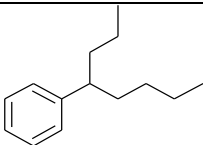
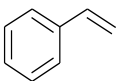
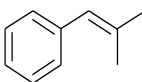
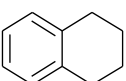
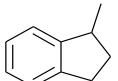
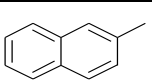
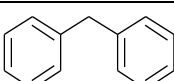
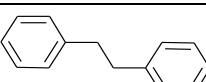
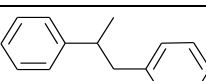
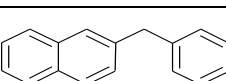
	Exemples	
Alcanes	CH ₄	Méthane
		Propane
		1-Méthylbutane
Alkyl-aromatiques		Toluène
		2-Méthyl-butylbenzène
		1-Propyl-butylbenzène
Allyl-aromatiques		Styrène
		(2-méthylprop-1-en-1-yl) benzène
Naphtalènes		1,2,3,4-tétrahydronaphtalène
		1-méthylindane
		2-méthylnaphtalène
Bi-aromatiques		Diphénylméthane
		Bibenzyl
		1,1'-(1-méthyl-1,2-éthanediyl) bis-benzène
Tri-aromatiques		Benzylnaphtalène

Tableau 3- 2. Exemples de familles et de composés identifiés lors de la pyrolyse du *n*-butylbenzène pur.

Dans la plupart des conditions expérimentales étudiées, le produit dominant du craquage du n-butylbenzène est le toluène.

Les produits principaux de craquage sont des composés alkyl-aromatiques à chaîne courte allant jusqu'à 4 carbones tels que l'éthylbenzène, l'isopropylbenzène (cumène), le n-propylbenzène, le 1-méthylpropylbenzène et le 2-méthylpropylbenzène. Du benzène a aussi été identifié en petites quantités par rapport aux autres composés aromatiques.

Le craquage du n-butylbenzène entraîne aussi la formation de gaz, du méthane au butane. D'autre part, des petites quantités de styrène ont été observées pour toutes les conditions expérimentales.

Parmi les composés dont la masse molaire est supérieure à celle du n-butylbenzène, les composés alkyl-aromatiques lourds ont été les plus nombreux. Tous les isomères du pentylbenzène, de l'hexylbenzène et de l'heptylbenzène ont été identifiés parmi lesquels le 1-méthylbutylbenzène, le 1-éthylbutylbenzène et le 1-propylbutylbenzène sont les plus abondants.

D'autre part, parmi les composés naphthaléniques identifiés, on distingue l'indane, le 1-méthylindane, le 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène (tétraline), le naphtalène, le 1-méthylnaphtalène, le 2-méthylnaphtalène, le 2,4,6- triméthylnaphtalène et le 2-iso-propyl naphtalène.

En plus faible quantité, on observe la formation de composés bi-aromatiques. Enfin, on identifie également des produits tri-aromatiques. L'identification exacte de certains de ces composés n'étant pas possible, ils ont été regroupés en composés génériques (*e.g.* BiArom-C5, BiArom-C6. Cf Figure 3- 4).

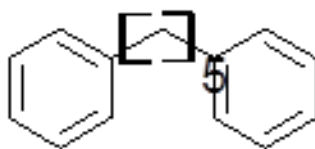


Figure 3- 4. BiArom-C5 : Composé biaromatique dont la chaîne alkylique intermédiaire (ramifiée ou non ramifiée) a 5 atomes de carbone.

3.1.3.2. Effets du temps et de la température de pyrolyse sur la formation des produits

Au début du craquage du n-butylbenzène (310°C pendant 3 jours) ainsi qu'à faible avancement de pyrolyse (310°C pendant 7 et 15 jours), les produits principaux sont le styrène, le 2-méthyl-1-propényl benzène, l'indane, le méthylindane, le 1-propyl-butylbenzène ainsi que du propane. En plus faible concentration

l'éthane, le toluène, l'éthylbenzène et des composés biaromatiques-C6 sont présents dans ces conditions. A 310°C et 7 jours, on observe en plus du butane, du pentylbenzène, du 1,2,3,4-tétrahydronaphtalène et des traces de composés naphtaléniques. Ensuite, pour 15 jours de pyrolyse, les présences du méthane, du naphtalène et du 1-méthylindane sont à noter.

Du *n*-pentylbenzène et du 3-méthylbutylbenzène sont présents à 330°C et 3 jours, en plus des produits trouvés à 310°C et 3 jours. Pour 7 jours de pyrolyse, le méthane devient quantifiable ainsi que le pentane. La hausse en température conduit à la formation de 1-méthyl-éthylbenzène ainsi que de la plupart des isomères du pentylbenzène, de l'hexylbenzène et de l'heptylbenzène. Finalement pour les pyrolyses à 330°C pendant 15 jours, on observe tous les produits identifiés (Annexe 6) sauf les alkylbenzènes avec une chaîne latérale de plus de 7 atomes de carbone, et du naphtalène bi- substitué.

De même, pour les pyrolyses à 350°C, la plupart des produits identifiés sont présents dès 3 jours de pyrolyse, à l'exception notamment des 2-méthyl-pentylbenzène, diphenylméthane, iso-décylbenzène et 2, 3, 6-triméthylnaphtalène. Ensuite, toute la gamme de produits identifiés est présente pour les pyrolyses à 7 et 15 jours.

3.1.4. Analyse quantitative

La fraction molaire en fin de pyrolyse (X_i), définie comme le rapport entre le nombre de moles d'un composé (n_i) et le nombre de moles dans le mélange ($n_{BB}^f + \sum_i n_i$), a été approximée pour ces travaux au rapport entre le nombre de moles du composé d'intérêt (n_i) et le nombre de moles initial de *n*-butylbenzène (n_{BB}^0). Aucune variation notable dans le nombre de moles au cours de la pyrolyse n'a été détectée (Eq. 3- 1). De même, l'écart ou l'erreur décrit par la suite dans ce paragraphe fait référence à l'écart-type de dosage des composés individuels ou regroupés par familles.

$$X_i = \frac{n_i}{n_{BB}^f + \sum_i n_i} \cong \frac{n_i}{n_{BB}^0} \quad \text{Eq. 3-1}$$

Dans ces conditions, les bilans massiques (cf. 3.2.3 Eq. 3-1) des composés varient entre 85% $\pm$ 1% et 92% $\pm$ 3% permettant de valider la quantification réalisée. L'écart entre les bilans calculés et théoriques peut être attribué au fait que les résultats ont été obtenus par 2 méthodes d'analyse différentes. Les sources suspectées de ces écarts sont d'une part, avant l'analyse GC-FID, des pertes d'échantillon pendant

l'extraction au solvant, et d'autre part, lors de la thermodésorption, la non quantification des composés non-identifiés à haut taux de conversion de n-butylbenzène.

Comme présenté dans le paragraphe précédent (*cf.* 3.1.3.), les produits de pyrolyse appartiennent à 6 familles de composés (Tableau 3- 1). Néanmoins, de grandes différences de sélectivité entre les familles sont observées. Pour améliorer la compréhension des résultats expérimentaux, des modifications sur la classification des 6 familles de composés ont été réalisées (Figure 3- 5). En premier lieu, la famille des composés alkyl-aromatiques est dédoublée en 2 groupes : les composés alkyl-aromatiques légers dont la longueur de la chaîne alkyle est inférieure ou égale à 4 atomes de carbone ; et les composés alkyl-aromatiques lourds dont la chaîne alkyle compte au moins 5 atomes de carbone. Finalement, les familles de composés bi-aromatiques et tri-aromatiques sont rassemblées dans le même groupe.

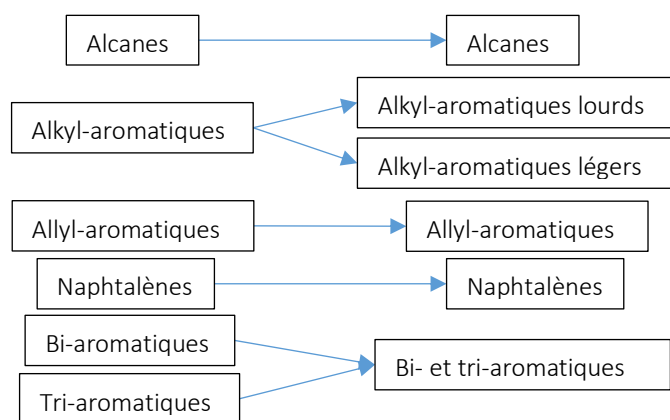


Figure 3- 5. Réorganisation des résultats quantitatifs par groupes de composés.

3.1.4.1. Conversion du n-butylbenzène

La mesure directe du n-butylbenzène résiduel (n_{BB}^f), permettant de quantifier sa conversion, n'est pas réalisable dans toutes les conditions expérimentales. Dans les conditions de basse température et temps de pyrolyse court (*e.g.* 310°C et 3 jours), la conversion du n-butylbenzène est trop faible et rentre dans la gamme d'erreur des analyses GC-FID (*cf.* 2.4.2.). Les valeurs de conversion de n-butylbenzène sont donc calculées par l'équation 3-2 comme le rapport entre le nombre de moles total de produits de pyrolyse ($\sum_i n_i$) et le nombre de moles initial de n-butylbenzène (n_{BB}^0).

$$\text{Conversion } nBB = \frac{n_{BB}^0 - n_{BB}^f}{n_{BB}^0} = \frac{\sum_i n_i}{n_{BB}^0} \quad \text{Eq.3-2}$$

3.1.4.1.1. Effet de la température et de la durée de pyrolyse

L'augmentation de la température de pyrolyse entraîne l'augmentation rapide de la conversion du *n*-butylbenzène (Figure 3- 6). Cette augmentation très rapide est mise en évidence par le rapport entre les conversions à différentes températures. On observe par exemple, que pour une durée de pyrolyse de 15 jours, la conversion est 5,4 fois plus importante à 330°C par rapport à 310°C et 5,7 fois plus importante à 350°C par rapport à 330°C.

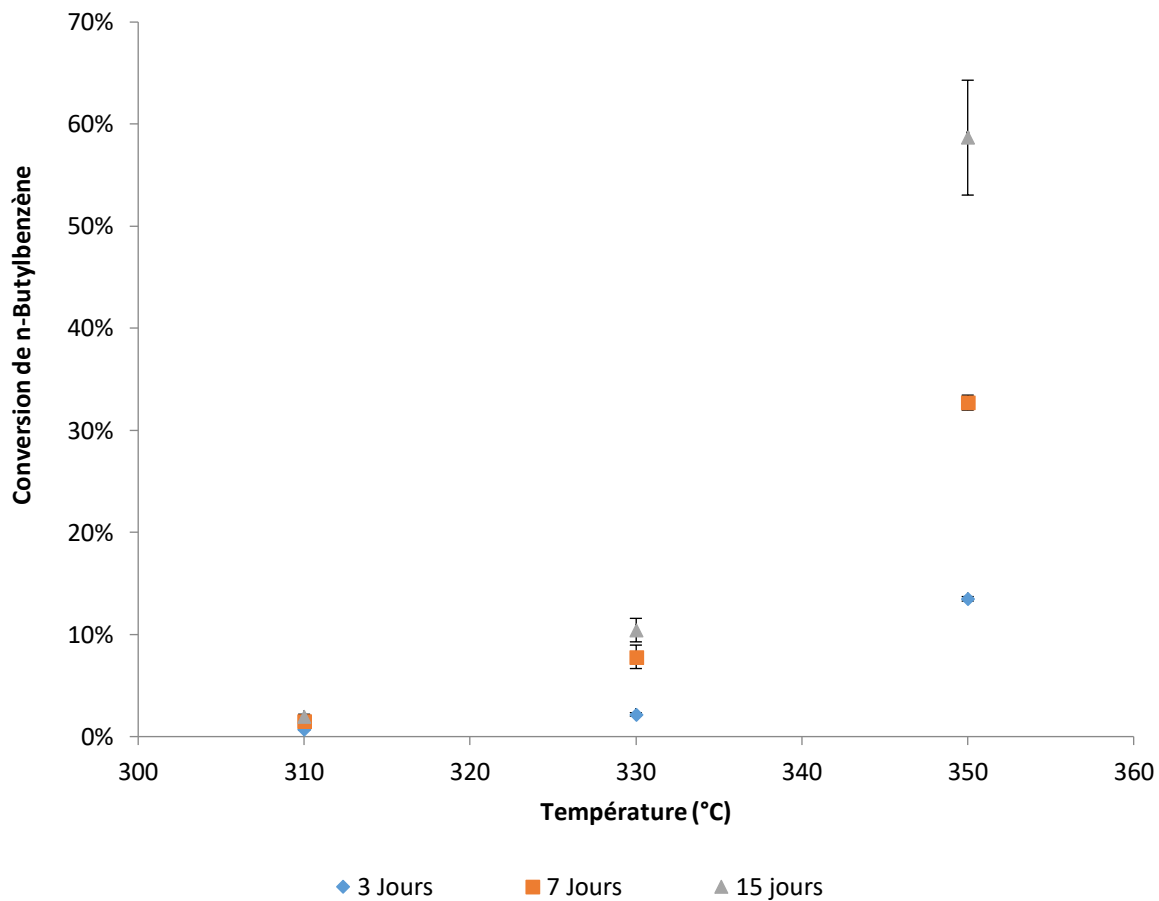


Figure 3- 6. Effet de la température sur la conversion du *n*-butylbenzène à 700 bar pour différentes durées de pyrolyse.

3.1.4.2. Sélectivité des produits

La sélectivité d'un composé ou famille de composés (S_i) par rapport au réactif est définie par l'équation 3-3 comme le nombre de moles du composé d'intérêt (n_i) divisé par le nombre total de moles de n-butylbenzène ayant réagi (n_{nBB}^r). Ceci est équivalent au rapport entre le nombre de moles du composé d'intérêt sur la somme des moles des produits de pyrolyse ($\sum_i n_i$).

$$S_i = \frac{n_i}{n_{nBB}^r} = \frac{n_i}{n_{nBB}^0 - n_{nBB}^f} \cong \frac{n_i}{\sum_i n_i} \text{ Eq. 3-3}$$

L'évolution des sélectivités des différentes familles de produits par rapport à la conversion du n-butylbenzène dans chaque condition expérimentale est montrée dans le Tableau 3-3.

Temps (Jours)	T. (°C)	Conversion	Sélectivité					
			Alcanes	Alkyl-arom. légers (C≤10)	Alkyl-arom. lourds (C>10)	Naphtalènes	Bi- et tri- aromatiques	Allyl-arom
3	310	0,7%	5,0%	17,6%	5,4%	32,7%	7,1%	32,2%
7	310	1,5%	6,3%	22,5%	7,7%	26,7%	13,0%	23,8%
15	310	2,0%	8,0%	35,7%	8,7%	11,3%	22,0%	14,4%
3	330	2,2%	11,8%	42,5%	13,3%	8,1%	11,3%	13,0%
7	330	8,0%	5,8%	38,2%	31,9%	8,9%	10,7%	4,5%
15	330	10,9%	13,4%	50,0%	25,1%	4,4%	4,3%	2,9%
3	350	13,8%	8,2%	45,0%	31,6%	4,8%	7,7%	2,7%
7	350	32,8%	15,1%	51,2%	22,3%	4,8%	4,9%	1,7%
15	350	61,8%	19,1%	58,9%	13,9%	5,0%	2,6%	0,6%

Tableau 3-3. Sélectivités des produits de pyrolyse par famille en fonction de la conversion du n-butylbenzène.

3.1.4.3. Distribution des produits regroupés par famille.

Les fractions molaires des alcanes et des composés alkyl-aromatiques légers et lourds augmentent très rapidement avec la température. D'autre part, la formation des composés naphtaléniques et des composés bi- et tri- aromatiques décrivent des tendances qui semblent linéaires. (Figure 3- 7).

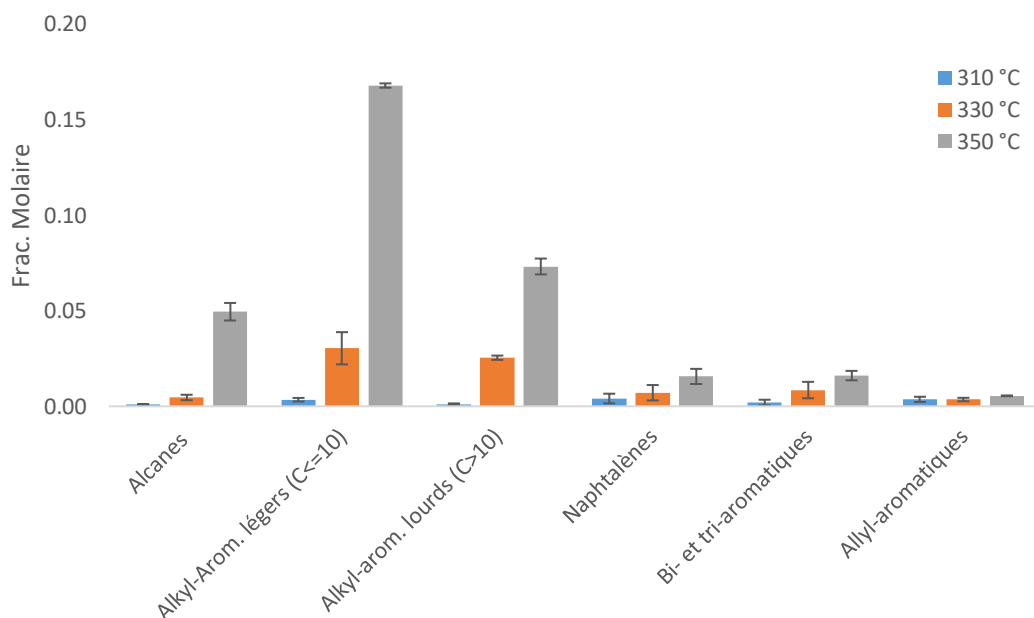


Figure 3- 7. Effet de la température de pyrolyse sur la fraction molaire des produits de craquage du *n*-butylbenzène (7 jours et 700 bar).

En accord avec l'évolution de la conversion en fonction du temps de pyrolyse, les fractions molaires des produits augmentent plus doucement avec le temps de pyrolyse qu'avec la température de réaction. Les teneurs en familles de composés plus lourds que le réactif, augmentent plus rapidement entre 3 et 7 jours qu'entre 7 et 15 jours. C'est le cas de la famille des alkyl-aromatiques lourds dont la vitesse moyenne de formation ($r_i = \frac{\Delta n_i}{\Delta t}$) à 350°C dans l'intervalle de 3 à 7 jours est d'environ 4,7 $\mu\text{mol/jour}$ (0,20 $\mu\text{mol/h}$), et diminue à 1,0 $\mu\text{mol/jour}$ (0,04 $\mu\text{mol/h}$) dans l'intervalle de 7 à 15 jours. (Figure 3- 8)

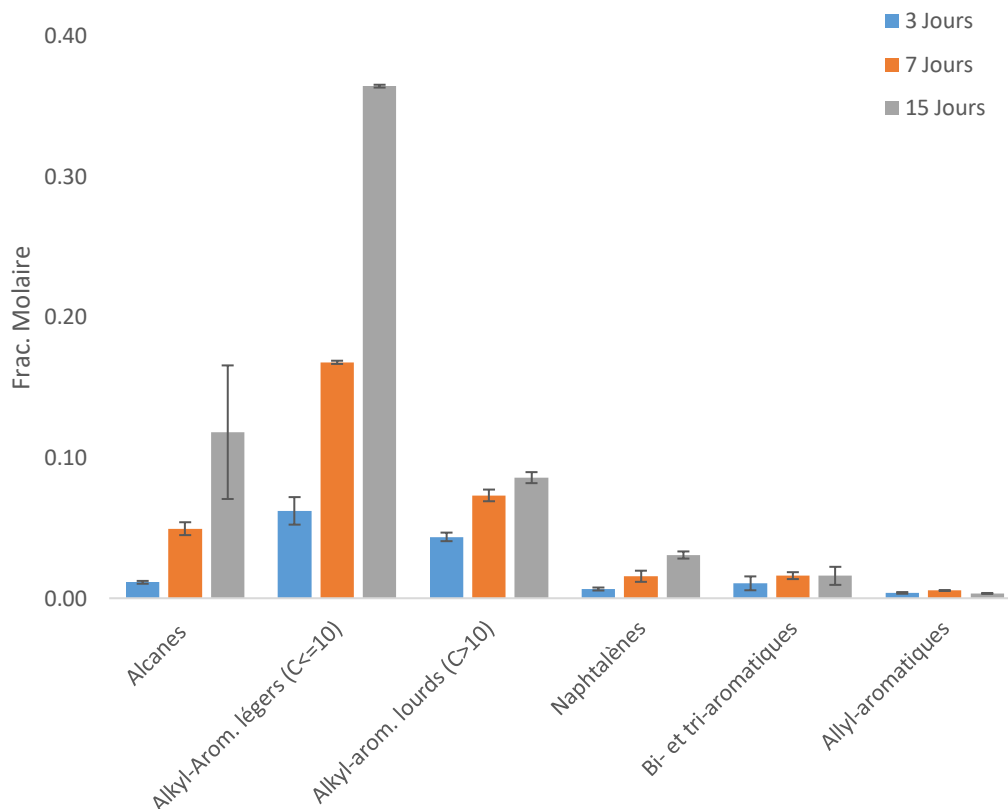


Figure 3- 8. Effet de la durée de pyrolyse sur les produits de craquage du *n*-butylbenzène à 350°C et 700 bar.

Comme conséquence de l'augmentation quasi linéaire de la fraction molaire des alcanes et des composés alkyl-aromatiques légers avec la température et le temps de pyrolyse (Figure 3- 8), ces deux familles de composés deviennent majoritaires (sélectivité de 19,1% et 58,9% respectivement) (Tableau 3- 3 et Figure 3- 9) même si à très faible avancement (310°C pendant 3 jours) les composés allyl-aromatiques (% molaire = 0,27% ; S_i = 32,7%) et les composés naphtaléniques (% molaire = 0,27% ; S_i = 32,2%) sont les plus importants. (Figure 3- 10).

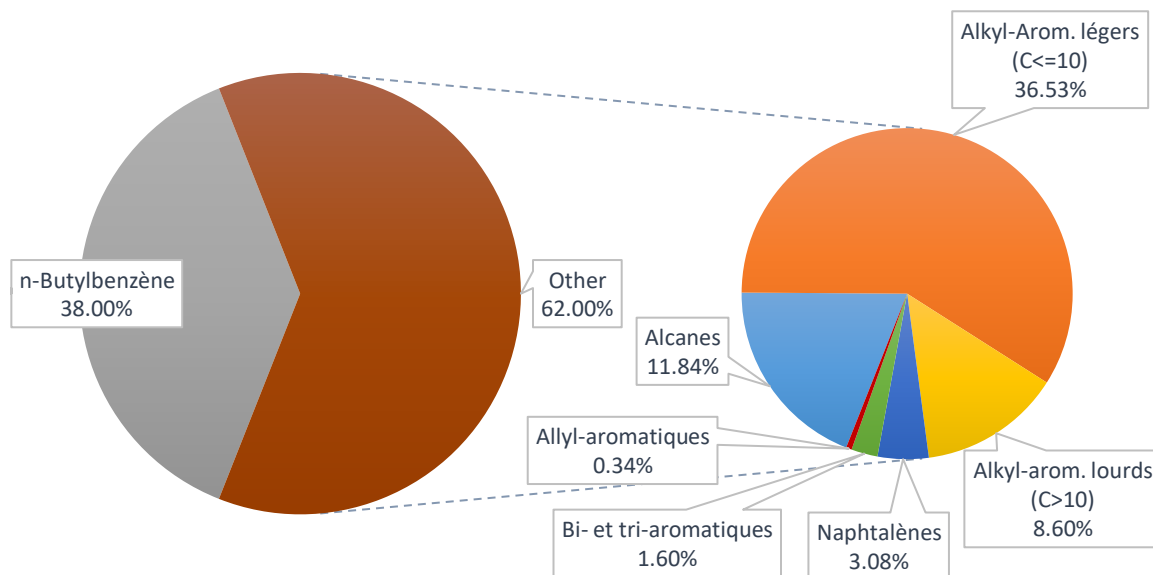


Figure 3- 9. Distribution (en % molaire) des produits de pyrolyse de *n*-butylbenzène pur à haute conversion (350°C et 700 bar pendant 15 jours).

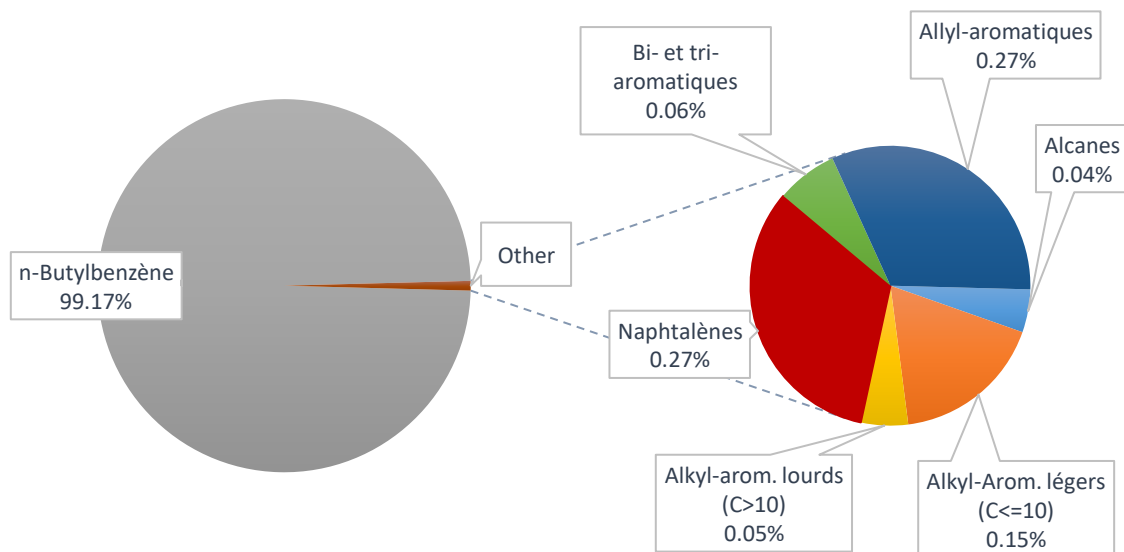


Figure 3- 10. Distribution (en % molaire) des produits de pyrolyse du *n*-butylbenzène pur à basse conversion (310°C et 700 bar pendant 3 jours)

A faible avancement de pyrolyse (310°C), l'écart type des dosages pour toutes les familles de composés varie entre 12,1% et 73,7%. Les écart-types diminuent fortement à hautes conversions (350°C) sauf pour les alcanes ainsi que pour les composés bi- et tri- aromatiques dont les écarts-types varient entre 12,7% et 40,3%. Par ailleurs, on observe que pour les expériences à 350°C pendant 15 jours, les écarts-types des produits sont : 0,3% pour les alkyl-aromatiques légers, 4,6 % pour les alkyl-aromatiques lourds, 8,3% pour les naphthalènes, 40,2% pour les alcanes et 40,3% pour les bi- et tri-aromatiques (Figure 3- 8).

3.1.4.3.1. Produits majeurs à basse conversion du n-butylbenzène

Les composés majeurs de pyrolyse à faible avancement de réaction pour les pyrolyses à 310°C pendant 3 jours sont les composés allyl-aromatiques et naphthaléniques (Figure 3- 11). Le styrène ($S_i = 19,8\%$; Frac. mol = $1,4 \times 10^{-3}$) est le composé majeur suivi par le méthyl-indane ($S_i = 18,2\%$ Frac. mol = $1,3 \times 10^{-3}$), l'indane ($S_i = 14,5\%$ Frac. mol = $1,0 \times 10^{-3}$) et le 2-méthyl-1-propenylbenzène ($S_i = 12,4\%$; Frac. mol = $8,9 \times 10^{-4}$). Dans ces conditions, le propane ($S_i = 4,0\%$; Frac. mol = $2,8 \times 10^{-4}$) est plus concentré que l'éthane ($S_i = 1,1\%$ Frac. mol = $7,3 \times 10^{-5}$) tandis que le toluène ($S_i = 10,2\%$; Frac. mol = $7,3 \times 10^{-4}$) et le 3-propyl-butylbenzène ($S_i = 5,4\%$; Frac. mol = $3,9 \times 10^{-4}$) ont des concentrations intermédiaires.

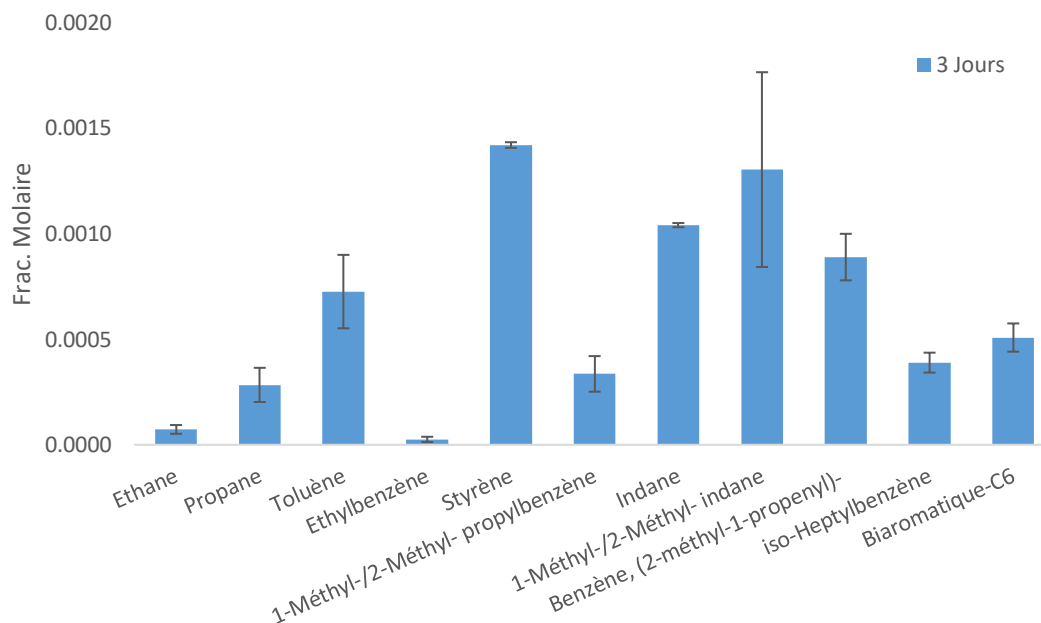


Figure 3- 11. Distribution en fraction molaire des produits de pyrolyse à faible avancement de réaction (310°C, 3 jours et 700 bar).

3.1.4.3.2. Produits majeurs à moyenne et haute conversion du *n*-butylbenzène

Les produits majeurs de pyrolyse du *n*-butylbenzène à moyenne et haute conversion sont le toluène, l'éthane, les isomères du *n*-heptylbenzène, notamment le 1-propyl-butylbenzène ; et les isomères du *n*-butylbenzène : 1-méthyl-propylbenzène et 2-méthyl-propylbenzène (Figure 3- 12). Ces composés représentent entre 56% et 76% du total des produits pour les pyrolyses à 330°C et 350°C.

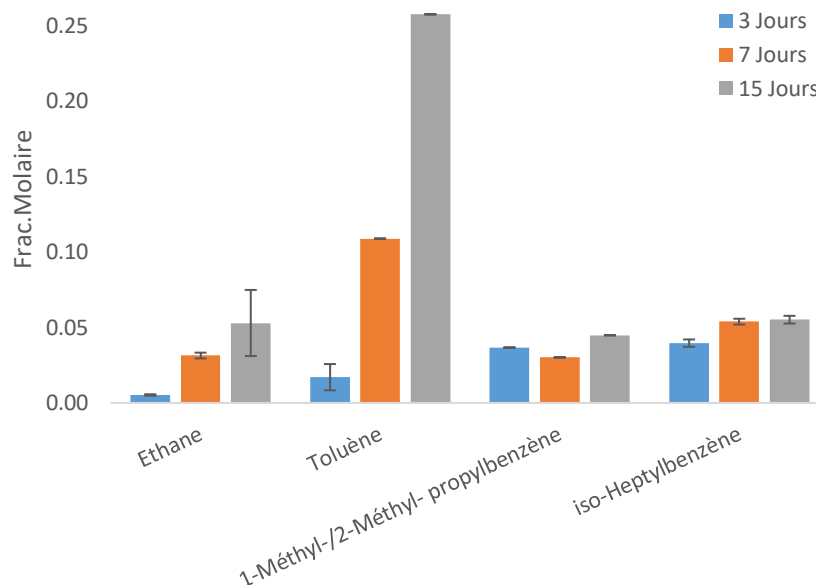


Figure 3- 12. Distribution en fraction molaire des 4 composés majeurs lors de la pyrolyse de *n*-butylbenzène à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

3.1.4.3.3. Alcanes

Dans le groupe des alcanes, le propane est le composé le plus abondant pour une durée de 3 à 15 jours de pyrolyse à 310°C (Figure 3- 13). Cependant à 330°C, l'éthane est le produit majoritaire. On observe aussi que la formation du méthane devient très importante à 15 jours de pyrolyse. La concentration du butane reste basse même pour 15 jours de pyrolyse (Figure 3- 14). Il faut noter cependant que les alcanes pourraient coéluer avec les alcènes, ce qui nuance cette analyse.

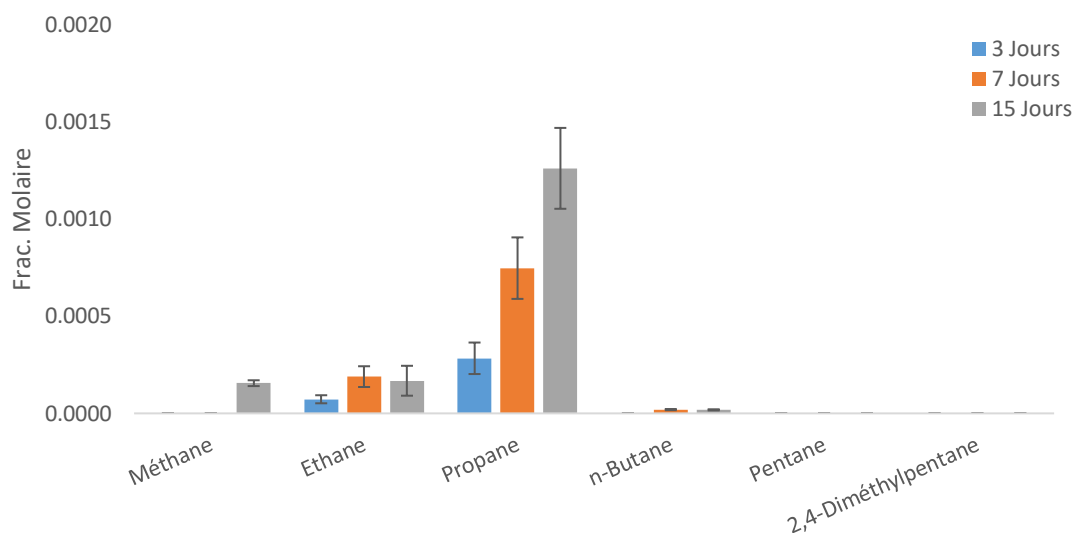


Figure 3- 13. Distribution de la fraction molaire des alcanes lors de la pyrolyse de *n*-butylbenzène à 700 bar et 310°C en fonction de la durée de pyrolyse.

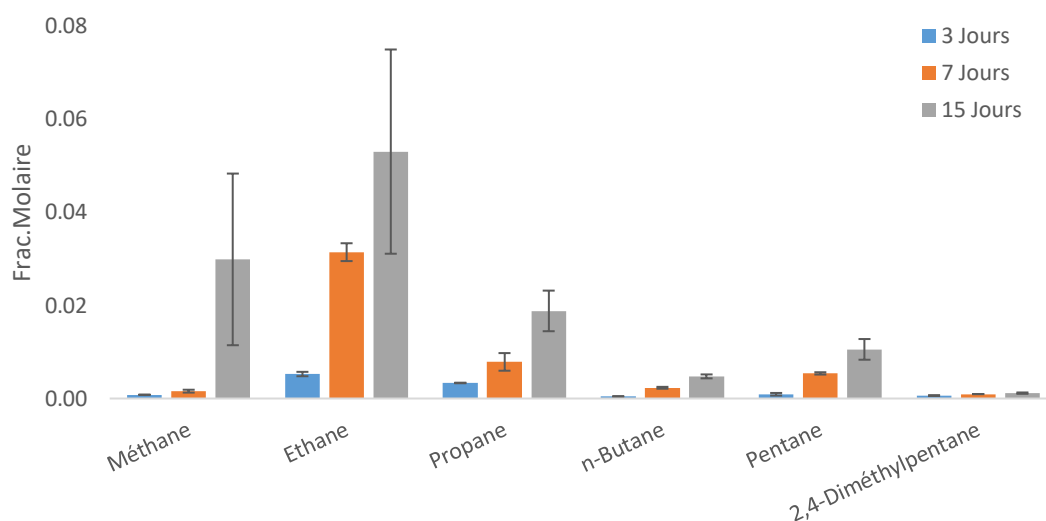


Figure 3- 14. Distribution de la fraction molaire des alcanes lors de la pyrolyse de *n*-butylbenzène à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

Pour les faibles taux de conversion associés aux pyrolyses à 310°C, on observe que l'écart-type de dosage varie entre 19% et 27% pour les alcanes (Figure 3- 13). Aux taux de conversion du *n*-butylbenzène plus élevés, associés aux hautes températures, l'écart-type est plus bas. Pour les pyrolyses faites à 350°C l'écart type pour les alcanes varie entre 9% et 40% (Figure 3- 14).

3.1.4.3.4. Alkyl-aromatiques légers

D'autre part, parmi les produits alkyl-aromatiques légers, la concentration de toluène augmente d'un facteur 3,1 entre 3 et 7 jours, et d'un facteur 2,1 entre 7 et 15 jours de pyrolyse à 350°C (Figure 3- 12). Le 1-méthyl-propylbenzène et le 2-méthylpropylbenzène restent les deuxièmes composés les plus abondants parmi les composés alkyl-aromatiques avec une sélectivité de 7,2% (Frac. mol = 0,045) par rapport à l'ensemble des produits de pyrolyse) à 350°C et 15 jours, suivis par l'éthylbenzène dont la sélectivité est de 6,1% (Frac. mol = 0,038) (Figure 3- 15) aux mêmes conditions expérimentales.

A faible degré d'avancement de réaction (pyrolyses à 310°C), l'écart-type pour les alkyl-aromatiques légers est entre 16% et 27%.

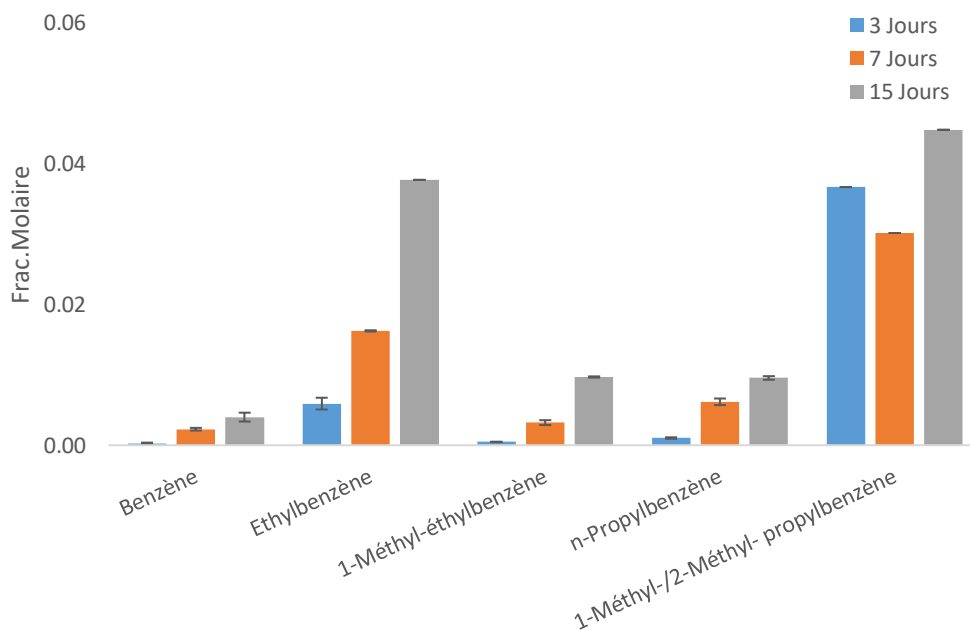


Figure 3- 15. Distribution de la fraction molaire des produits alkyl-aromatiques légers (sans toluène) lors de la pyrolyse du *n*-butylbenzène à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

3.1.4.3.5. Alkyl-aromatiques lourds et allyl-aromatiques

Dans le groupe des alkyl-aromatiques lourds, on retrouve un grand nombre de composés identifiés mais ce sont les isomères de l'heptylbenzène qui sont les composés majeurs, notamment le 1-propylbutylbenzène (Figure 3- 12). Les iso-heptylbenzènes constituent 8,9% (Frac. mol = 0.055) du total des produits à 350°C et 15 jours de pyrolyse, et ils atteignent jusqu'à 30,8% (Frac. molaire = 0.025) à 330°C et 7 jours. D'autre part,

les alkyl-aromatiques lourds tels que le n-octylbenzène et l'iso-décylbenzène sont présents en faible quantité par rapport aux autres composés de ce groupe et ne représentent qu'au maximum 0,4% (Frac. mol = 5×10^{-4}) de tous les produits de pyrolyse (Figure 3- 16).

Pour les faibles taux de conversion associés aux pyrolyses à 310°C, l'écart-type du dosage de cette famille de produits varie entre 12% et 28%. Pour les pyrolyses faites à 350°C l'écart-type est plus faible et varie entre 0,3% et 16%.

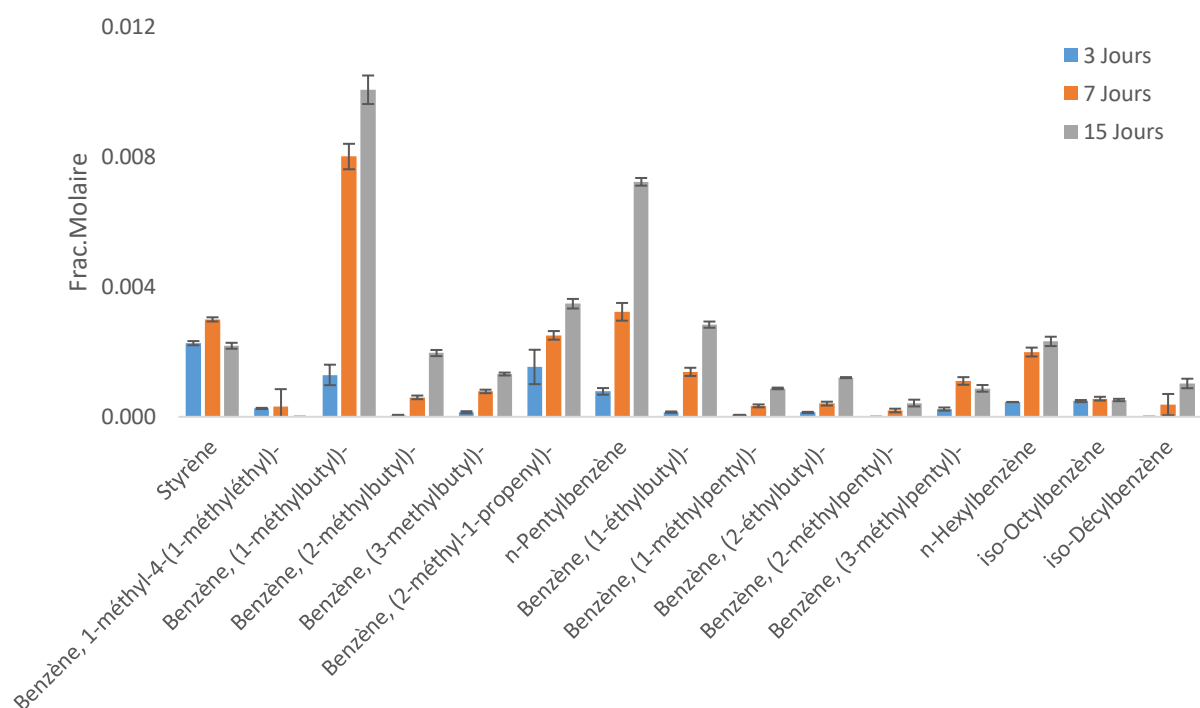


Figure 3- 16. Distribution des composés alkyl-aromatiques lourds (sans iso-heptylbenzène) lors de la pyrolyse du n-butylbenzène à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

Les composés allyl-aromatiques identifiés dans les conditions expérimentales sont uniquement le styrène et le 2-méthyl-1-propenylbenzène dont la sélectivité maximale est atteinte à 310°C et 3 jours (Figure 3- 11) (cf. 3.1.4.2.2.1). Pour toutes les conditions expérimentales, la fraction molaire du styrène reste comprise entre 0,001 et 0,002. En revanche, la fraction molaire du 2-méthyl-1-propenylbenzène varie entre 0,004 et 0,011 et augmente avec la température et la durée de pyrolyse (Figure 3- 16). L'écart-type du dosage de ces composés est au maximum 41%.

3.1.4.3.6. Naphtalènes

Les indanes substitués par un méthyle, suivis par le naphtalène, sont les composés les plus abondants dans la famille des composés naphtaléniques (Figure 3- 17) et leurs sélectivités varient entre 18,2%, à conversion modérée du *n*-butylbenzène (18,3%), et 0,2%, à haute conversion. Ces composés ont une augmentation constante de leurs concentrations avec le temps de pyrolyse.

Les écarts-types de dosage pour ces composés à faible avancement de pyrolyse (310°C) sont entre 20% et 50%. Aux taux d'avancement moyens et élevés (330°C et 350°C), l'écart-type est plus bas. Pour les pyrolyses faites à 350°C, l'écart-type varie entre 8,3% et 25,4% (Figure 3- 18). Néanmoins pour le méthylindane l'écart-type peut monter jusqu'à 115% dû à la proximité de ce pic avec le *n*-butylbenzène résiduel dans les chromatogrammes.

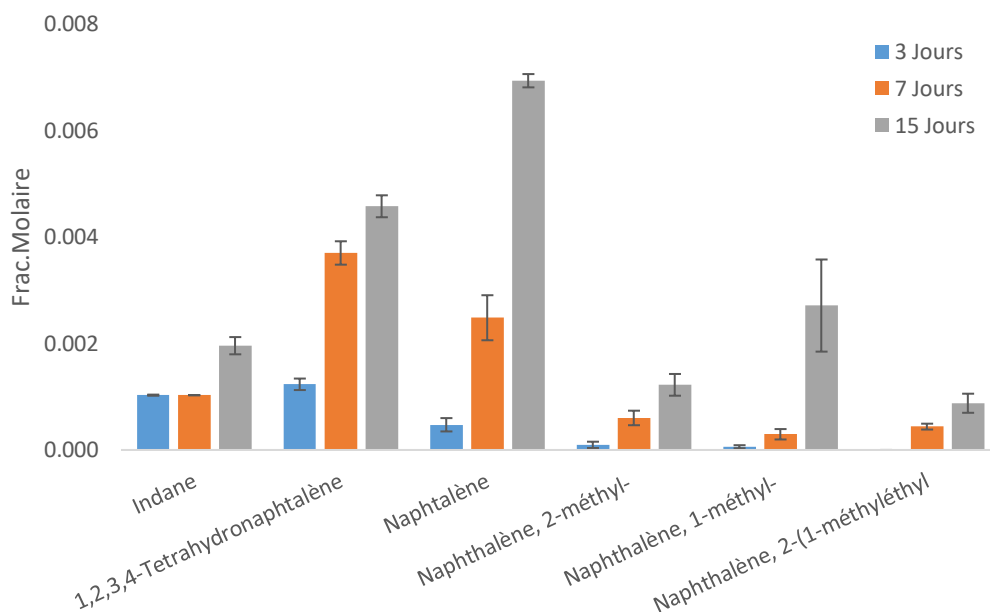


Figure 3- 17. Distribution en fraction molaire des naphtalènes lors de la pyrolyse du *n*-butylbenzène à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

3.1.4.3.7. Composés bi- et tri-aromatiques

Finalement parmi les composés bi- et tri- aromatiques, les composés les plus abondants sont les Biaromatiques-C5 et les Biaromatiques-C6. L'augmentation de la concentration en fonction du temps de

pyrolyse pour ce groupe de composés est plus lente, et elle est marquée par la diminution de la concentration de certains composés à 15 jours de pyrolyse (Figure 3- 18).

L'écart type lors de la quantification de ce type de composés Biaromatique-C5, Biaromatique-C6 est très élevé et peut atteindre jusqu'à 1,7 fois la valeur moyenne. Ceci s'explique par l'addition des erreurs de quantification des composés à très faible concentration lorsque ceux-ci sont regroupés dans les pseudo-composés tels que le Biaromatique-C5 et le Biaromatique-C6.

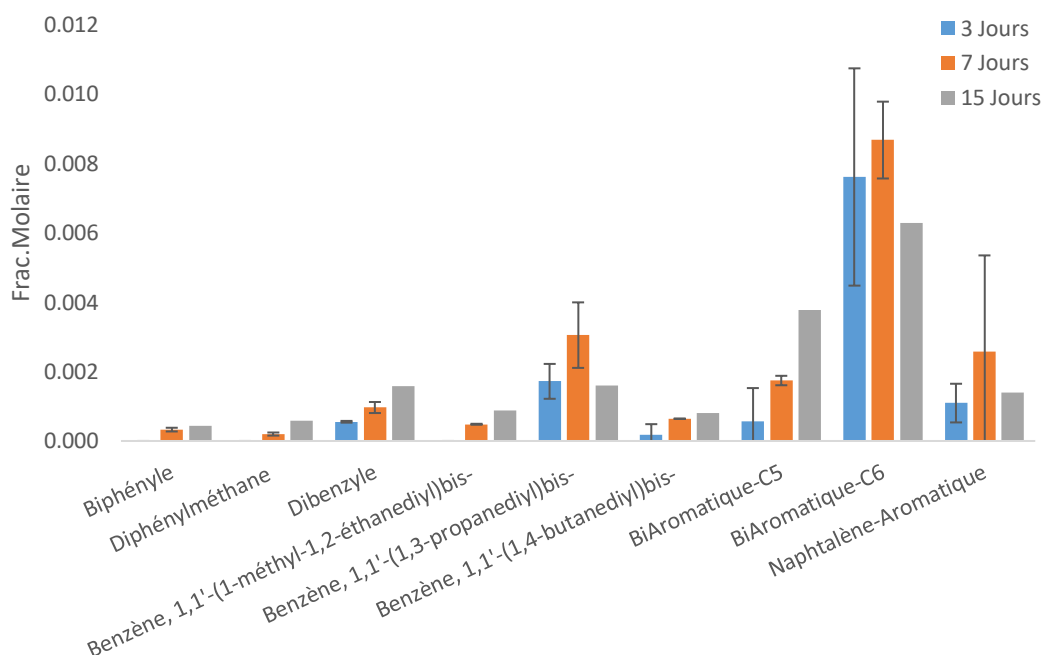


Figure 3- 18. Distribution des composés bi- et tri-aromatiques lors de la pyrolyse de *n*-butylbenzène à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

3.1.5. Comparaison avec les résultats de pyrolyse des composés alkyl-aromatiques issus de la littérature.

L'effet de la longueur de la chaîne aliphatique sur la pyrolyse des alkylbenzènes a été l'objet de plusieurs études, notamment dans le cadre de la modélisation des fractions aromatiques des pétroles et des études de la stabilité des jets fuels. A pressions supérieures à 1 bar, et températures entre 290°C et 700°C, l'effet de la longueur de la chaîne aliphatique a été étudié pour des longueurs comprises entre 1 (Lannuzel, 2007; Lannuzel et al., 2010a) et 28 atomes de carbone (Billaud et al., 1988). Dans ce contexte, certains auteurs

ont essayé de prédire la réactivité de cette famille de composés en fonction de la taille (Savage and Korotney, 1990) ainsi que de la structure (Leigh et al., 1952; Peng et al., 1992) de la chaîne latérale.

La vitesse de craquage des composés alkyl-aromatiques de chaîne latérale de même longueur, varie avec leurs structures. Dans le cas des isomères du butylbenzène, l'ordre de stabilité, du moins au plus stable, est : le *n*-butylbenzène, le 1-méthylpropylbenzène, le 2-méthylpropylbenzène et le 1,1-diméthyléthylbenzène (Peng et al., 1992). Ceci est en relation directe avec les énergies de liaison.

La réactivité des composés alkyl-aromatiques varie avec la longueur de la chaîne aliphatique. On peut distinguer les alkyl-aromatiques dont la chaîne latérale a au moins 4 carbones, et les composés alkyl-aromatiques de chaîne latérale entre 1 et 3 carbones. Dans certaines études de craquage des composés alkyl-aromatiques lourds, la présence de composés aromatiques bi-cycliques tels que l'indane, la tétraline et des naphtalènes est mise en évidence (Behar et al., 2002; Billaud et al., 1988; Burklé-Vitzthum et al., 2003; Dominé, 1991; Mandal et al., 2011; Savage and Klein, 1987). En revanche, pour les études de craquage des alkylbenzènes légers, les composés naphtaléniques ne sont pas rapportés comme des produits de pyrolyse (Chen and Froment, 1991b, 1991a; Lannuzel et al., 2010a; Safarik and Strausz, 1997).

A des pressions proches de la pression atmosphérique, le craquage est gouverné par des processus monomoléculaires qui ont comme résultat la production de composés insaturés, alcènes et allyl-aromatiques (Billaud et al., 1988; Chen and Froment, 1991a). Pour la pyrolyse de l'iso-propylbenzène à des pressions proches de la pression atmosphérique, les produits principaux sont le styrène, le α -méthylstyrène, le méthane, l'éthylène et le propylène, pour des conversions allant jusqu'à 60% (Chen and Froment, 1991a). Aux pressions élevées, éloignées de la pression atmosphérique, les produits principaux sont du toluène, et de l'éthylbenzène accompagnés de l'alcène dont la taille est de $n-1$ le nombre de carbones de la chaîne aliphatique du réactif. De plus, parmi les produits lourds, se trouvent des composés biaromatiques à chaîne intermédiaire variable ainsi que des alkyl-aromatiques plus grands que le réactif comme du nonadécylbenzène pour la pyrolyse du décylbenzène (Burklé-Vitzthum et al., 2003) ou du undécylbenzène pour la pyrolyse de l'hexylbenzène (Carr et al., 2015). Ce sont des produits d'addition, réactions bimoléculaires caractéristiques des hautes pressions.

La pyrolyse du *n*-butylbenzène a été étudiée à des très basses pressions, de 0,02 bar, (Esteban et al., 1963; Leigh and Szwarc, 1952) jusqu'à 15600 bar (Dominé, 1991). De même, les températures de pyrolyse varient, de 290°C (Dominé, 1991) à 700°C (Leigh and Szwarc, 1952).

A faible pression ($P < 1$ bar), les produits majeurs de pyrolyse sont en ordre décroissant du styrène, éthane, éthylène, propylène, toluène et méthane (Rebick, 1980). La présence d'alkylbenzènes est rapportée, mais la longueur et la structure de la chaîne aliphatique ne sont pas spécifiées, s'agissant très probablement des composés alkyl-aromatiques légers (*e.g.* éthylbenzène et propylbenzène) (Yu and Eser, 1998b). De même, la présence de dibenzyle et de 2-propénylbenzène est observée (Freund and Olmstead, 1989).

Dans le contexte de pyrolyse à pressions moyennes ($7 \text{ bar} < P < 86 \text{ bar}$), les produits majeurs de pyrolyse du n-butylbenzène sont le styrène et le toluène (Yu and Eser, 1998b). Parmi les produits du craquage primaire, ces études rapportent les alcanes et les alcènes légers (C_1 - C_3), le benzène, l'éthylbenzène, la tétraline et le 2-propénylbenzène. Comme conséquence de l'augmentation en pression, plusieurs composés secondaires issus des réactions d'addition sont identifiés : du pentane, du 2-méthylbutane, du n-propylbenzène, de l'iso-propylbenzène, de l'iso-butylbenzène, du sec-butylbenzène, du n-pentylbenzène, du 1-propylbutylbenzène, du 1,3-diphénylpropane, du 1,4-diphénylbutane et des C_6 -diphényles. Ces études montrent que la distribution des produits change complètement avec la pression. A basse pression et haute température, la sélectivité en styrène est plus importante que celle en toluène contrairement aux conditions de haute pression et basse température où la sélectivité en toluène par rapport au styrène est plus grande. A des pressions élevées, les molécules plus grandes que le n-butylbenzène sont plus nombreuses. Parmi ces molécules de haute masse molaire, les isomères du n-heptylbenzène sont les produits majeurs, suivis par les isomères ramifiés du pentylbenzène et de l'hexylbenzène. A conversion constante, la sélectivité en styrène et en allylbenzènes augmente avec la température de pyrolyse. Cependant, la sélectivité en allylbenzènes et en styrène chute avec l'augmentation de la conversion, à température constante. Le type de pyrolyse utilisé ici ne permet pas de suivre l'évolution de la conversion à pression constante car celle-ci varie avec la conversion dans un réacteur isochorique. Dans certains de ces articles, des voies réactionnelles et des mécanismes radicalaires de craquage du n-butylbenzène ont été proposés (Freund and Olmstead, 1989; Yu and Eser, 1998b). Dans les conditions expérimentales utilisées, ils concluent que la pyrolyse de n-butylbenzène dans les conditions supercritiques favorise les réactions d'addition par rapport aux pyrolyses en conditions subcritiques.

A haute pression ($P > 100 \text{ bar}$), la pyrolyse du n-butylbenzène a été étudiée par Dominé (1991) qui s'intéresse à l'effet des très hautes pressions entre 210 bar et 15600 bar, à des températures entre 290°C et 365°C. Dans ces conditions, les produits principaux sont le toluène, l'éthane, le propane, le propylène, le butane, le 2-méthylbutylbenzène ainsi que les isomères du heptylbenzène et du C_6 -biphenyle. Bien que le styrène soit observé dans les conditions de pyrolyse, c'est un produit mineur. Les autres produits de

réaction sont l'iso-propylbenzène, le 1-propylbenzène, l'éthylbenzène, le méthylindane. Il observe aussi des produits d'addition tels que de l'hexane, de la tétraline, du 2-diphenylpropane et le 2-diphenylbutane. Les produits du craquage primaire comme le toluène, l'éthane et le propane diminuent avec l'augmentation de la pression à conversion constante du *n*-butylbenzène. Les sélectivités en toluène et en éthane augmentent avec la conversion du *n*-butylbenzène. Concernant les composés lourds (produits d'addition), la sélectivité augmente avec la pression jusqu'à environ 3000 bar. Ensuite, aux pressions plus élevées, la sélectivité décroît. La formation des composés lourds, tels que les composés biaromatiques, est expliquée par l'addition des radicaux alkyl-aromatiques légers sur le styrène. A des pressions très élevées, la diminution de la sélectivité des produits est probablement due à l'augmentation de la viscosité du milieu qui limite la mobilité des radicaux.

Nos travaux, réalisés à 700 bars et $250^{\circ}\text{C} \leq T \leq 350^{\circ}\text{C}$, gardent les mêmes tendances que celles décrites par les travaux de Dominé (1991) et de Yu and Eser (1998b). Les conditions d'analyse n'ont pas permis de séparer et de quantifier les alcènes majeurs (C_2 et C_3) attendus et trouvés lors des travaux précédents. De plus, pour notre étude, la pression de pyrolyse a été fixée à 700 bar et n'est pas une variable analysée comme pour les études menées par Dominé (1991) et par Yu and Eser (1998b). Dans nos conditions, la formation de composés d'addition est possible grâce à la haute pression qui favorise les réactions bimoléculaires. La pression, et par conséquent la viscosité du milieu, n'est pas assez élevée pour ralentir ces réactions biomoléculaires dû à l'effet de gel.

Bien que les données publiées par Dominé (1991) et par Yu et Eser (1998) n'ont pas été acquises aux mêmes conditions que celles de l'étude réalisée dans ce mémoire, certains de leurs résultats sont ici comparés en fonction de la conversion du *n*-butylbenzène. Les résultats issus de la publication de Dominé ont été obtenus par pyrolyse confinée à 357°C et 210 bar pour durées de 27h (1,1 jours), 53h (2,2 jours) et 190h (7,9 jours). En outre les données de Yu et Eser (1998) ont été obtenues par pyrolyse en milieu fermé à 425°C et dont la pression au début de réaction a été de 54,3 bar.

La présence des iso-heptylbenzènes et des composés bi aromatiques- C_6 confirme que les processus bimoléculaires sont importants dans les conditions expérimentales de ces travaux (Figure 3-9) dès les très faibles conversions de *n*-butylbenzène (0,7%). A 310°C (conversion < 2%) les sélectivités relativement élevées en composés allyl-aromatiques accompagnées de la présence en produits légers C_2 et C_3 , sont des indicateurs de décompositions par β -scission, ce qui suggère la coexistence des processus mono- et bimoléculaires à faibles conversions. Cette dernière hypothèse est confirmée par les sélectivités élevées en indane et méthylindane (à 310°C et 3 jours), dont la cyclisation des radicaux phénylbutyle et

phenylpropyle est faite par addition du centre actif en position ortho de la chaîne aliphatique (Figure 3-10).

Au-delà des très faibles conversions (> 2%) les produits majeurs sont du toluène, de l'éthane, des iso-heptylbenzènes et des isobutylbenzènes en accord avec les observations de Dominé (1991) et de Yu et Eser, (1998b) pour les pressions moyennes et hautes. De même, la faible concentration des allylbenzènes montre qu'ils sont consommés par des réactions d'addition de radicaux sur l'insaturation. Des mécanismes de craquage secondaire sont mis en évidence par la chute des sélectivités des composés bi- et tri-aromatiques avec l'augmentation de la conversion du n-butylbenzène (Tableau 3- 3) ; par la formation de certains alcanes notamment le pentane et des alkyl-aromatiques lourds (Figure 3-17), ainsi que par la formation du naphthalène et des naphthalènes mono- et bi substitués (Figure 3- 18).

Aux conversions élevées, les craquages successifs des produits majeurs, notamment des composés alkyl-aromatiques lourds, conduisent à un enrichissement en alcanes et composés alkyl-aromatiques légers (Figure 3- 11). Dans nos conditions expérimentales, les sélectivités en composés alkyl-aromatiques lourds et en composés naphthaléniques augmentent aux faibles conversions de n-butylbenzène, puis ils trouvent un maximum pour 7 jours de pyrolyse à 330°C avant de décroître aux taux de conversion plus élevés (Tableau 3- 3).

L'évolution des fractions molaires du toluène en fonction de la conversion de n-butylbenzène pour ces 3 études décrivent une tendance qui semble linéaire (Figure 3- 19). L'accord entre les 3 études est assez satisfaisant. Un léger décalage entre les 3 séries de données sur la Figure 3- 19 à conversion élevée de n-butylbenzène peut être attribuée à la différence de pression entre les études.

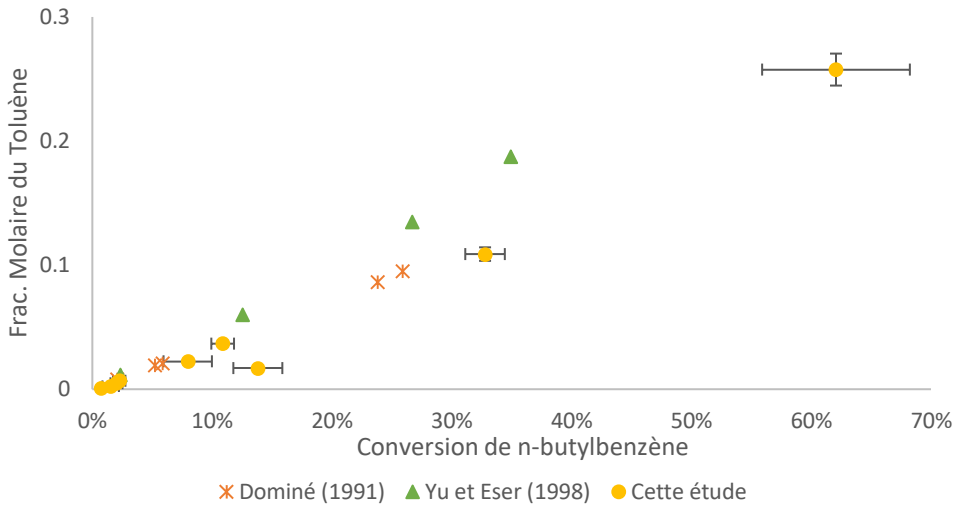


Figure 3- 19. Comparaison des études de pyrolyse de *n*-butylbenzène à haute pression (54 bar > P > 700 bar). Fraction molaire du toluène en fonction de la conversion de butylbenzène.

A conversion égale, l'étude à pression plus faible (Yu et Eser, 1998) a une sélectivité plus élevée en toluène par rapport aux autres études (Figure 3- 20). La pression de pyrolyse de notre étude est au maximum 12 fois plus élevée que la pression appliquée par Yu et Eser (1998) tandis que la pression appliquée à notre étude est 2,3 fois plus élevée que celle utilisée par Dominé (1991). Notre étude montre l'augmentation rapide en sélectivité de toluène à faible avancement avant de devenir relativement stable.

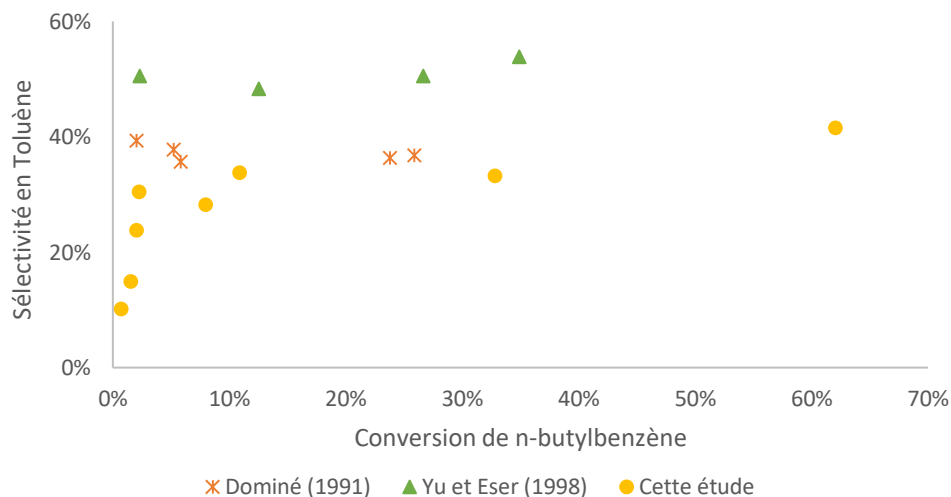


Figure 3- 20. Comparaison des études de pyrolyse de *n*-butylbenzène à haute pression (54 bar > P > 700 bar). Sélectivité (%) en toluène en fonction de la conversion de butylbenzène.

En outre, la formation de composés biaromatiques montre un bon accord parmi les 3 études de pyrolyse de n-butylbenzène (Figure 3- 21). On observe que la sélectivité en Biaromatique-C6 diminue avec la conversion, comme conséquence du craquage thermique des molécules lourdes. Ce craquage diminue la vitesse nette de formation de ce type de produits empêchant leur accumulation dans le système.

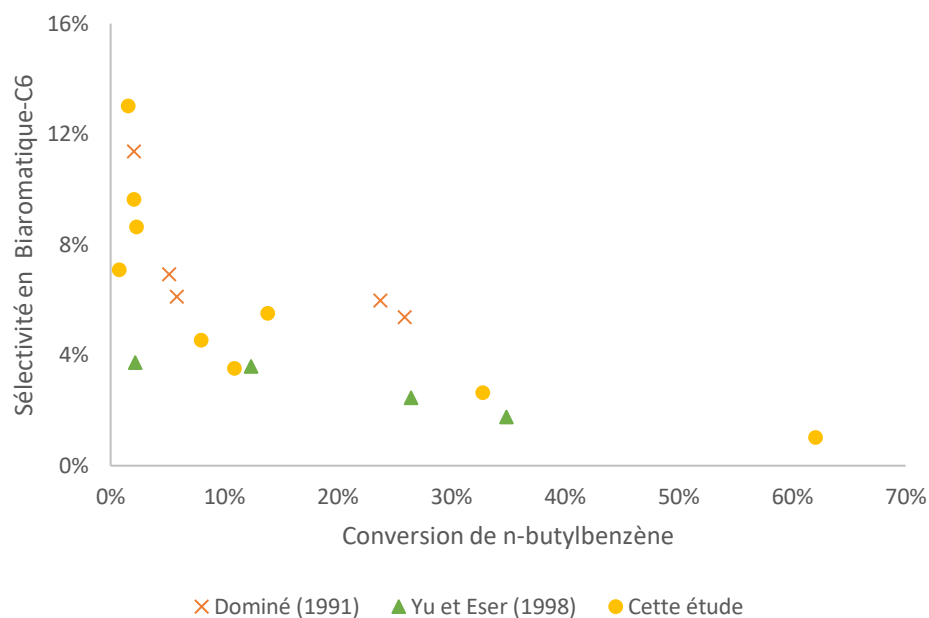


Figure 3- 21. Comparaison des études de pyrolyse de n-butylbenzène à haute pression (54 bar > P > 700 bar). Sélectivité (%) en composés Biaromatiques –C6 en fonction de la conversion de butylbenzène.

Concernant les composés alkyl-aromatiques lourds et, la comparaison de la fraction molaire de l'iso-heptylbenzène (1-propylbutylbenzène), les données montrent des tendances croissantes. Cependant les fractions molaires de notre étude sont largement supérieures à celles trouvées par Dominé (1991), et par Yu et Eser (1998) d'un facteur de 2,5 et de 12 respectivement, à conversion de 30% ce qui pourrait être dû aux différences de pression entre les conditions expérimentales de pyrolyse. Ceci suggère que l'effet de la pression sur la formation de produits varie avec la nature du produit (Figure 3- 22)

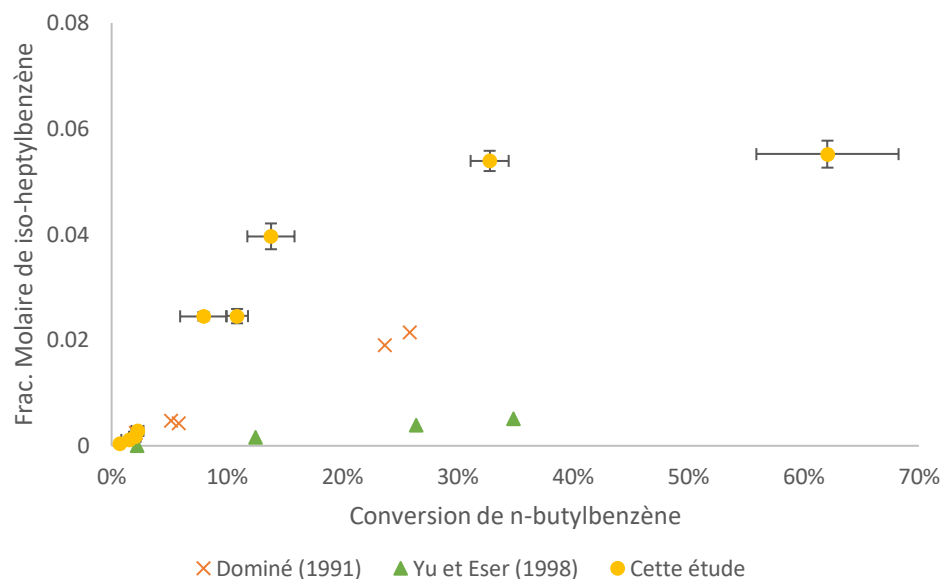


Figure 3- 22; Comparaison des études de pyrolyse de *n*-butylbenzène à haute pression (54 bar > P > 700 bar). Fraction molaire de l'iso-heptylbenzène en fonction de conversion (%) de *n*-butylbenzène.

En outre, et parmi les composés alkylaromatiques, on observe un bon accord entre les études de Dominé (1991) et Yu et Eser (1998) sur la fraction molaire du 1- et du 2- méthylpropylbenzène. Cependant, notre étude montre des fractions molaires double par rapport aux fractions molaires des études précédentes (Figure 3- 23)

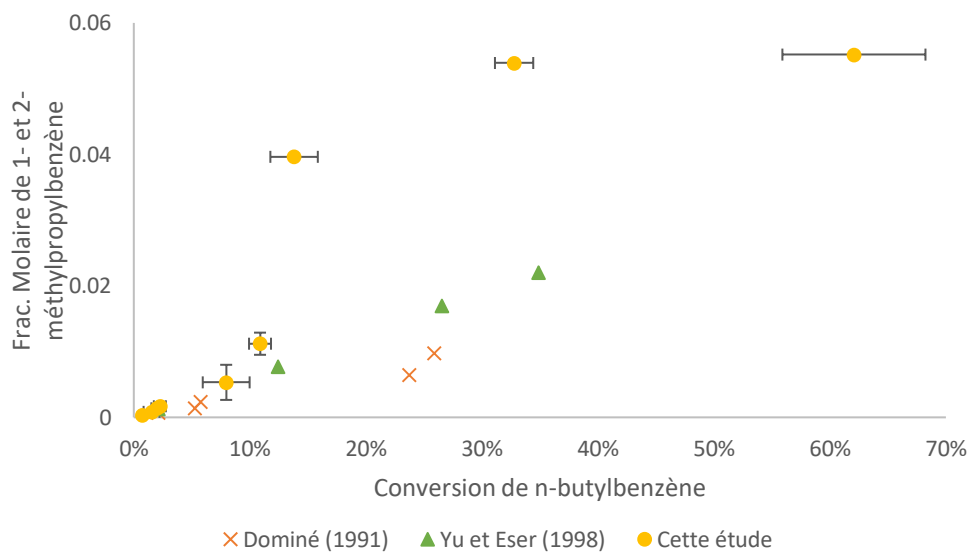


Figure 3- 23. Comparaison des études de pyrolyse de *n*-butylbenzène à haute pression (54 bar > P > 700 bar). Fraction molaire du 1- méthylpropylbenzène et du 2-méthylpropylbenzène en fonction de conversion (%) de *n*-butylbenzène.

Concernant les alcanes légers, les fractions molaires de l'étude de Dominé sont comparables avec notre étude avec un bon accord. (Figure 3- 24). Si la tendance décrite par les données de Dominé (1991) est légèrement supérieure à celle décrite par nos données, ce décalage peut être attribuée au décalage des conditions expérimentales.

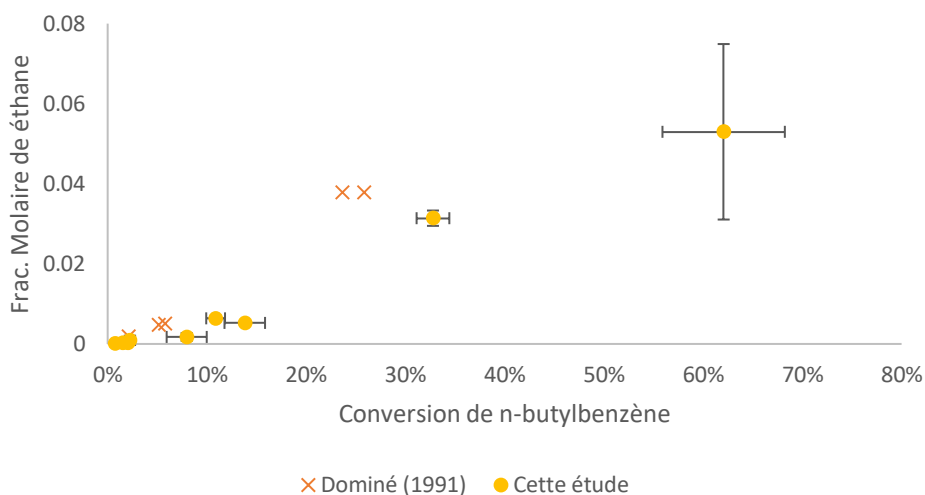


Figure 3- 24. Comparaison des études de pyrolyse de n-butylbenzène à haute pression (54 bar > P > 700 bar). Fraction molaire de l'éthane en fonction de la conversion de butylbenzène.

Pour les composés allyl-aromatiques, seuls les résultats obtenus par Yu et Eser (1998) concernant le styrène et le 2-méthyl-1-propénylbenzène sont comparables. L'évolution de la sélectivité en styrène avec la conversion montre une tendance décroissante pour l'étude de Yu et Eser (1998) ainsi que notre étude. (Figure 3- 25) A Conversion constante la sélectivité en styrène est plus élevée pour l'étude de Yu et Eser (1998) en accord à la pression de pyrolyse plus faible par rapport à notre étude.

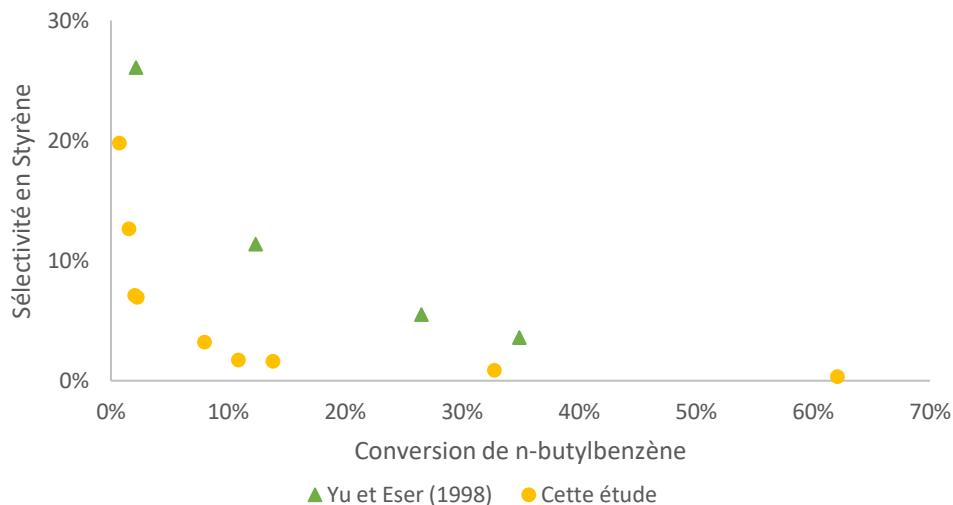


Figure 3- 25. Comparaison des études de pyrolyse de *n*-butylbenzène à haute pression (54 bar > P > 700 bar). Sélectivité (%) en styrène en fonction de conversion (%) de *n*-butylbenzène.

La présence des allylbenzènes est mentionnée par Yu et Eser dans leur travail, cependant la structure de cette molécule n'est pas clairement définie, s'agissant très probablement du propénylbenzène issu de la décomposition par β -scission du radical β -butylbenzène. Sur la Figure 3- 26 on observe la faible sélectivité en allyl-benzène dans l'étude de Yu et Eser (1998) qui diminue de 0,4% à 0,1%, ainsi que la décroissance de la sélectivité en 2-méthyl-1-propénylbenzène à faibles taux d'avancement de pyrolyse atteignant une valeur de 0,6% à 62% de conversion de *n*-butylbenzène.

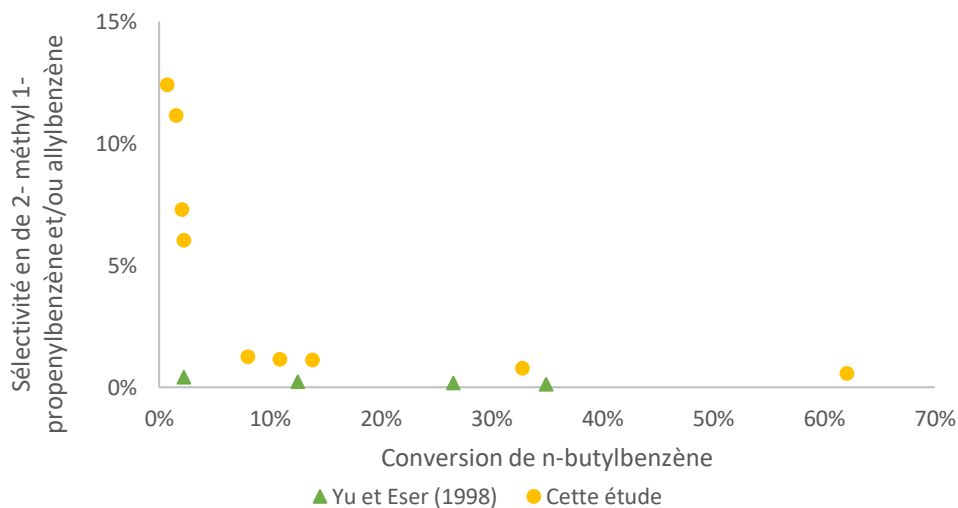


Figure 3- 26. Comparaison des études de pyrolyse de *n*-butylbenzène à haute pression (54 bar > P > 700 bar). Sélectivité (%) en 2-méthyl-1-propénylbenzène et en allylbenzène en fonction de conversion (%) de *n*-butylbenzène.

L'augmentation de la fraction molaire de benzène avec la conversion de n-butylbenzène décrit des tendances croissantes avec la conversion de n-butylbenzène (Figure 3- 27). Les données de notre étude sont en bon accord avec les données de Yu et Eser (1998). Cependant, on observe que pour nos conditions expérimentales, à faible conversion, les fractions molaires en benzène sont faibles par rapport à l'étude de Yu et Eser (1998). En effet, toutes les données de Yu et Eser (1998) cités sur la figure 3 -27 ont été obtenues à 425°C et pour des durées de pyrolyse variables, tandis que nos données à faible conversion de n-butylbenzène ont été obtenues à 310°C et 330°C.

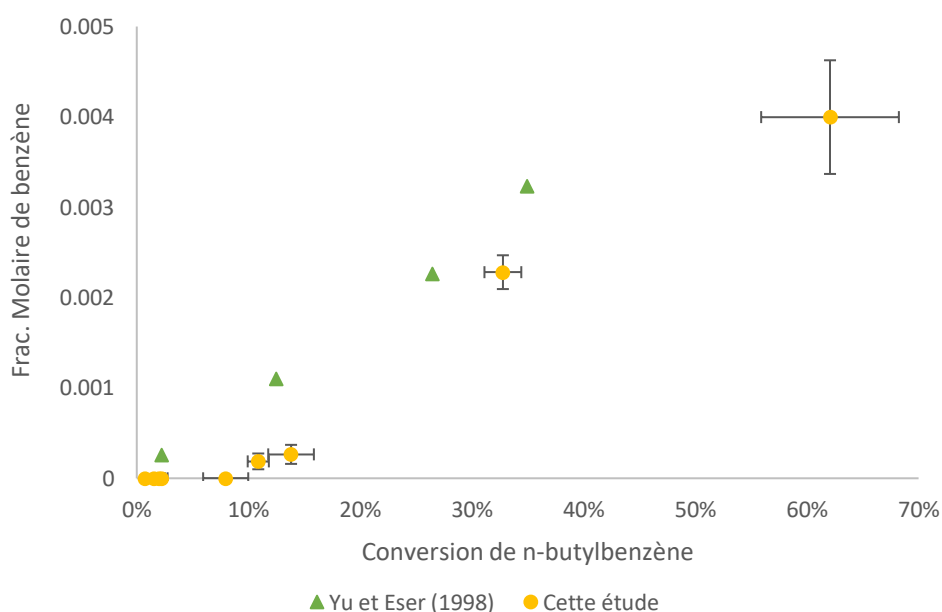


Figure 3- 27. Comparaison des études de pyrolyse de n-butylbenzène à haute pression ($54 \text{ bar} > P > 700 \text{ bar}$). Fraction molaire du benzène en fonction de conversion (%) de n-butylbenzène.

L'éthylbenzène a aussi été cité par Yu et Eser (1998) comme un des produits majeurs des pyrolyses dans leurs conditions expérimentales. Nos données de fractions molaires de l'éthylbenzène à faible conversion de n-butylbenzène montrent un bon accord avec les données de Yu et Eser (1998) (Figure 3- 28). Cependant à haute conversion, la fraction molaire rapportée par Yu et Eser (1998) est plus du double.

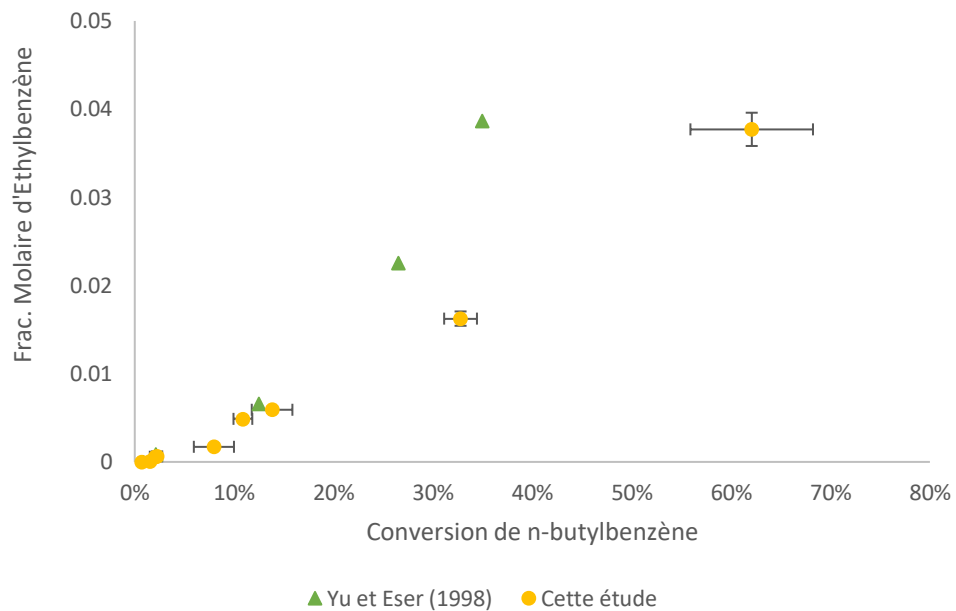


Figure 3- 28. Comparaison des études de pyrolyse de *n*-butylbenzène à haute pression (54 bar > P > 700 bar). Fraction molaire de l'éthylbenzène en fonction de conversion (%) de *n*-butylbenzène.

En outre le 1-méthyl-1-éthylbenzène (cumène), montre un bon accord entre l'étude de Yu et Eser (1998) en nos résultats expérimentaux (Figure 3- 29).

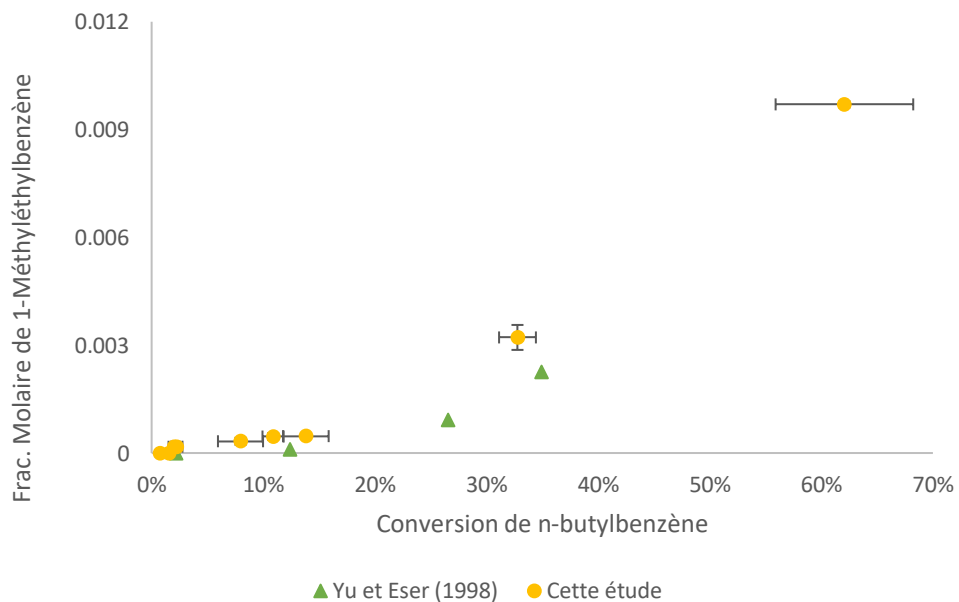


Figure 3- 29. Comparaison des études de pyrolyse de *n*-butylbenzène à haute pression (54 bar > P > 700 bar). Fraction molaire du 1-méthyléthyl benzène en fonction de conversion (%) de *n*-butylbenzène.

Finalement, comme on peut observer sur la Figure 3- 30, la fraction molaire du n-propylbenzène en fonction de la conversion de n-butylbenzène montre un très bon accord entre l'étude de Yu et Eser (1998) et notre étude.

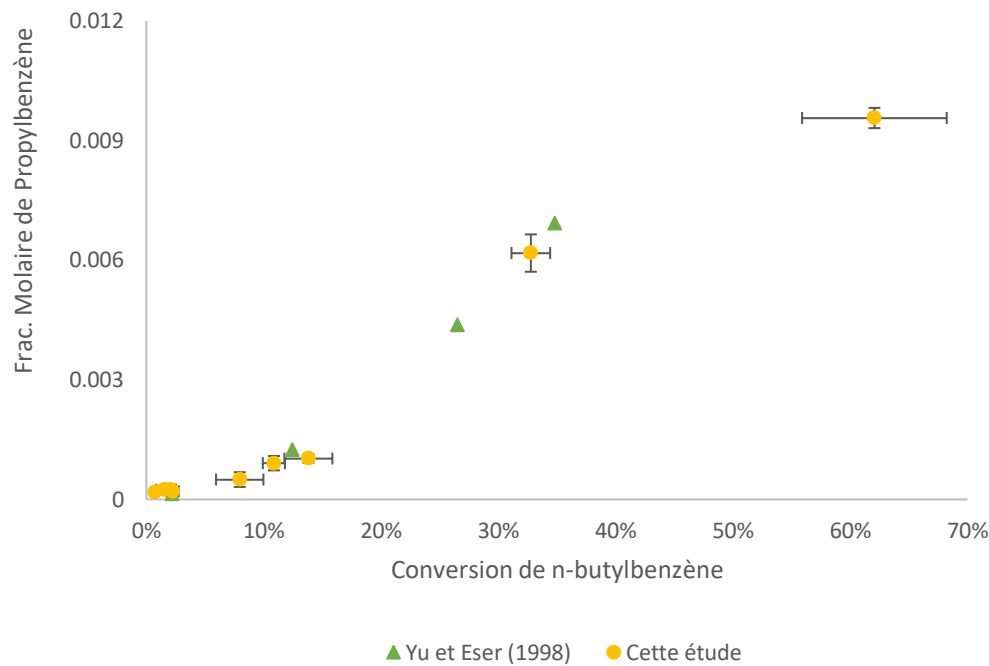


Figure 3- 30. Comparaison des études de pyrolyse de n-butylbenzène à haute pression ($54 \text{ bar} < P < 700 \text{ bar}$). Fraction molaire du propylbenzène en fonction de conversion (%) de n-butylbenzène.

3.1.6. Construction d'un modèle radicalaire de pyrolyse

La construction du mécanisme radicalaire de craquage du n-Butylbenzène est le fruit du travail de Juan-Carlos Lizardo-Huerta PhD, pendant son séjour postdoctoral dans le Groupe de Cinétique Radicalaire (GCR) du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP). Ce mécanisme comporte 3542 réactions et 382 espèces chimiques (radicaux et molécules).

Dans un premier temps, l'écriture systématique du mécanisme détaillé de pyrolyse du n-butylbenzène passe par la formulation d'un mécanisme primaire de craquage contenant tous les processus élémentaires possibles dans les conditions de haute pression et basse température. Ensuite un mécanisme secondaire décrivant le craquage des produits principaux du mécanisme primaire est développé.

3.1.6.1. Mécanisme primaire

3.1.6.2. Processus élémentaire impliqués dans le craquage du *n*-butylbenzène.

Les processus élémentaires ici mentionnés permettent de décrire la pyrolyse des hydrocarbures à basse température et haute pression. Pour le système réactionnel du *n*-butylbenzène, les processus radicalaires retenus portent sur la réactivité de la chaîne alkyle. On a considéré que dans les conditions de pyrolyse, le noyau aromatique de la molécule de *n*-butylbenzène ne réagit pas.

3.1.6.2.1. Amorçages monomoléculaires.

Il s'agit de la rupture homolytique (homolyse) d'une liaison C-H ou C-C de nature covalente. Dans le cas des pyrolyses, l'énergie requise pour la rupture de ces liaisons est d'origine thermique et de ce fait on parle aussi d'une thermolyse (Figure 3- 31). Aux basses températures, comme c'est le cas dans cette étude, ce processus élémentaire est applicable aux alcanes ou composés ayant des substituants alkyles dans leur structure (*e.g.* alkyl-aromatiques). C'est le processus inverse de la réaction de terminaison par recombinaison.

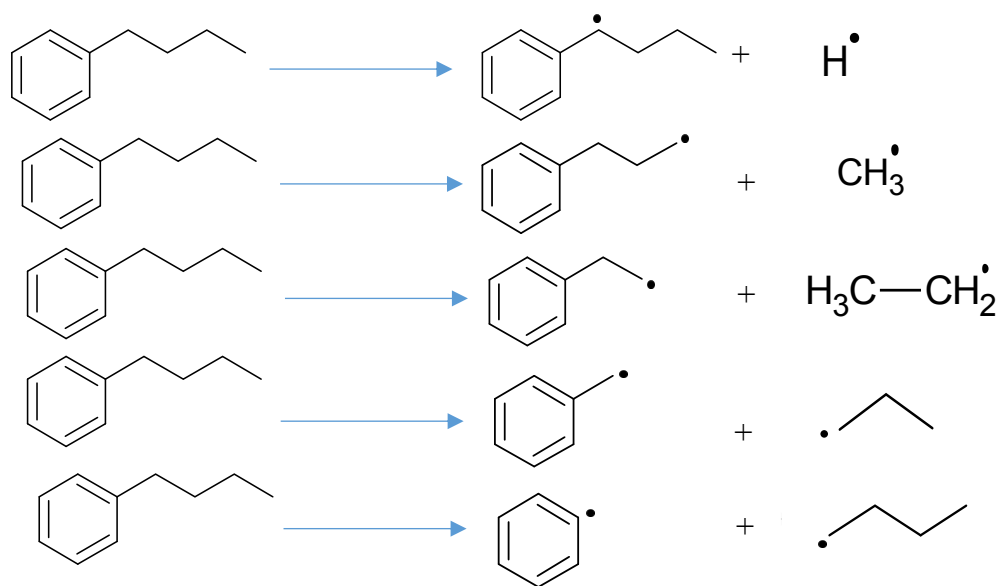


Figure 3- 31. Exemples d'amorçage monomoléculaire.

3.1.6.2.2. Amorçages bimoléculaires

Ce processus élémentaire entre un composé saturé et un composé insaturé est défini comme le transfert d'un atome d'hydrogène de la molécule saturée (*e.g.* alcanes) vers une molécule insaturée par rupture de la double liaison de ce dernier (Figure 3- 32). Ce type de processus est un processus secondaire. C'est la réaction inverse de la terminaison par dismutation.



Figure 3- 32. Exemple d'amorçage bimoléculaire

3.1.6.2.3. Isomérisation monomoléculaire

L'isomérisation des radicaux fait référence au transfert d'un hydrogène, dans ce cas de façon intramoléculaire. Pendant ce processus, la chaîne alkyle se plie sur elle-même pour former des cycles transitoires de 5 à 8 atomes incluant l'atome d'hydrogène à transférer (Figure 3- 33).

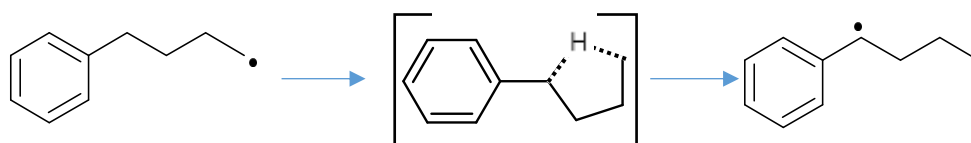


Figure 3- 33. Exemple d'isomérisation monomoléculaire.

3.1.6.2.4. Isomérisations bimoléculaires

Ce processus correspond au transfert d'hydrogène entre une molécule et le radical qui lui correspond. Il s'agit d'une métathèse pour laquelle la position du centre radicalaire change par effet de l'échange d'un hydrogène entre la molécule et le radical (Figure 3- 34). Les isomérisations bimoléculaires, et les processus bimoléculaires en général, sont très importants à haute pression.

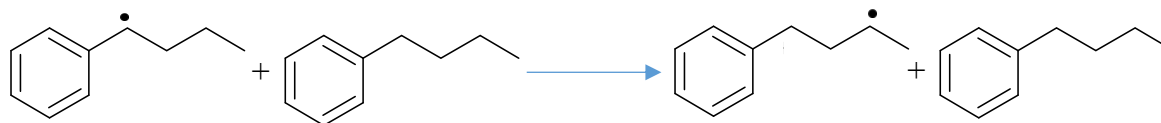
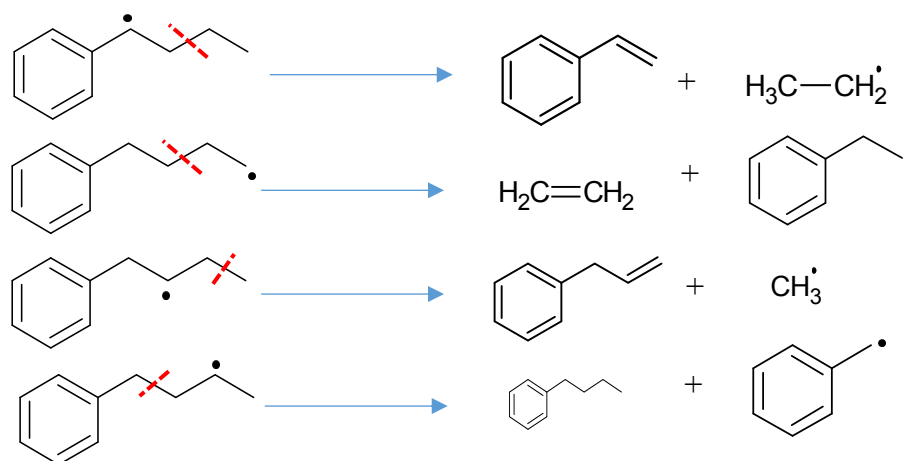


Figure 3- 34. Exemple d'isomérisation bimoléculaire

3.1.6.2.5. Décomposition par β -scission

Un radical se décompose produisant un radical plus petit et un alcène par rupture de la liaison en position β par rapport au centre radicalaire (Figure 3- 35).

Figure 3- 35. Exemples de décomposition par β -scission.

3.1.6.2.6. Métathèse

Il s'agit d'un processus entre un radical et une molécule par lequel la molécule transfère un hydrogène de sa structure vers le centre radicalaire du radical récepteur. Les produits de ce processus sont donc un radical et une molécule (Figure 3- 36).



Figure 3- 36. Exemple de métathèse.

3.1.6.2.7. Addition « Ortho »

Ce processus élémentaire est exclusif des composés alkyl-aromatiques. Un radical dérivé d'un alkylbenzène dont le centre radicalaire se trouve au-delà de la position 3 de la chaîne s'additionne sur une insaturation du cycle aromatique en position ortho de la chaîne alkyle. L'ortho addition permet de comprendre la fermeture du cycle qui conduit à la formation des composés naphthaléniques et polycycliques (Figure 3- 37).

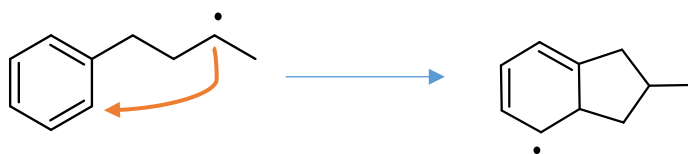


Figure 3- 37. Exemple d'addition "Ortho"

3.1.6.2.8. Ipso-additions

C'est un processus élémentaire entre un composé alkyl aromatique et un radical alkyle. Ici le radical alkyle attaque la molécule alkyl aromatique sur la position ipso de la chaîne substituée. Ce processus produit donc un nouveau composé alkyl aromatique et un nouveau radical (Figure 3- 38).



Figure 3- 38. Exemple d'ipso-addition.

3.1.6.2.9. Recombinaisons

Dans la terminaison par recombinaison, 2 radicaux se recombinent pour former une molécule plus grande par rapport à la taille initiale des deux radicaux (Figure 3- 39).

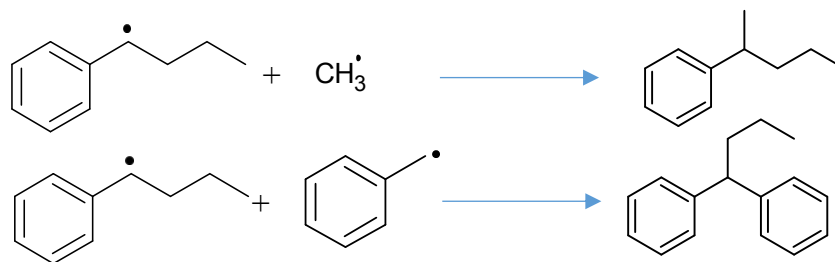


Figure 3- 39. Exemples de terminaison par recombinaison.

3.1.6.2.10. Dismutations

Il s'agit d'un processus entre deux radicaux par transfert d'un hydrogène ayant comme résultat la formation d'une insaturation sur une des 2 molécules produites (Figure 3- 40).



Figure 3- 40. Exemples de terminaison par dismutation.

3.1.6.2.11. Construction du modèle

Le mécanisme primaire de craquage du *n*-butylbenzène a été utilisé pour identifier par simulation les premiers produits de pyrolyse du *n*-butylbenzène ainsi que la formation des radicaux les plus importants. Les composés majeurs de ces simulations sont le propène, le styrène, le toluène et les allyl-aromatiques. De même, les radicaux majeurs issus des simulations du mécanisme primaire ont été les radicaux éthyle, *n*-butyle, allyle, phényle, benzyle et 1-phénylbutyl. Les mêmes processus élémentaires utilisés pour la construction du mécanisme primaire ont été appliqués aux radicaux et produits issus des simulations préliminaires. Ensuite, le nouveau modèle avec un mécanisme secondaire a été à nouveau utilisé pour faire des simulations et estimer les composés majeurs issus du craquage secondaire. Cette opération a été répétée jusqu'au moment où les produits prédits par le modèle ont été en accord avec les composés identifiés expérimentalement. (Cf. 3.2.4.4.2)

3.1.6.2.12. Validation du modèle

La validation du modèle cinétique de pyrolyse du n-butylbenzène pur à haute pression et basse température est réalisée par comparaison entre les résultats expérimentaux et ceux issus de la simulation du mécanisme par le module Senkin du logiciel Chemkin II. Les conditions de simulation sont les mêmes que celles utilisées pour la campagne expérimentale de pyrolyse de n-butylbenzène pur. Cette validation du modèle est détaillée dans le paragraphe 3.2.4.3.

3.2. ARTICLE: Thermal cracking of *n*-butylbenzene at high pressure: experimental study and kinetic modelling

N. C. Leguizamon Guerra ^{a, b}, J. C. Lizardo Huerta ^a, C. Lorgeoux ^b, R. Michels ^b, R. Fournet ^a, B. Sirjean ^a, A. Randi ^b, R. Bounaceur ^a, V. Burklé-Vitzthum ^{a*}

^a Laboratory of Reactions and Process Engineering, LRGP UMR 7274, CNRS, Université de Lorraine BP 20451, 54001 Nancy, France

^b GeoRessources UMR 7359, CNRS, Université de Lorraine BP 70239, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France

* Corresponding author. Tel.: +33372743816

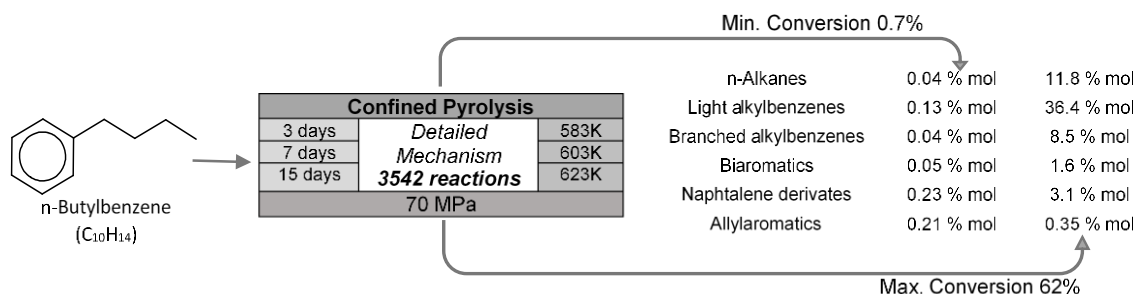
E-mail address: valerie.vitzthum@univ-lorraine.fr (V. Burklé-Vitzthum).

Keywords: pyrolysis, detailed kinetic modelling, alkylbenzene, high pressure, free-radical reactions

Highlights

- Pyrolysis of *n*-butylbenzene at 70 MPa and from 583 K to 623 K was performed in sealed gold tubes.
- The main products are toluene, ethylbenzene, iso-heptyl- and iso-butylbenzene, CH₄ and C₂H₆.
- A detailed kinetic model was constructed and validated over the entire experimental range of conversion (0.7-62%).
- Thermochemical and kinetic parameters of key decomposition routes were computed using theoretical calculations.

Graphical abstract



Abstract

The thermal cracking of *n*-butylbenzene was experimentally studied at high pressure (70 MPa), and moderate temperatures (583, 603, 623 K), for conversions of *n*-butylbenzene ranging between 0.7% and 62%. The pyrolysis was performed in sealed isobaric gold tubes (confined pyrolysis). Three main chemical families were observed: short alkylbenzenes (mostly toluene and ethylbenzene), branched alkylbenzenes

(isomers of iso-butylbenzene and iso-heptylbenzene) and short alkanes (from CH_4 to C_4H_{10}). As minor products, alkenylbenzenes (styrene and butenylbenzene), methylindane and biaromatic structures were also quantified.

A detailed kinetic model composed of 3542 free-radical reactions and 383 species (molecules and free-radicals) was written in a systematic manner by taking into account all relevant elementary free-radical reactions. A large number of thermochemical and kinetic parameters were computed by theoretical calculations. A very good agreement between experimental and simulation results is observed for every operating condition and for most major and minor compounds.

The apparent kinetic parameters were computed at 623 K, 70 MPa and 30% conversion under the assumption of a first-order global rate law: the apparent activation energy was found equal to 66.6 kcal/mol and the frequency factor to $6.3 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. The extrapolation to low temperature (473 K), which is characteristic of deeply buried oil reservoirs, shows that the stability of *n*-butylbenzene is about the same as the stability of alkanes, but *n*-butylbenzene is more stable than *n*-decylbenzene and less stable than toluene.

3.2.1. Introduction

In order to assess the thermal evolution of oils in reservoirs during geological time (up to million years), it is mandatory to set up robust kinetic models (Burnham, 2017; Ungerer et al., 1988; Ungerer and Pelet, 1987) for the thermal reactions occurring at high pressure (10-100 MPa) and low temperature (423-493 K). Consequently, it is necessary to simulate the thermal reactions at the laboratory scale by conducting pyrolysis of oils (Behar et al., 2008, 1999, 1997, 1992), oil fractions (Behar et al., 1997) or model compounds (Behar and Vandenbroucke, 1996) at pressures as high as in geological reservoirs, but at higher temperatures (623-773 K), in order to compensate for the geological time and to be able to decrease the reaction time (a few hours to several weeks in the laboratory). Modelling oil fractions by pure hydrocarbons or simple mixtures allows the construction of detailed kinetic models for thermal cracking (Darwin A Rakotoalimanana et al., 2016; Rakotoalimanana et al., 2017a), based on elementary steps (mainly free-radical reactions) with their fundamental kinetic parameters. The main advantage of these models is their precision as well as the possibility of extrapolation to geological temperatures since the main reaction pathways and the fundamental kinetic parameters remain unchanged over a temperature range of 200 K.

The aromatic fraction represents up to 40% (mass) of conventional oils and the polar compounds (NSO compounds), which represent up to 20% (mass) of conventional oils, also contain numerous aromatic structures (Burnham, 2017; Tissot and Welte, 1984). That is why several experimental studies of thermal cracking of alkylbenzene can be found in the literature: alkylbenzenes are taken as model compounds of the aromatic fraction (Behar et al., 2002; Dominé, 1991; Leininger et al., 2006) or as model compounds of asphaltenes (Savage and Klein, 1987) or even of heavy oils (Mandal et al., 2011). A few studies include detailed kinetic modelling at high pressure (Bounaceur et al., 2017, 2000; Burklé-Vitzthum et al., 2003; Carr et al., 2015; Fusetti et al., 2010; Lannuzel et al., 2010a) or in supercritical water conditions (Carr et al., 2015). In those studies, pressure is usually in the range of 0.2-14 MPa and temperature is usually greater than 673 K, except for the studies (Burklé-Vitzthum et al., 2003) and (Lannuzel et al., 2010a) conducted at 70 MPa and temperatures lower than 623 K. Main products of the pyrolysis of alkylbenzenes ($C_nH_{2n+1}-C_6H_5$) are usually grouped into two pairs: toluene and $C_{n-1}H_{2n}/C_{n-1}H_{2n-2}$ as well as ethylbenzene and/or styrene and $C_{n-2}H_{2n-2}$ (Dominé, 1991; Savage and Klein, 1987).

This paper aims to construct and validate a detailed and robust kinetic model for the thermal cracking of *n*-butylbenzene. Shorter alkylbenzenes like toluene (Lannuzel et al., 2010a) and longer alkylbenzenes like *n*-decylbenzene (Burklé-Vitzthum et al., 2003) were already exhaustively studied, contrary to *n*-butylbenzene (Dominé, 1991). For this purpose, new experimental data has been obtained from confined pyrolysis

experiments (sealed gold cells (Landais et al., 1989; Michels and Landais, 1994; Monthioux et al., 1985)), for a pressure characteristic of deep reservoirs (70 MPa) and for large temperature (583–623 K) and conversion (0.7–62 %) ranges. On the other hand, a kinetic model has been written in a comprehensive way for the primary consumption of *n*-butylbenzene and the main products. Most of the thermochemical and kinetic parameters of the *n*-butylbenzene main decomposition routes were computed by electronic structure calculations to improve the reliability of the model. Finally, the reactivity of *n*-butylbenzene at geological pressure and temperature conditions was compared with other common hydrocarbons.

3.2.2. Experimental and analytical procedure

n-butylbenzene (purity $\geq 99\%$), was obtained from Sigma Aldrich and used as received.

3.2.2.1. Loading procedure and pyrolysis device

Confined pyrolysis was carried out in gold cells (purity 99.99%, 5 cm length, 5 mm i.d. and 0.5 mm wall thickness) sealed at one end and loaded with 100 μ L of *n*-butylbenzene. The details of the confined pyrolysis were given elsewhere (Landais et al., 1989; Michels and Landais, 1994). Monthioux et al. (Monthioux et al., 1985) showed that the reactor configuration and the experimental conditions lead to results compatible with the thermal evolution of hydrocarbons in the geological petroleum reservoirs.

The gold tubes were sealed by pulse arc-welding in a bath of liquid nitrogen, and then placed in a pressurized autoclave. The pressure was set to 70 MPa and the temperatures to 583, 603 and 623 K (± 1 K). The pyrolysis duration was 3 days, 7 days and 15 days. At the end of the pyrolysis, the autoclaves were rapidly cooled to room temperature in a water heat exchanger. For each condition, four replicates were performed for the quantitation of the gaseous and liquid products. The pyrolysis of a supplementary gold cell was performed at 623 K for 15 days and used for identification of the liquid products.

3.2.2.2. Analytical procedure

For the identification of the liquid products, the gold cell was opened at both ends in a vial containing dichloromethane. Extraction was performed in an ultrasonic bath during 1 hour. The compounds were identified by GC-MS (Shimadzu GCMS-QP 2010 Plus; carrier gas: He) using a Zebron ZB 5-MS column

(Phenomenex, length: 60 m, 0.25 mm i.d., 0.10 μ m film, 5%-Phenyl, 95%-dimethylpolysiloxane phase). The temperature program was set as following: the initial temperature was set at 313 K during 3.5 min, then a heating rate of 6 K/min was applied up to 593 K, and the final temperature was kept during 10 min.

The quantification of all gaseous and liquid products was performed by a Thermodesorption-GC-FID (Shimadzu GC2010 Plus; carrier gas: H₂) using a Zebron ZB 5-MS column (Phenomenex, length: 60 m, 0.25 mm i.d., 0.10 μ m film). A GC-FID is connected to an oven (Top Industrie conception) in which the gold cells are pierced and the products are thermally desorbed (Figure 3a- 1). The GC is equipped with a cryogenic focus temperature controller, which allows freezing the top of the column at 78 K during 2 minutes using liquid nitrogen. This methodology separates methane and improves the separation of condensable gases (C₂ to C₄). It allows the analysis of gaseous and liquid products during the same analysis and normally avoids co-elution of the gases. Nevertheless, no propylene was detected, although it was *a priori* expected (Dominé, 1991; Mandal et al., 2011; Savage and Klein, 1987), since it was described as the co-product of toluene in previous studies. It can be assumed that it could be co-eluted with other gases, although gas peaks are well defined and show no shoulders that could suggest co-elutions. This will be discussed later. The temperature program was set as following: the initial temperature was set to 303 K during 4 min, then a heating rate of 6 K/min was applied up to 593 K, and the final temperature was kept during 10 min. The calibration of the FID was done by a gas mixture obtained from Air Liquide (Ar: 14.9600%; CO₂: 24.9800%; CH₄: 30.0300%; C₂H₆: 13.0400%; C₃H₈: 8.9660%; C₄H₁₀: 7.0240%; C₅H₁₂: 1.0022%) and by using commercially available standard compounds for the liquids. For each quantified compound, an external calibration curve was drawn with 6 concentrations by using a basis of 100 μ L of *n*-butylbenzene (nBB). Light hydrocarbons from the Air Liquid gas mixture were calibrated from 0.28 μ mole/100 μ L nBB to 59.89 μ mole/100 μ L nBB. Calibration range for heavier compounds varied from 0.05 μ mole/100 μ L nBB to 14.20 μ mole/100 μ L nBB. During a sequence, calibration controls were injected to check the overall calibration.

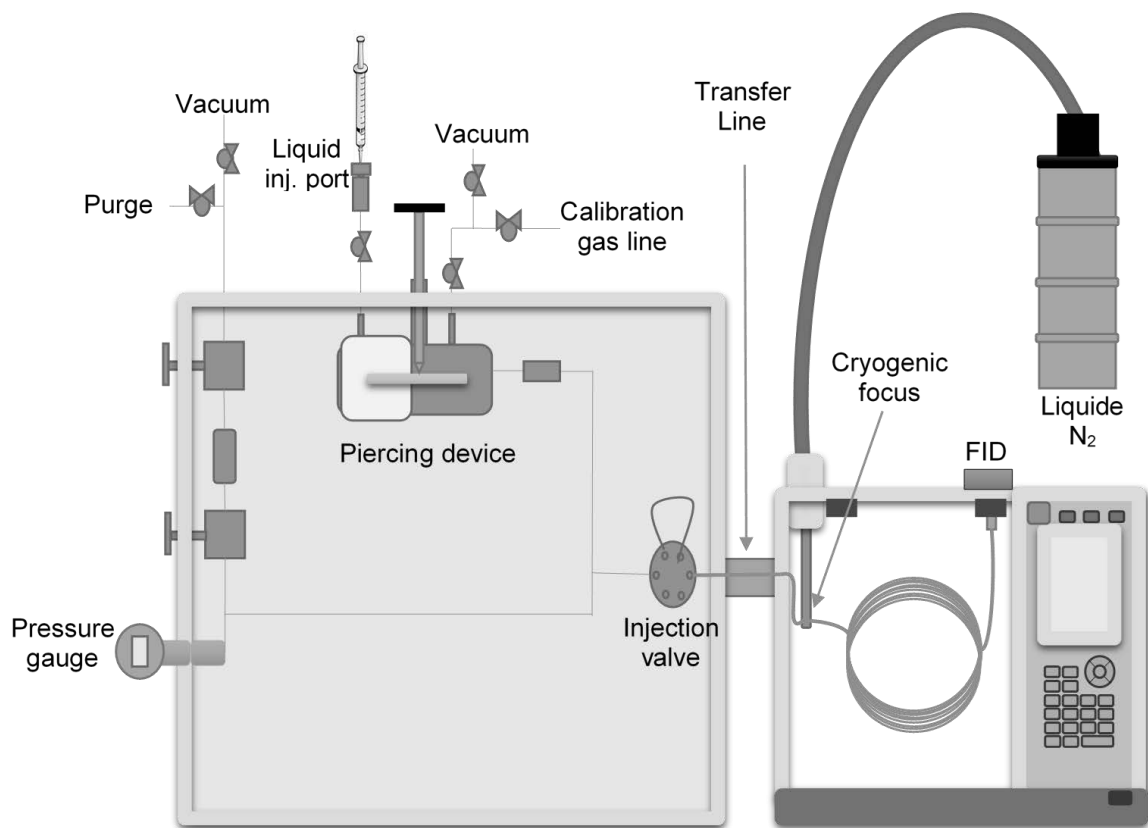


Figure 3a- 1. Schematic diagram of the oven containing the piercing device for the gold cells and the GC-FID.

The remaining quantity of *n*-butylbenzene was too high to be determined directly by Thermodesorption-GC-FID (saturation of the detector). In order to quantify *n*-butylbenzene, a gold cell was cut, extracted and diluted before analysis by GC-FID (Agilent Technologies 7890 A). 1 μL of the sample was directly injected in splitless mode in the GC by a syringe. This GC-FID used the same column, the same carrier gas and almost the same temperature program (final temperature kept for 20 min instead of 10 min) as the Thermodesorption-GC-FID. Quantification was carried out using internal calibration. An internal standard (*n*-C₂₀) has been added after opening of the gold cell for the quantification. *n*-C₂₀ has been chosen for this study because it is not a reaction product and it does not co-elute with any product. For each quantified compound, a calibration curve was derived from 7 concentrations (from $1.19 \times 10^{-5} \mu\text{mole}/\mu\text{L}$ to $2.11 \times 10^{-4} \mu\text{mole}/\mu\text{L}$). During a sequence, calibration controls were injected every 10 samples to check the overall calibration.

The error-bars presented in the figures correspond to the standard deviation of the four replicates. The standard deviation is about 10% or less, except at low conversion (20-50 %), which is due to the lack of

precision of the measurements at very low concentration. Moreover, a high standard deviation is observed for the gas at 623 K – 15 days (and not for the heavier compounds), for which we have no explanation.

3.2.3. Experimental results

The conversion of *n*-butylbenzene was calculated by the sum of the ratio X_i of the products, which is defined by eq. 1:

$$X_i = \frac{n_{\text{compound } i}}{n_{BB}^0} \quad \text{eq.1}$$

Where $n_{\text{compound } i}$ is the amount (in moles) of the compound *i* and n_{BB}^0 the initial amount (in moles) of *n*-butylbenzene. This ratio is very close to the molar fraction x_i if the molar expansion is negligible, which is the case at low and moderate conversion for the pyrolysis of pure hydrocarbons.

The quantification of the remaining *n*-butylbenzene was not precise enough to allow calculation of the conversion, especially at low values. That is why the conversion was determined on the basis of the products.

The experimental conditions lead to conversions from 0.7% (583K - 3 days) to 62% (623K – 15 days) (Table 1).

At low conversion (0.7%), the main products are styrene, methylindane, indane, butenylbenzene (sum of the isomers), toluene and iso-heptylbenzene (sum of the isomers), in decreasing order of importance.

At high conversion (62%), the main product becomes toluene, which is 5 times more abundant than the second main product that is iso-heptylbenzene (the sum of the different isomers). The other major products are iso-butylbenzene (1-methylpropyl- and 2-methylpropylbenzene), methane, ethylbenzene, ethane and methylindane, in decreasing order of importance. A typical GC chromatogram obtained for the products at high conversion is presented in Figure 3a- 2.

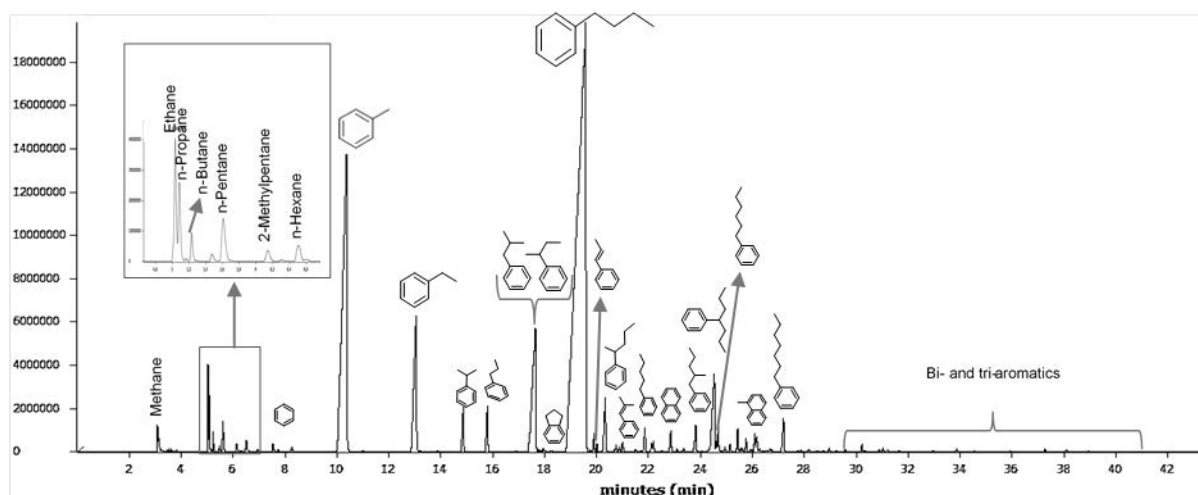


Figure 3a- 2. Example of GC-FID-chromatogram obtained after pyrolysis of *n*-butylbenzene at 623K, 70 MPa, during 15 days (62% conversion).

A great number of less abundant products were also identified and quantified: other light alkanes from C_3 to C_7 , benzene, styrene, *n*-propylbenzene and iso-propylbenzene, branched alkylbenzenes (alkyl chain from C_5 to C_{10}), butenylbenzene, benzene, tetralin, methylnaphthalene and biaromatic compounds (e.g. bibenzyl). The yield and selectivity of the main products are given in Supplementary Material 1.

In the literature (Burklé-Vitzthum et al., 2003; Carr et al., 2015; Dominé et al., 1990a; Savage and Klein, 1987), toluene is always described as the main pyrolysis product of alkylbenzenes. Toluene is usually accompanied by an alkene and an alkane $C_{n-1}H_{2n}/C_{n-1}H_{2n-2}$ (Burklé-Vitzthum et al., 2003; Dominé et al., 1990a; Savage and Klein, 1987) which would be propane and propylene in the case of *n*-butylbenzene. In our experiments, propane has been detected as a minor product, but propylene was not observed. It should be noted that in the case of *n*-hexylbenzene, pentane and pentene ($C_{n-1}H_{2n}/C_{n-1}H_{2n-2}$ in the case of *n*-hexylbenzene) are described in the literature (Carr et al., 2015), but as minor products because consumed by secondary reactions. This is overall in agreement with our results.

In the literature, formation of styrene is described at low pressure (Savage and Klein, 1987) or both styrene and ethylbenzene at intermediate pressure (Carr et al., 2015). At high pressure (Burklé-Vitzthum et al., 2003), ethylbenzene is one of the major reaction products and styrene a minor product as it is observed in our experiments. $C_{n-2}H_{2n-2}$, which is ethane in our study, is an important reaction product as underlined in the literature (Burklé-Vitzthum et al., 2003; Carr et al., 2015; Dominé et al., 1990a; Savage and Klein, 1987).

The mass balance $M.B$ has been calculated according to *eq. 2*:

$$M.B = \frac{\sum_i M_i \times X_i}{M_{BB}} \times 100 \quad \text{eq. 2}$$

Where M_i is the molecular mass of the compound i , M_{BB} the molecular mass of *n*-butylbenzene and X_i the ratio defined by *eq1*.

The mass balance (Table 3a- 1) is between 85% and 94% and the mean value is 91%. These results are globally satisfying.

Temperature (K)	Time (days)	Conversion (%)	Mass balance (%)
583	3	0.7±0.1	91±1
	7	1.5±0.4	90±1
	15	2.0±0.2	85±1
603	3	2.2±0.2	90±1
	7	7.8±1.2	94±2
	15	10.4±1.2	90±1
623	3	13.5±0.2	92±3
	7	32.7±0.7	93±2
	15	62.1±6.2	91±3

Table 3a- 1.Example of GC-FID-chromatogram obtained after pyrolysis of *n*-butylbenzene at 623K, 70 MPa, during 15 days (62% conversion).

3.2.4. Kinetic modelling of the thermal cracking of *n*-butylbenzene

The kinetic model is composed of 3542 free-radical reactions with their kinetic parameters, and 383 species (molecules and free-radicals) with their thermochemical parameters in the NASA polynomial format. The kinetic model has been written in a systematic manner by taking into account all relevant elementary free-radical reactions: unimolecular initiations, bimolecular initiations, ipso-additions, H-transfers, isomerizations (monomolecular and bimolecular), decompositions by β -scissions, additions of radicals to double bonds, terminations by recombination and disproportionation, as well as some pericyclic reactions

which are also elementary molecular reactions. The kinetic model in the CHEMKIN II format (Kee et al., 1989) is given in Supplementary Material 2, as well as the nomenclature of the species (Supplementary Material 3). The kinetic parameters were not tuned to improve agreement between experiments and simulations.

Most of the reactions were written as reverse, and thus were automatically taken into account in the kinetic model. The corresponding kinetic parameters are computed by using the kinetic parameters of the direct reaction and the thermochemical parameters. So the precision of the thermochemical parameters is of utmost importance.

3.2.4.1. Theoretical calculation of the rate coefficients

Important reactions involved in the pyrolysis of *n*-butylbenzene have been studied by means of electronic structure calculations and rate coefficients have been calculated from computed potential energy surfaces (PES). The CBS-QB3 (Montgomery et al., 1999) method, implemented in Gaussian 09 (Frisch et al., 2009), was used to compute the energies at 0 K of minima and saddle points of the PES. This composite method includes geometry optimization and frequency calculations at the B3LYP/CBSB7 level of theory. CBS-QB3 is an efficient method which allows a good compromise between accuracy and computation time, for large molecules such as *n*-butylbenzene. Canonical Transition State Theory (TST) has been applied to deduce rate constants from energy and frequency calculations. In the case of unimolecular reactions involving a barrier height $V^\ddagger$ at 0 K, the rate constant can be computed from eq. 3:

$$k(T) = \kappa L \frac{k_B T}{h} \frac{Q_{TS}(T)}{Q_R(T)} \exp \left[-\frac{V^\ddagger}{RT} \right] \quad \text{eq.3}$$

In order to obtain the accurate partition function Q_i (Q_{TS} and Q_R) to reach a sufficient precision in computed $k(T)$ and thermochemical data (entropy and heat capacity of the species), all internal rotations between C-C bonds have been considered as hindered rotors (HR) rather than harmonic oscillators (HO). Internal rotors treatment included relaxed scans performed at the B3LYP/cbsb7 level of theory for each rotor j , with Gaussian 09. The resulting torsional potential curves were fitted with Fourier series (10 cosines and 10 sines) and used to solve the one-dimensional Schrodinger equation (1DHR method (Pfaendtner et al., 2007)), which allows the calculation of the HR partition function $q_{1-DHR,j}$. In addition, the torsional potential was used to recalculate the harmonic partition function ($q_{HO,j}$) corresponding to the rotor j , but treated as a

one-dimensional uncoupled mode (Vansteenkiste et al., 2006). Finally, the partition function Q can be expressed as:

$$Q = Q_{HO} \prod_{j=1}^N \frac{q_{1-DHR,j}}{q_{HO,j}} \quad \text{eq.4}$$

where N is the total number of hindered rotors, and Q_{HO} is the global partition function in the harmonic oscillator approximation and obtained from Gaussian 09.

Moreover, for reactions involving a H-atom transfer, the rate constant was multiplied by a transmission coefficient, κ (eq. 3). This parameter was obtained using the one dimensional asymmetric Eckart potential method to take into account tunneling effect (Eckart, 1930). Due to the low temperatures considered in this study, this parameter can play a significant role on the value of the rate constant (factor 2 to 3). In addition, the rate constants is weighted by a statistical factor L (eq. 3) which takes into account the number of optical isomers and external symmetries in the TS and in the reactant, according to eq. 5:

$$L = \frac{\sigma_R \times n_{TS}}{\sigma_{TS} \times n_R} \quad \text{eq.5}$$

where σ_R and σ_{TS} are the external symmetry of, respectively, the reactant and the transition state, while n_R and n_{TS} correspond to their number of optical isomers. Note that using eq. 5 in eq. 3 required removing the external symmetry numbers of the external rotational partition functions in Q .

Finally, the rate constants computed at several temperatures allows deducing the rate coefficients expressed as a modified Arrhenius law (eq. 6):

$$k = A * T^n \exp \frac{-E_a}{RT} \quad \text{eq.6}$$

where A is the pre-exponential factor ($\text{mol}, \text{cm}^3, \text{s}^{-1}$); n the temperature exponent and E is the activation energy (cal mol^{-1}).

All of the thermokinetic parameters have been calculated using the THERMROT software (Lizardo-Huerta et al., 2016) The geometries of the Transition States are given in Supplementary Material 4.

3.2.4.2. Development of the kinetic model

3.2.4.2.1. Detailed description of the primary mechanism

The kinetic model of the thermal cracking of *n*-butylbenzene is composed of several sub-mechanisms. The first is a detailed primary mechanism of *n*-butylbenzene. The primary mechanism only involves *n*-butylbenzene and the subsequent radicals formed as reactants. This part of the mechanism is comprehensive and contains all possible elementary reactions described below. On the other hand, the molecules formed in the primary mechanism react in a secondary mechanism. Due to the large number of primary molecules generated, only the most important products have been considered in this part of the mechanism. To this end, simulations have been carried out by considering only the primary mechanism. Through this approach, it was possible to select major primary molecules and radicals and to develop the secondary mechanism by considering all possible elementary reactions between these species. The same procedure was used to select the major products to consider in the tertiary mechanism. In this case the simulations were performed by considering only the primary and secondary mechanisms. Finally, this approach was repeated until the entire mechanism contains the important products observed experimentally. The last part of the mechanism is composed of a C₀-C₂ reaction database (Fournet et al., 1999) and contains all the elementary reactions involving species having less than three carbon atoms. To generate this mechanism, the following elementary reactions have been considered: unimolecular initiations, bimolecular initiations, ipso-additions, H-transfers, isomerizations, decomposition by β -scission, ring-closure reactions, pericyclic reactions, and terminations.

In the case of *n*-butylbenzene, the Bond Dissociation Energies (BDE) were first computed (Frisch et al., 2009) at the CBS-QB3 level of theory. As expected (Burklé-Vitzthum et al., 2003), the weakest BDE are related to the C-C and the C-H bonds in β -position of the aromatic cycle (Figure 3a- 3). However, all the unimolecular initiations involving the dissociation of the C-C and C-H bonds of the alkyl chain were taken into account in the mechanism. For these reactions, activation energies have been taken equal to BDE, while the A factor has been obtained from thermokinetic relationships, based on the fact that the reverse reactions (combinations) are barrierless.

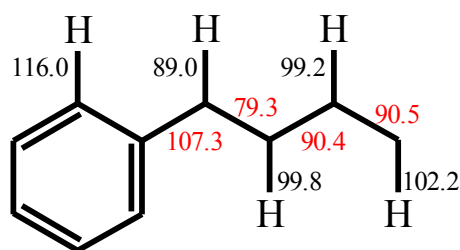


Figure 3a- 3. Bond Dissociation Energies of *n*-butylbenzene at 298 K (kcal.mol⁻¹).

The bimolecular initiations correspond to the reverse of the termination reactions by disproportionation. The bimolecular initiations between two *n*-butylbenzene molecules which imply a loss of aromaticity, were considered (Figure 3a- 4), because a previous study on the pyrolysis of toluene highlighted their importance (Lannuzel et al., 2010a). Therefore, the kinetic parameters *A* and *n* were taken from (Lannuzel et al., 2010a), and the activation energy, which corresponds to the enthalpy of reaction in this case, was calculated by theoretical calculations at the CBS-QB3 level of theory. This approach ensures consistency between kinetic and thermochemical data.

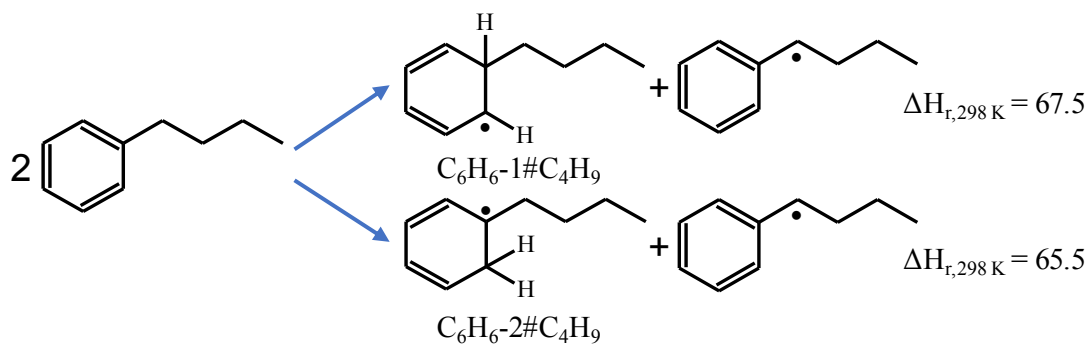


Figure 3a- 4. Bimolecular initiations between two molecules of *n*-butylbenzene (CBS-QB3 enthalpies of reaction at 298 K, in kcal.mol⁻¹).

Ipsso-additions (Figure 3a- 5) of the H[•], methyl, ethyl, propyl, iso-propyl and propen-3-yl (C₃H₅[•]) radicals to *n*-butylbenzene were considered. The kinetic parameters of the ipso-additions of the H[•] radical were taken by analogy from Baulch et al. (Baulch et al., 1994). Two reaction rate rules were determined using theoretical methods. The high-pressure limit rate constants of the ipso-additions of CH₃ and C₃H₅ on ethylbenzene were calculated at the CBS-QB3 level of theory. Ethylbenzene was used to limit the size of the molecular system

while maintaining the accuracy of computed kinetic parameters. The calculated rate coefficients (Table 3a-2) were used in the following rate rules: the kinetic parameters of ethylbenzene + CH_3 were used for the ipso-addition of alkyl radicals on *n*-butylbenzene and the rate constant of ethylbenzene + C_3H_5 was used for the additions of resonance stabilized radicals.

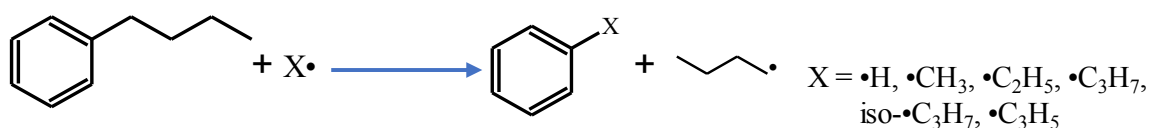


Figure 3a- 5. Ipso-addition of radicals to *n*-butylbenzene.

Ipso-addition	A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	n	E ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ethylbenzene + $\bullet\text{CH}_3$ = toluene + <i>n</i> - $\bullet\text{C}_4\text{H}_9$	4.53×10^2	2.542	11322
ethylbenzene + $\bullet\text{C}_3\text{H}_5$ = allylbenzene + <i>n</i> - $\bullet\text{C}_4\text{H}_9$	1.06×10^5	2.192	25304

Table 3a- 2. Kinetic parameters of the ipso-additions computed by theoretical calculations at the CBS-QB3 level of theory.

The kinetic model includes the reversible H-transfers between every radical and *n*-butylbenzene, and between the main radicals and the main products. Transfer of aromatic H atoms was not considered. Most of the kinetic parameters were computed on the basis of structure-reactivity correlations by the EXGAS software (Battin-Leclerc et al., 2010) or taken by analogy with kinetic parameters of similar reactions. The kinetic parameters of some very sensitive reactions (Table 3a- 3) were computed by theoretical calculations at the CBS-QB3 level of theory. Because of the large size of the system *n*-butylbenzene + abstracting radical (C_{6+}), model compounds were used for the computations while respecting the nature of the H transferred: for allylic H, 1-butene was considered, for secondary H on alkyl group, propane was considered and ethane for primary H. This approach led to the set of H-abstraction rate rules given in Table 3a- 3.

$RH + X\bullet \rightleftharpoons R\bullet + XH$	A ($\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	n	E ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$)
X• = Phenyl radical			
Allylic H	2.30×10^1	3.621	-860
Secondary alkylic H	4.66×10^0	3.950	800
Primary alkylic H	1.16×10^{-1}	4.187	4380
X• = Benzyl radical			
Allylic H	1.89×10^{-1}	3.931	9740
Secondary alkylic H	7.36×10^{-1}	3.983	15060
Primary alkylic H	3.50×10^{-1}	3.963	18550
X• = $\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CHCH}_3$			
Allylic H	1.12×10^{-2}	4.226	10240
Secondary alkylic H	9.11×10^{-2}	4.208	16310
Primary alkylic H	1.64×10^{-1}	4.146	20070
X• = $\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}_2$			
Allylic H	1.88×10^{-2}	4.299	4150
Secondary alkylic H	6.18×10^{-3}	4.556	7540
Primary alkylic H	1.29×10^{-3}	4.622	9880

Table 3a- 3. Kinetic parameters of sensitive H-transfers calculated by theoretical calculations at the CBS-QB3 level of theory ($\text{C}_6\text{H}_5\#$ stands for the aromatic cycle).

The unimolecular isomerization reactions of phenylbutyl radicals through 4- and 5-centers cyclic transition states were included in the mechanism with their kinetic parameters computed by theoretical calculations (Table 3a- 4). Note that the internal H-transfers of aromatic H-atoms were neglected.

Reaction	A (s ⁻¹)	n	E (cal.mol ⁻¹)
$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3$	9.11×10^2	2.834	40730
$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	1.18×10^1	3.526	33950
$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	3.19×10^4	2.169	27750

Table 3a- 4. Kinetic parameters for unimolecular isomerizations of phenylbutyl radicals calculated by theoretical calculations at the CBS-QB3 level of theory.

Reactions of the first two rows involve 4-center cyclic transition state (TS) structures, while the one in the last row is a 5-center ring TS. At 500 K, the latter reaction's rate is at least two orders of magnitude higher than the ones involving 4-center TS.

The reversible decompositions by β -scission of C-C bonds of every radical except those involving aromatic C-C bonds were included, as well as β -scissions of C-H bonds when they lead to resonance-stabilized compounds. The kinetic parameters were calculated by theoretical methods at the CBS-QB3 level of theory or taken by analogy with similar reactions. The kinetic parameters for the decompositions by β -scission of phenylbutyl radicals are presented in Table 3a- 5.

Reaction	A (s ⁻¹)	n	E (cal.mol ⁻¹)
$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 = \text{styrene} + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$	1.23×10^{14}	0.257	36370
$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 = 1\text{-butene} + \text{phenyl}$	1.28×10^{12}	0.722	39410
$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 = \text{allylbenzene} + \text{CH}_3\cdot$	2.45×10^{11}	0.811	29740
$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3 = \text{propene} + \text{benzyl}$	1.25×10^{10}	0.992	21480
$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$	2.63×10^{12}	0.375	28860

Table 3a- 5. Computed kinetic parameters for the decompositions by β -scission of phenylbutyl radicals at the CBS-QB3 level of theory.

The ring-closure reactions (Figure 3a- 6, Table 3a- 6) were also considered, since tetraline, methylindane and indane were found among the products. The kinetic parameters were taken from Kislov et al.(Kislov et

al., 2012) for indane-type species, and were calculated at the CBS-QB3 level of theory for tetraline-type species (Table 3a- 6).

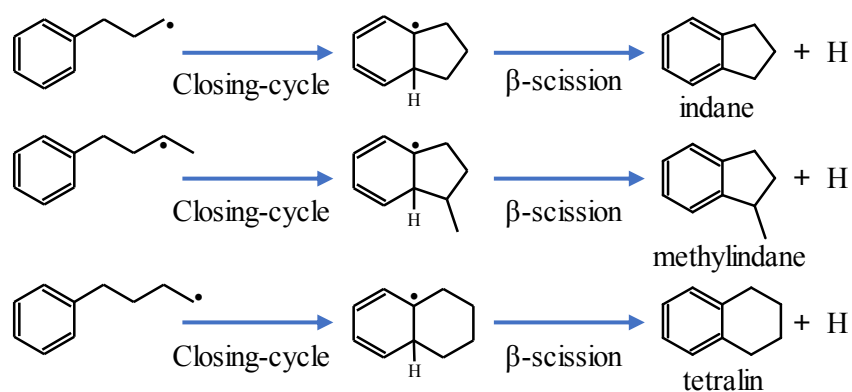


Figure 3a- 6. Ring-closure reactions.

Reaction	A (s-1)	n	E (cal.mol-1)
Indane-type			
Ring-closure	2.41×10^{11}	0	17940
β-scission	7.45×10^9	1.035	22900
Tetraline-type			
Ring-closure	8.30×10^5	1.110	9870
β-scission	9.84×10^{10}	0.833	28830

Table 3a- 6. Kinetic parameters for ring-closure reactions.

The retroene reaction for *n*-butylbenzene (Figure 3a- 7) was considered because a previous study showed that it could contribute to the consumption of alkylbenzene alkylbenzene (Burklé-Vitzthum et al., 2003; Carr et al., 2015; Dominé, 1991). This reaction consists of an intramolecular H-transfer and a reorganization of the electron pairs. Two H atoms can be transferred, so the kinetic parameters were calculated at the CBS-QB3 level of theory in both cases, and then the global kinetic parameters were deduced (Table 3a- 7).

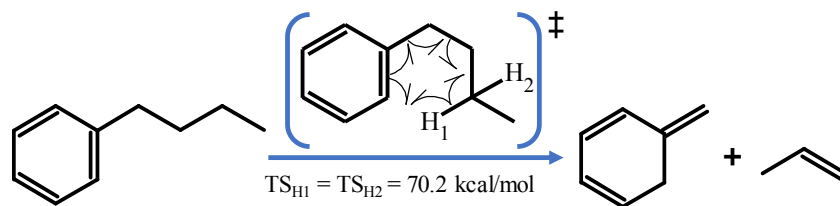


Figure 3a- 7. Retroene reaction for *n*-butylbenzene (TS stands for Transition State).

2

Reaction	A (s-1)	n	E (cal.mol-1)
TSH1	1.05×106	1.824	68160
TSH2	1.58×106	1.819	68060
global	2.62×106	1.822	68100

Table 3a- 7. Kinetic parameters for retroene reaction of *n*-butylbenzene computed at the CBS-QB3 level of theory (mol, cm3, s, cal).

5-methyl-1,3-cyclohexadiene is transformed to toluene by intramolecular H-transfer. The kinetic parameters were taken from NIST kinetics database (Manion et al., 2016). The computed energy barrier height is higher than that estimated in previous studies (Burklé-Vitzthum et al., 2003; Carr et al., 2015).

Some terminations by recombination and disproportionation are implicitly included in the reversible initiations. In the primary mechanism, the combinations of the benzylic butylbenzyl radical ($C_6H_5\dot{C}H\cdot CH_2CH_2CH_3$) with CH_3 , C_2H_5 , C_3H_5 and *n*- C_4H_9 radicals were included. Combinations of the primary radicals created in the initial C-C bond dissociations and in the β -scissions were also included. Associated kinetic parameters were taken from EXGAS's rate rules (Battin-Leclerc et al., 2010).

3.2.4.2.2. *n*-ary mechanisms

The comprehensive primary mechanism was used to perform preliminary simulations on a large scale of temperature and pressure conditions to identify the main secondary products and the free radicals featuring the highest molar fractions. This approach was used to limit the combinatorial explosion that would

occur if all the possible reactions were to be included in the mechanism. Based on this species selection method, it was observed that allylbenzene, styrene, toluene and propene were the main primary products. For these compounds, the same systematic decomposition reactions as those detailed above for *n*-butylbenzene were included. As these compounds are unsaturated, the addition reactions of the radicals in the highest concentration in the preliminary simulations were included: ethyl, *n*-butyl, allyl, phenyl, benzyl and 1-phenylbutyl radicals. The decomposition reactions of the formed adducts follow the mechanism development rules set in the primary mechanism, *i.e.*, H-abstractions from *n*-butylbenzene, isomerizations, β -scissions, ring-closures.

The same procedure (preliminary simulations with the primary and secondary model, species selection and addition of a new decomposition sub-mechanism) was iteratively performed for the development of subsequent *n*-ary sub-mechanisms. The main molecules appearing in these procedures are given in Figure 3a- 8.

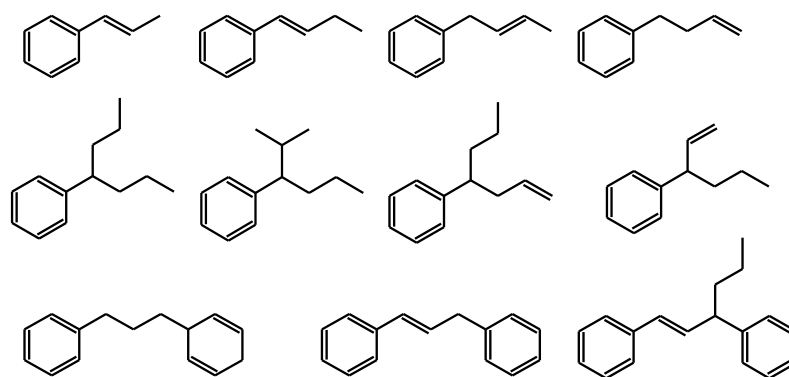


Figure 3a- 8. Principal *n*-ary molecules chosen by the iterative selection procedure.

As the size of molecules in the mechanism rapidly grows with each new *n*-ary mechanism, the iterations were stopped when the model was able to reproduce the experimentally identified molecules featuring the largest size.

3.2.4.3. Validation

Simulations with the kinetic model were performed using the software package CHEMKIN II (Kee et al., 1989), and SENKIN at constant pressure and temperature. It should be noted that this software uses the

ideal gas law to calculate concentrations. Obviously, the ideal gas law is not valid at high pressure. That is why the initial concentration was first calculated separately by using the Peng-Robinson equation of state (Peng and Robinson, 1976), which is implemented in the software DIAGSIM (Privat and Jaubert, 2012).

Figure 3a- 9 presents the comparison between the experimental conversion (symbols) and the simulation results (solid lines). A good agreement between the experiments and the model is obtained in the whole range of temperature and conversion.

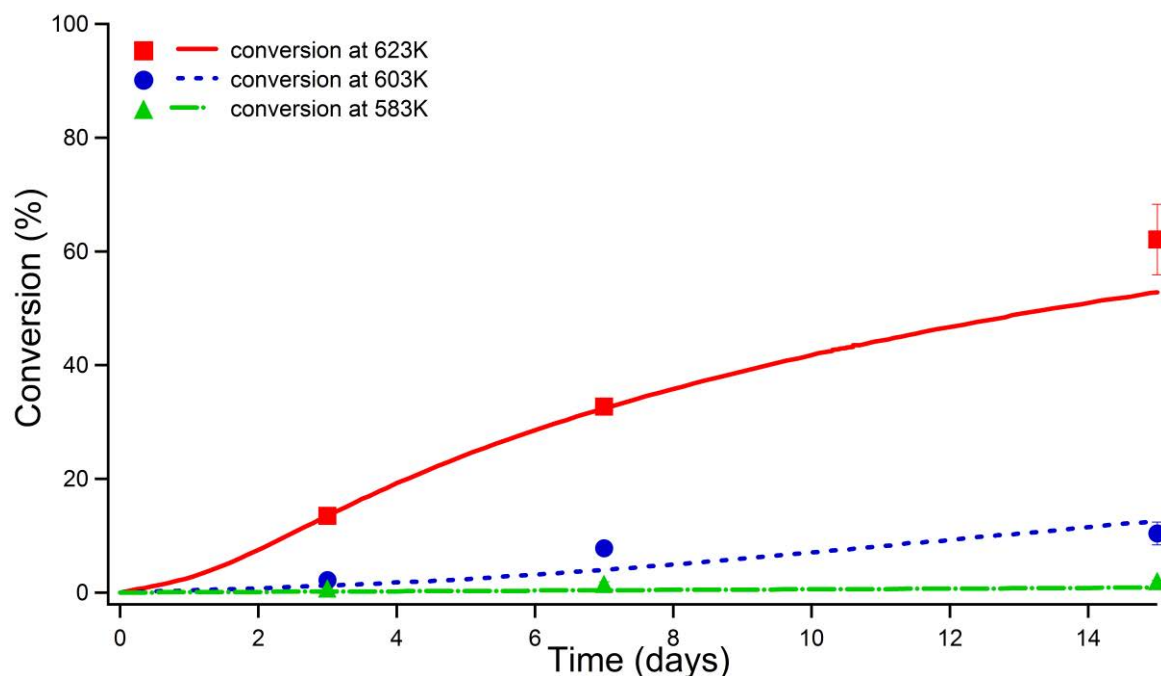


Figure 3a- 9. Comparison between experimental conversions (symbols) and simulation results (solid lines) for the pyrolysis of *n*-butylbenzene at 583, 603, 623 K and 70 MPa.

Figure 3a- 10 and Figure 3a- 11 present the comparison between the experimental ratios X_i and the simulated mole fractions x_i for the gases. Overall, a good agreement is observed for methane, ethane (except at 603 K) and propane, which are the major products. The results are also satisfying for *n*-butane which is a minor product. It should be noted that the kinetic model predicts the production of small amounts of propylene, in agreement with Burklé-Vitzthum et al., (2003) et Carr et al., (2015), but propylene was not detected in our experiments. If propylene is co-eluting with propane, we should add the simulation result of propane to that of propylene and compare it with the experimental results of the co-eluted peak. This

leads to a small overestimation of the propane-propylene profile (not represented here) from the kinetic model, in comparison to the experimental result.

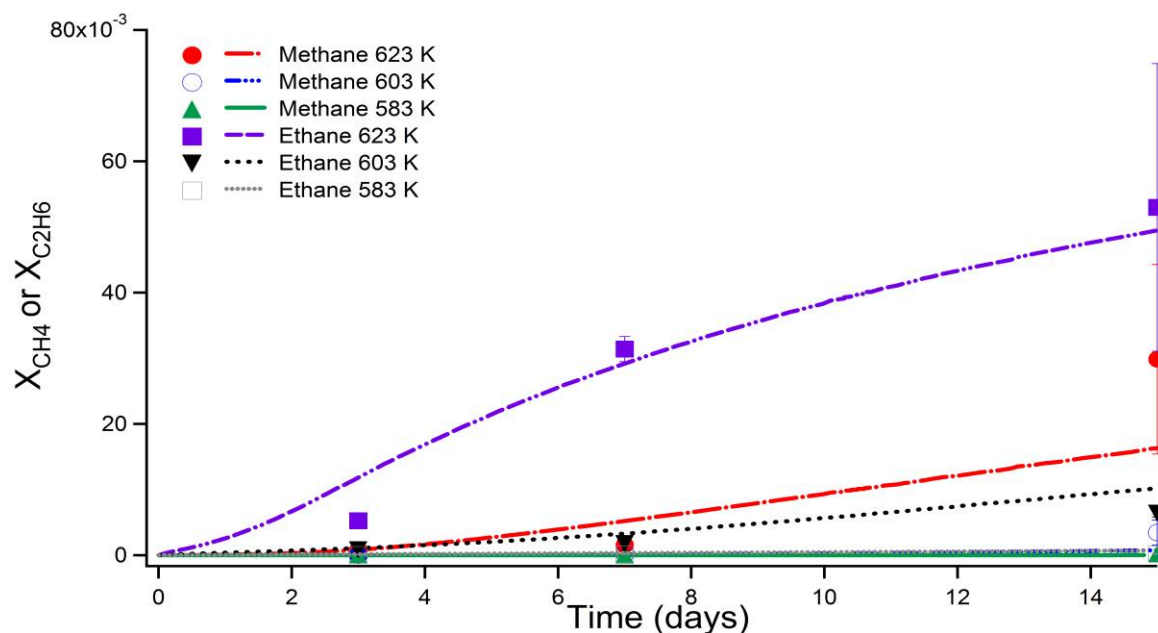


Figure 3a- 10. Comparison between experimental molar fractions (symbols) and simulation results (solid lines) for methane and ethane after pyrolysis of *n*-butylbenzene at 583, 603, 623 K and 70 MPa.)

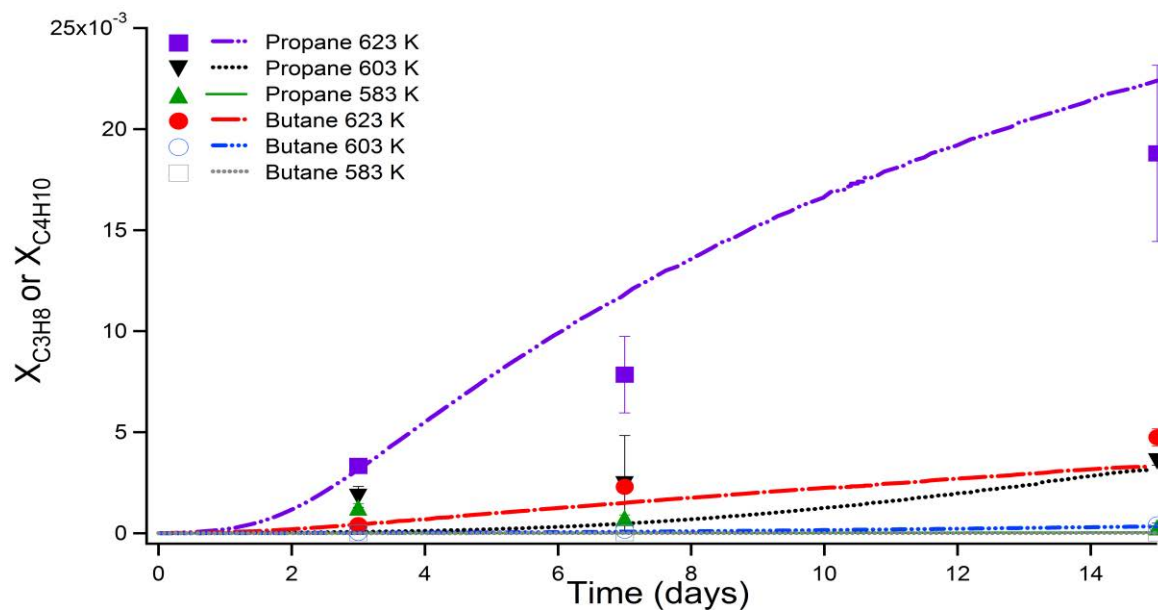


Figure 3a- 11. Comparison between experimental molar fractions (symbols) and simulation results (solid lines) for propane and butane after pyrolysis of *n*-butylbenzene at 583, 603, 623 K and 70 MPa.)

Figure 3a- 12 and Figure 3a- 13 present the comparison between the experimental ratios X_i and the simulated mole fractions x_i for the other main products: toluene, ethylbenzene, iso-butylbenzene, iso-heptylbenzene (sums of the isomers) and methylindane.

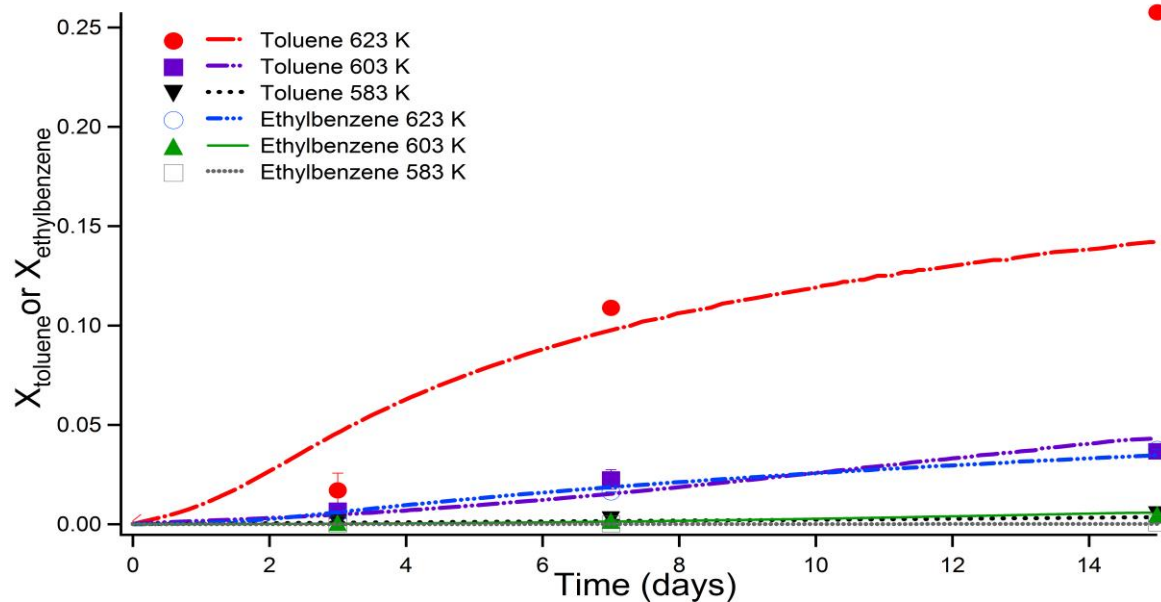


Figure 3a- 12. Comparison between experimental molar fractions (symbols) and simulation results (solid lines) for toluene and ethylbenzene after pyrolysis of *n*-butylbenzene at 583, 603, 623 K and 70 MPa.

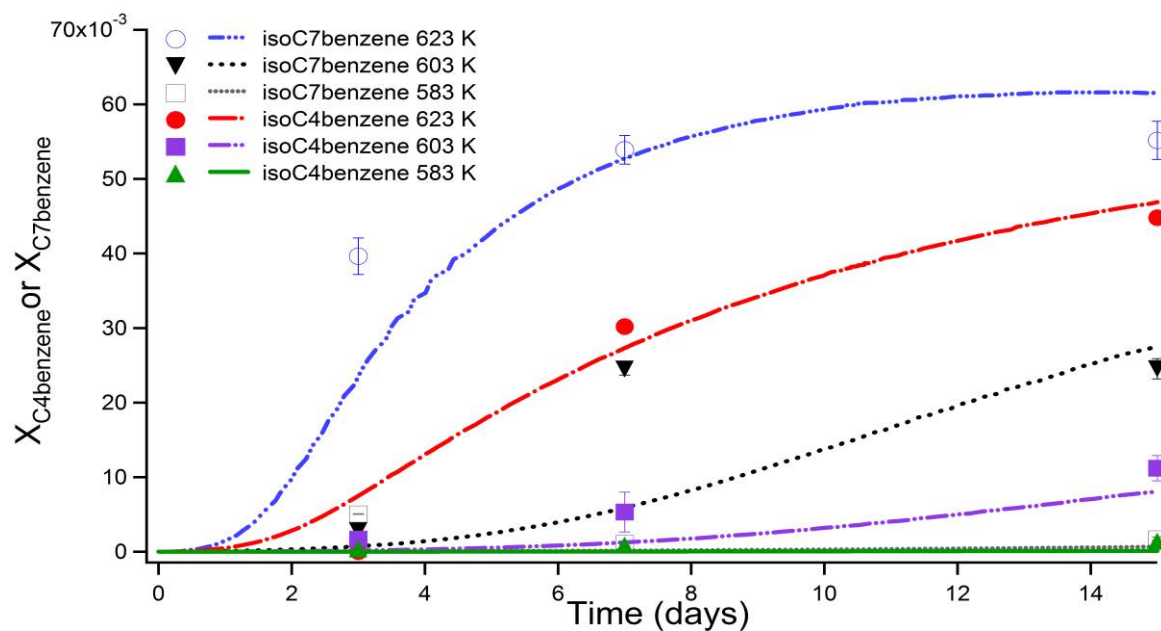


Figure 3a- 13. Comparison between experimental molar fractions (symbols) and simulation results (solid lines) for iso-butylbenzene and iso-heptylbenzene (sums of the isomers) after pyrolysis of *n*-butylbenzene at 583, 603, 623 K and 70 MPa

A very good agreement is obtained for toluene (except at very high conversion), ethylbenzene, iso-butylbenzene (sum of the isomers) and iso-heptylbenzene (sum of isomers). The discrepancies observed for toluene at 623 K could be related to the difficulty to measure it at high concentration, due to column and peak saturation. For this reason, toluene at 623 K and 15 days was not measured by Thermodesorption-GC-FID, but in the same way as the remaining quantity of butylbenzene. The measurement could not be duplicated, which could explain the high deviation in comparison to the simulation result.

Comparisons between experiments and simulation were also performed for some minor products, *i.e.* styrene and butenylbenzene (sum of the isomers) (Figure 3a- 14) and methyldane (Figure 3a- 15). The order of magnitude is well represented by the model under all conditions, but some discrepancies are observed which could be due to the difficulty to precisely measure very low concentrations. In the case of styrene, the discrepancies could indicate that some additions of radicals to styrene are missing or are under-evaluated.

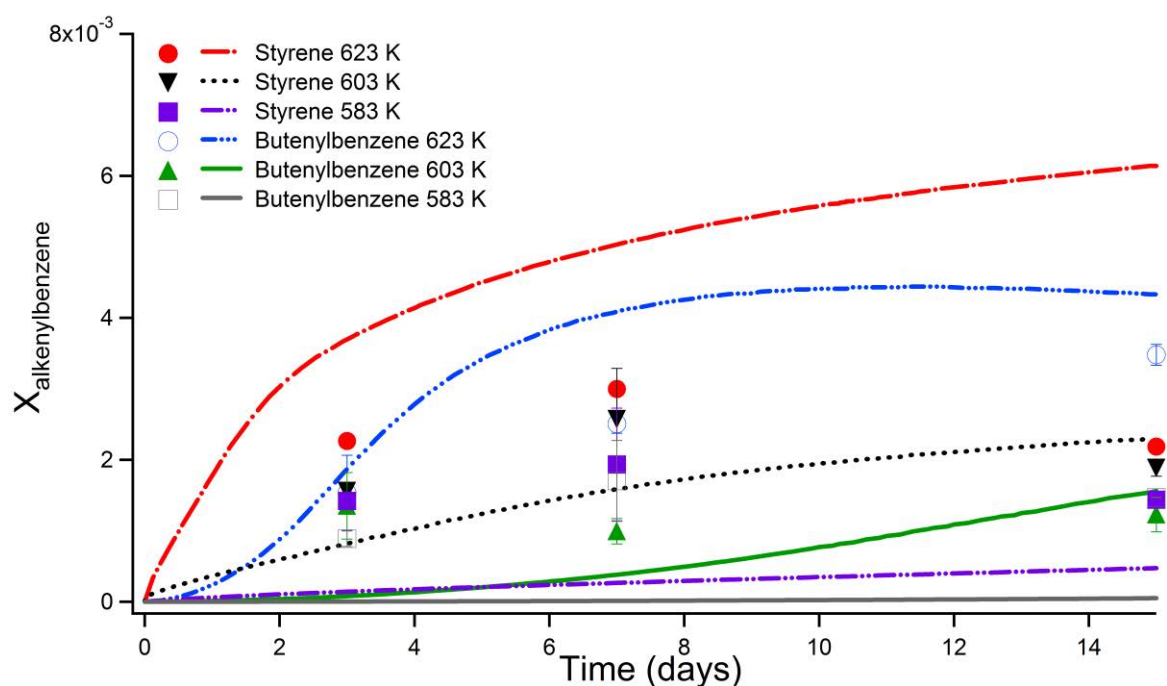


Figure 3a- 14. Comparison between experimental molar fractions (symbols) and simulation results (solid lines) for styrene and butenylbenzene (sum of the isomers) after pyrolysis of *n*-butylbenzene at 583, 603, 623 K and 70 MPa.

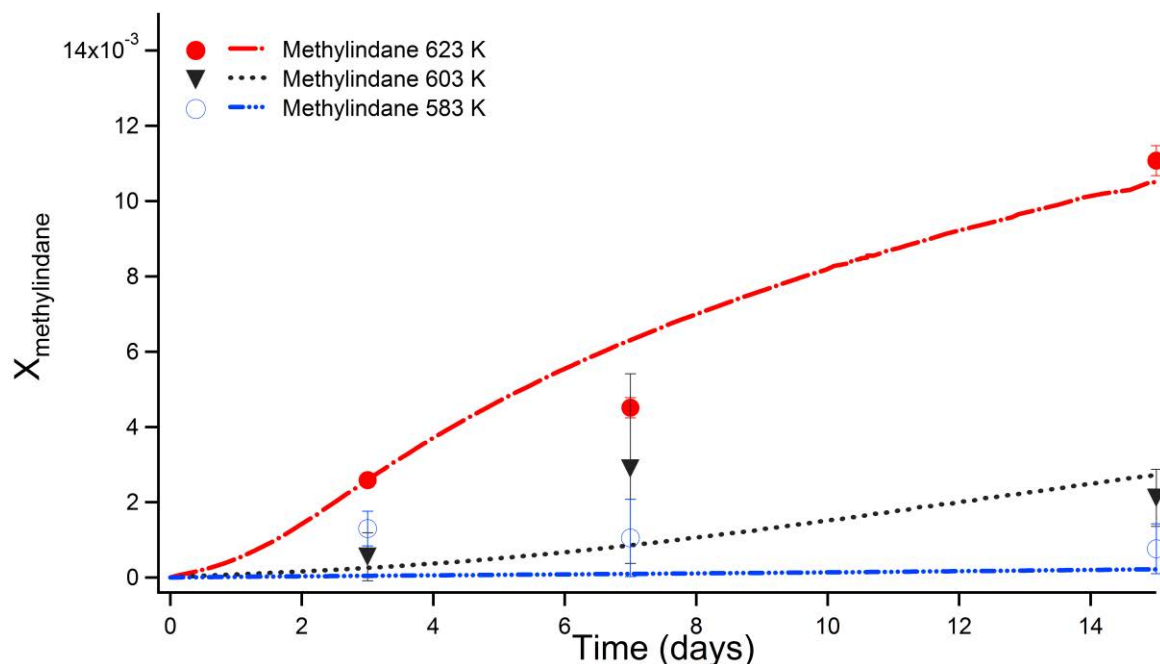


Figure 3a- 15. Comparison between experimental molar fractions (symbols) and simulation results (solid lines) for methylindane (sum of the isomers) after pyrolysis of *n*-butylbenzene at 583, 603, 623 K and 70 MPa.

The experimental and simulation selectivity has also been compared at 603 K for the main products (Supplementary Material 5). The agreement between experimental and simulation results is very satisfying for every liquid product except isoheptylbenzene which is under-estimated. Discrepancies are observed for gaseous products (except butane), which is probably related to the difficulty to precisely measure their amount.

3.2.4.4. Flux analysis

The model was used to highlight the main reaction pathways in the pyrolysis of *n*-butylbenzene. A flux analysis was performed at 623 K, 70 MPa and 52% conversion (Figure 3a- 16). The flux corresponds to the ratio between the rate of the studied pathway and the consumption rate of the considered species, in percentage. The flux analysis shows that *n*-butylbenzene is mainly consumed by H-transfers (98%) leading to 1-phenyl-but-1-yl (PHC4H8-1) and 1-phenyl-but-3-yl (PHC4H8-3) radicals. This is in agreement with the flux analysis of Carr et al. (Carr et al., 2015) who calculated that H-transfers represent 92% of the *n*-hexylbenzene consumption at 673 K and 7.4 MPa.

The 1-phenyl-but-3-yl (PHC4H8-3) radicals mainly react (90%) through decomposition by β -scission to yield propylene and benzyl radicals, which leads to toluene by H-transfers and bibenzyl by termination. The 1-phenyl-but-3-yl (PHC4H8-3) radicals also react (10%) by ring-closure reactions which yield methylindane.

The 1-phenylbut-1-yl (PHC4H8-1) radicals mainly react 1) through decomposition by β scission (17%) yielding styrene and ethyl radicals, 2) by addition to propene (39%) which yields phenylheptyl (IM7 and IM8) radicals, 3) by addition to alkenylbenzenes (styrene, PHCHCHCH3, PHC4H7Z1, PHC4H7Z2) (23%) which leads to biaromatic (Im-biAr9, Im-biAr16, IM50, IM75) radicals. It should be noted that at lower pressure and higher temperature (Carr et al., 2015; Savage and Klein, 1987), the additions of radicals to alkenes are not depicted as important reactions on the contrary to our results. The conclusion is the same for ring-closure reactions and ipso-additions which are rather important in our study but not described at lower pressure and higher temperature (Carr et al., 2015; Savage and Klein, 1987).

The flux analysis for the decomposition reactions of the biaromatic radicals is presented in Appendix 1. It highlights: 1) the main formation pathways of iso-heptylbenzenes (C13H20-1) and iso-butylbenzenes (PHiC4H9) which belong to the major products, 2) the main reaction pathways leading to ethylbenzene which is also an important product. Ethylbenzene is produced by H-transfer of phenylethyl radicals, which are produced by β -scission decomposition of the biaromatic radical formed by addition of 1-phenylbut-1-yl radical to styrene. This pathway (showed in the Appendix 1) has not been described before, only the Reverse Radical Disproportionation between styrene and the alkylbenzene, that does not appear in Figure 3- 54 but is taken into account in the model alkylbenzene (Burklé-Vitzthum et al., 2003; Carr et al., 2015).

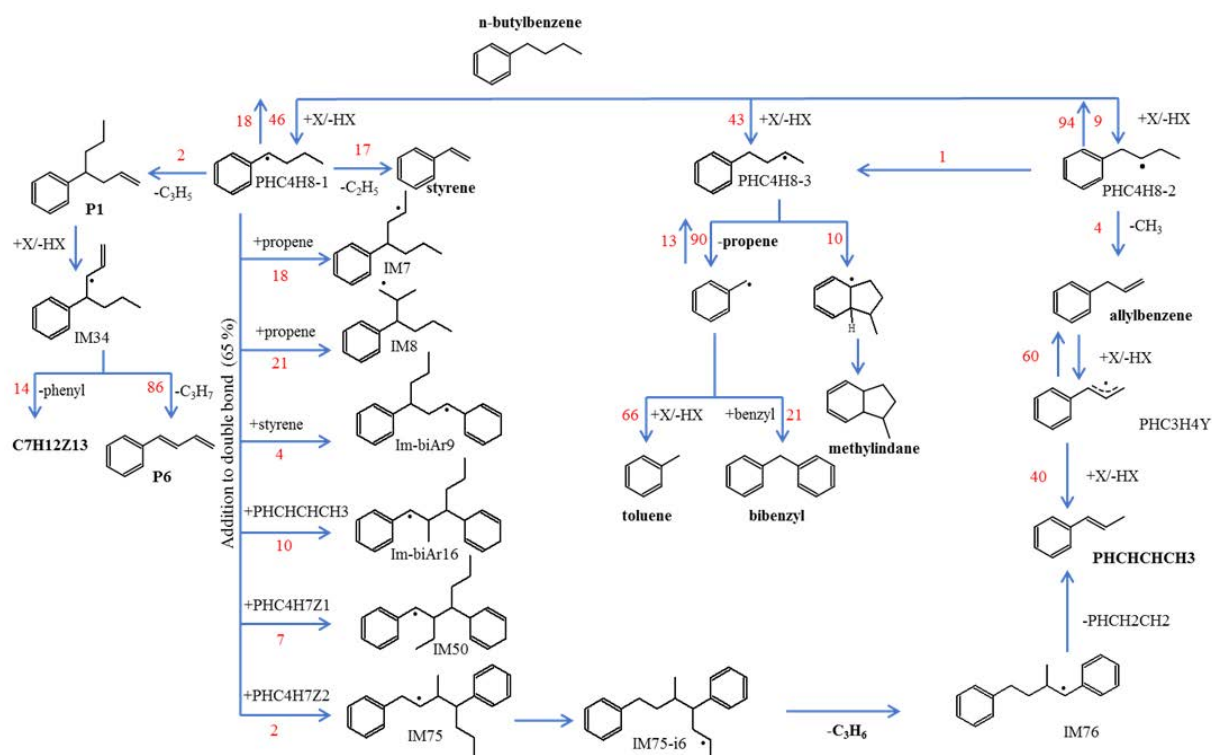


Figure 3a-16. Flux analysis of the *n*-butylbenzene pyrolysis (673 K, 70 MPa, 52% conversion).

Concerning the formation pathways of methane, ethane and propane, they are produced by H-transfers to methyl, ethyl and propyl radicals which come from decomposition by β -scission. The formation pathway of *n*-butane is different: it derives from the butyl radical which is produced by ipso-addition of radicals (especially propen-3-yl radicals) to *n*-butylbenzene.

3.2.5. Apparent kinetic parameters

The apparent kinetic parameters were computed at 623 K. Simulations were performed and reached up to 30% conversion. The consumption rates r were computed by CHEMKIN at 30% conversion and by plotting $\ln r$ vs $-1/RT$ (where R is the ideal gas constant and T the temperature in K) with $T = 621, 623$ and 625 K. The slope of the graph corresponds to the apparent E_a found equal to $66.6 \text{ kcal.mol}^{-1}$. This apparent E_a is consistent with the value computed from the kinetic model of the thermal cracking of decylbenzene at 673 K and 70 MPa (67 kcal.mol^{-1}) (Burklé-Vitzthum et al., 2017). It is also very similar to the experimental value (65 kcal.mol^{-1}) of Leigh and Szwarc (Leigh and Szwarc, 1952) for *n*-butylbenzene, although the pressure-

temperature conditions were not specified in their paper. The experimental values of Freund and Olmstead (52.9 kcal.mol⁻¹) (Freund and Olmstead, 1989) and Yu and Eser (57 kcal.mol⁻¹) (Yu and Eser, 1998b) for *n*-butylbenzene are lower than the apparent E_a computed in this work, but both teams worked at higher temperature and lower pressure than those studied here. Behar et al. (Behar et al., 2002) also found a rather low apparent E_a (53.3 kcal.mol⁻¹) for *n*-dodecylbenzene, as well as Savage and Klein (Savage and Klein, 1987) for *n*-pentadecylbenzene (55.5 kcal.mol⁻¹). The lower pressure, higher temperature and longer side-chain of the alkylbenzene complicate the comparison with our results.

The pseudo-first-order kinetic law ($r = k \times c$, with k the rate constant following the Arrhenius law, k in s⁻¹ and c in mol.m⁻³) leads to:

$$\ln r = \ln A - E_a/RT + \ln c$$

The Y-intercept of the plots $\ln r$ vs $-1/RT$ allows the calculation of A , which was determined as 6.3×10^{16} s⁻¹. This value is almost of the same order of magnitude as the experimental value of Yu and Eser (4×10^{17} s⁻¹) (Yu and Eser, 1998b). It is lower than the previous A computed from the kinetic model of *n*-decylbenzene (1.2×10^{18}) (Burklé-Vitzthum et al., 2017), but this is consistent with a longer side-chain, which increases the reaction pathways.

3.2.6. Extrapolation to low temperature (473 K)

The detailed kinetic model constructed in this paper was then applied to simulate geological conditions of pressure and temperature, *i.e.* 473 K and 700 MPa characteristic of deeply buried hydrocarbon reservoirs.

At these conditions, the main products remain approximately the same as at higher temperature, except that alkenes and alkenylbenzenes become negligible at low temperature. This is due to the additions of radicals to double bonds, whose importance increases at low temperature because their activation energy is particularly low in comparison to the other elementary reactions.

The half-life of *n*-butylbenzene at 473 K is about 5 million years. This value is about the same as the half-life of the alkanes, which is between 4 and 5 million years, depending on the chain length (Burklé-Vitzthum et al., 2017). But the half-life of *n*-butylbenzene is lower than that of toluene (20 million years (Burklé-Vitzthum et al., 2017)) and greater than that of *n*-decylbenzene (0.7 million years (Burklé-Vitzthum et al., 2017)). This sequence is consistent with the increase of reactivity with the length of the side-chain.

3.2.7. Conclusion

The thermal cracking of *n*-butylbenzene was experimentally studied at high pressure (70 MPa), moderate temperature (583, 603 and 623 K) and for durations of 3, 7 and 15 days. The pyrolysis was performed in sealed gold tubes in isobaric regime. At these conditions, the conversion of *n*-butylbenzene varied between 0.7% and 62%. Three main chemical families were observed: short alkylbenzenes (mostly toluene and ethylbenzene), branched alkylbenzenes (isomers of iso-butylbenzene and iso-heptylbenzene) and short alkanes (from CH₄ to C₄H₁₀). As minor products, alkenylbenzenes (styrene and butenylbenzene), methylindane and diaromatic structures were also detected.

A detailed kinetic model composed of 3542 free-radical reactions and 383 species (molecules and free-radicals) was written in a systematic manner by taking into account all relevant elementary free-radical reactions. The thermochemical and kinetic parameters of the most important decomposition pathways were computed by theoretical calculations, which increase the robustness of our kinetic model. A very good agreement between experiments and simulations was observed for most major and minor compounds.

The apparent kinetic parameters of the thermal decomposition of *n*-butylbenzene were computed by the kinetic model under the assumption of a first-order global rate law: the apparent activation energy was found equal to 66.6 kcal.mol⁻¹ and the frequency factor to 6.3×10¹⁶ s⁻¹. The extrapolation to low temperature (473 K), which is characteristic of deeply buried oil reservoirs, shows that the stability of *n*-butylbenzene is about the same as of alkanes, but *n*-butylbenzene is more stable than *n*-decylbenzene and less stable than toluene.

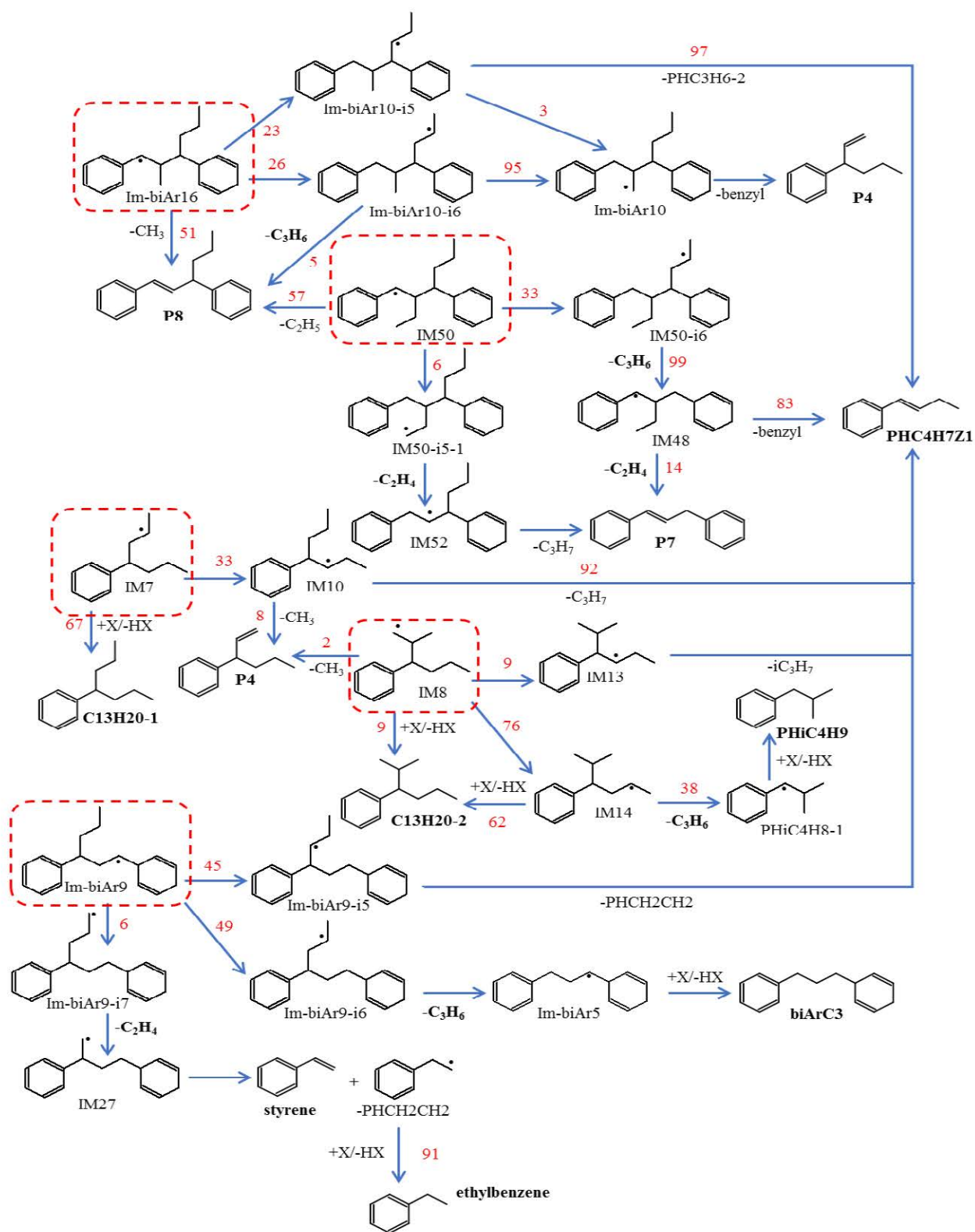
The next step of this study will be the pyrolysis of *n*-butylbenzene with H₂S in order to study the potential acceleration or inhibition effect of H₂S on *n*-butylbenzene pyrolysis, as well as to highlight some formation pathways of organosulfur compounds in geological oil reservoirs.

Acknowledgements. This work was supported by ICEEL (Institut Carnot pour l'Energie et l'Environnement en Lorraine). This work was granted access to the HPC resources of IDRIS under the allocation 2017-A0010807249 made by GENCI.

Supplementary Materials (*cf.* Annexe 7).

- 1) Yield and selectivity of the major products
- 2) Mechanism in the CHEMKIN format
- 3) Nomenclature of the species
- 4) Geometries of the Transition States.
- 5) Comparison between the experimental and simulation selectivity of the major products at 603K.

APPENDIX 1: The flux analysis for the decomposition reactions of the biaromatic radicals (623 K, 70 MPa, 52% conversion)



CHAPITRE 4 :

Pyrolyse du

mélange

n-butylbenzène -

H₂S

CHAPITRE 4 : Pyrolyse du mélange n- butylbenzène-H₂S

4.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude quantitative et qualitative des interactions entre les hydrocarbures aromatiques et H₂S. Le n-butylbenzène a été choisi comme composé modèle des hydrocarbures aromatiques présents dans les pétroles (*cf.* 3.1.2.). Le mélange n-butylbenzène - H₂S initial présente un rapport molaire de 80% - 20% respectivement, en accord avec les teneurs de H₂S qui peuvent être trouvées dans les réservoirs pétroliers (Cai et al., 2003; International Energy Agency, 2013; Worden and Smalley, 1996). De plus, les conditions de pression (700 bar), température (310°C, 330°C et 350°C) et durée des pyrolyses (3 jours, 7 jours, 15 jours) sont les mêmes que celles utilisées pour l'étude de la pyrolyse du n-butylbenzène pur (*cf.* 2.2.2.) afin de rendre comparables et mettre en évidence les effets cinétiques de H₂S sur le craquage du n-butylbenzène.

4.2. Etat de phase du système n-butylbenzène – H₂S

En suivant la même procédure que celle décrite dans le chapitre 3, l'état de phase du mélange dans les capsules au début et à la fin de la pyrolyse a été estimé par simulation avec le logiciel Aspen HYSYS (Aspen Technology Inc, 2015). L'équation d'état utilisée pour estimer les courbes de rosée et d'ébullition des mélanges est celle de Peng Robinson avec des paramètres d'interaction binaire de Twu (Privat et al., 2015; Twu et al., 1995) pour les composés soufrés.

L'état de phase du mélange réactionnel à l'intérieur de la capsule a été estimé pour les conditions de départ et de fin de pyrolyse à 310°C, 330°C et 350°C et 700 bar pendant 15 jours. Les compositions des mélanges synthétiques utilisés par Aspen Hysys (Tableau 4- 1) ont été calculées à partir des fractions molaires des composés les plus abondants trouvés expérimentalement. Dû à l'absence des phénylthiophènes dans la base de composés d'Aspen Hysys, ces composés ont été remplacés par le benzothiophène pour les calculs d'équilibre de phases.

Composé	Fraction Molaire Aspen Hysys					
	310°C		330°C		350°C	
	Hysys	Expe.	Hysys	Expe.	Hysys	Expe.
n-Butylbenzène	0,7649	0,7599	0,5999	0,3949	0,1663	0,1570
H_2S	0,195	0,1937	0,1684	0,1445	0,1513	0,1428
Méthane	0,0003	0,0003	0,0028	0,0286	0,0366	0,0346
Ethane	0,0008	0,0008	0,0078	0,0203	0,0634	0,0599
Propane	0,0020	0,0020	0,0300	0,0903	0,1866	0,1762
n-Butane	0,0010	0,0010	0,0004	0,0022	0,0090	0,0085
Toluène	0,0082	0,0081	0,1066	0,1666	0,2006	0,1894
Ethylbenzène	0,0017	0,0017	0,0117	0,0310	0,0516	0,0487
n-Propylbenzène	0,0083	0,0082	0,0360	0,0670	0,0774	0,0731
n-Pentylbenzène	0,0040	0,0042	0,0045	0,0117	0,0212	0,0200
n-Heptylbenzène	0,0005	0,0005	0,0072	0,0089	0,0003	0,0003
Styrène	0,0012	0,0012	0,0011	0,0013	0,0016	0,0015
2-Phényl-1-butène	0,0056	0,0056	0,0084	0,0095	0,0062	0,0059
Naphtalène	0,0018	0,0018	0,0048	0,0073	0,0148	0,0140
2-Propanethiol	0,0012	0,0012	0,0035	0,0022	0,0025	0,0024
Benzothiophène	0,0035	0,0035	0,0070	0,0152	0,0106	0,0100

Tableau 4- 1. Composition des mélanges synthétiques utilisée dans Aspen Hysys pour l'estimation de l'état de phase à 15 jours de pyrolyse.

Au début des pyrolyses, les mélanges *n*-butylbenzène – H_2S , dont la composition initiale est de 80% - 20% mol, se trouvent en phase liquide dans les trois conditions de température utilisées, à cause de la haute pression appliquée aux capsules.

A 310°C et 15 jours de pyrolyse, où les conversions de n-butylbenzène et H₂S atteignent 5,2% et 2,6% respectivement, l'équilibre de phases ne montre pas de modification perceptible (Figure 4- 1) par rapport au début de la pyrolyse. En conséquence, à 310°C le mélange dans la capsule reste à l'état liquide.

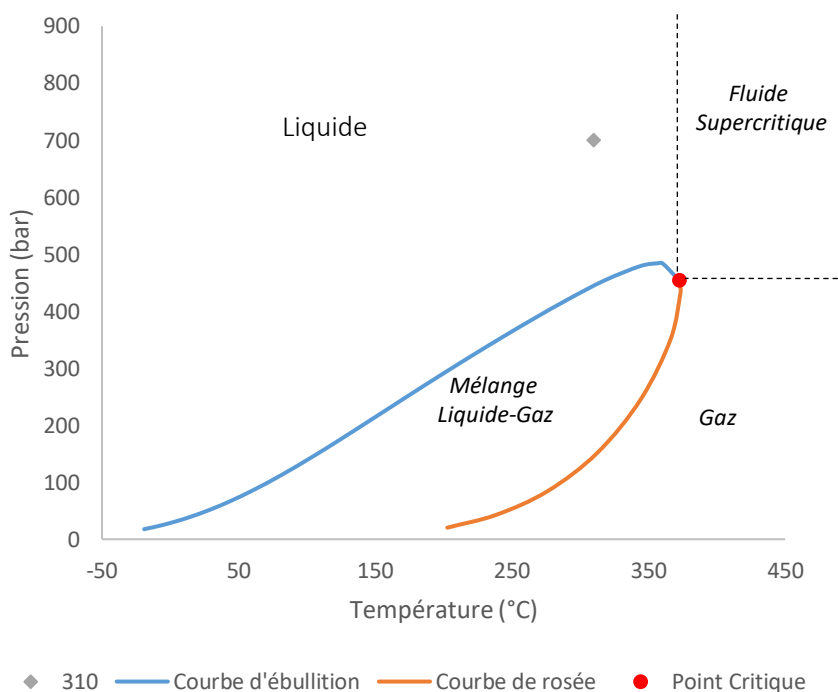


Figure 4- 1. Diagramme de phase du mélange n-Butylbenzène-H₂S à 310°C et 15 jours de pyrolyse.

Une légère variation de l'équilibre de phase est observée pour le mélange en fin de pyrolyse à 330°C pendant 15 jours où la conversion du n-butylbenzène et du H₂S sont 24,6% et 8,1% respectivement. Néanmoins, le mélange dans la capsule reste en phase liquide (Figure 4- 2).

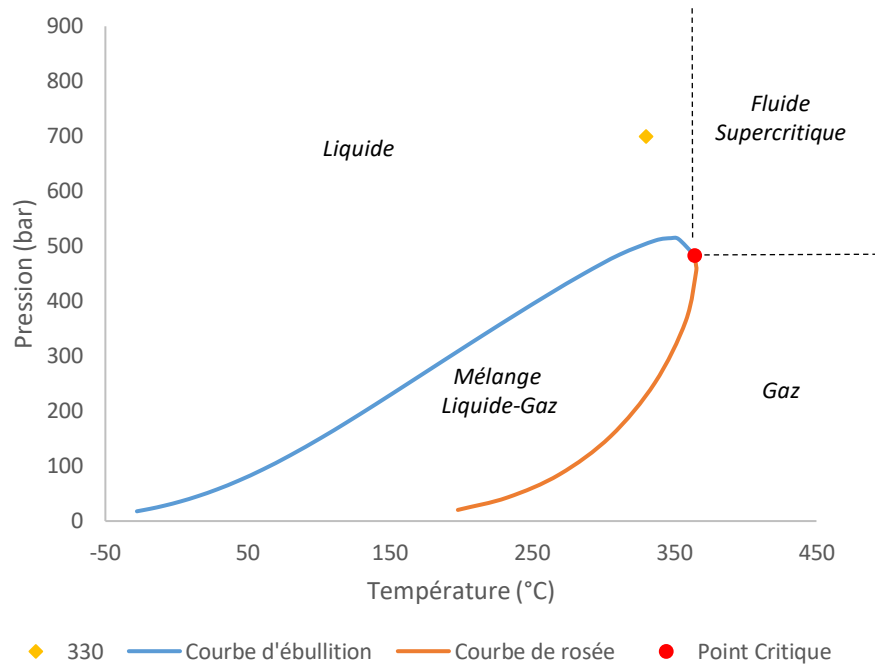


Figure 4- 2. Diagramme de phase du mélange *n*-Butylbenzène- H_2S à 330°C et 15 jours de pyrolyse.

Finalement, le mélange à l'intérieur des capsules en or suite à 15 jours de pyrolyse à 350°C, pour lequel les conversions du *n*-butylbenzène et du H_2S atteignent 73,3% et 17,0% respectivement, se trouve en phase gaz (Figure 4- 3). Ceci est expliqué par la formation de quantités de produits légers, notamment du propane et du toluène. Au cours de la pyrolyse à 350°C et 700 bar, le mélange change de phase liquide à phase gaz en passant par la phase supercritique tout en restant en phase homogène du début à la fin de la pyrolyse. Il faut néanmoins nuancer cette analyse par le fait que les simulations d'état de phase ont été réalisées à partir de mélanges synthétiques et que les mélanges réels sont beaucoup plus complexes et pourraient modifier les conclusions.

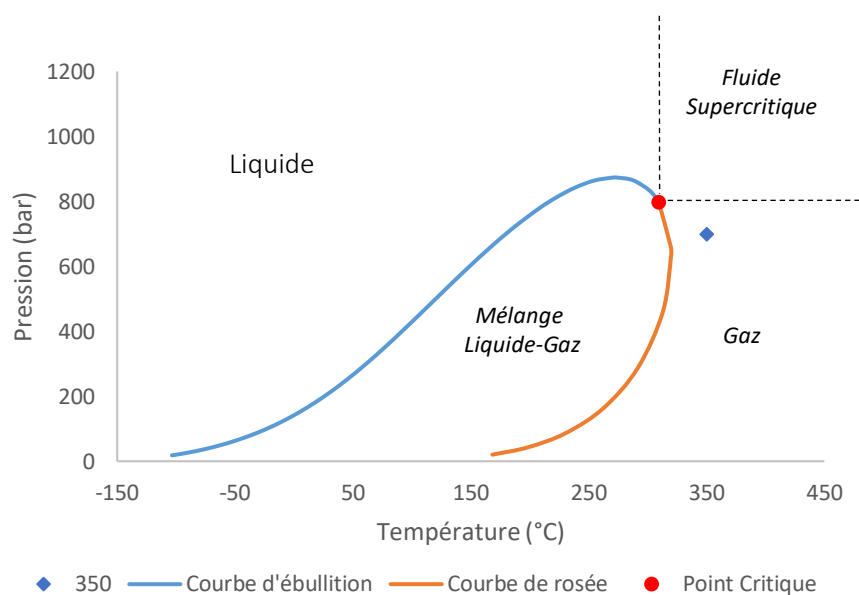


Figure 4- 3. Diagramme de phase du mélange n-Butylbenzène- H_2S à 350°C et 15 jours de pyrolyse.

4.3. Analyse qualitative

Les produits de pyrolyse du système binaire n-butylbenzène- H_2S identifiés par GC-MS, sont divisés en 2 catégories : les hydrocarbures soufrés et les hydrocarbures non-soufrés. Les familles des hydrocarbures non soufrés sont similaires à celles trouvées lors de la pyrolyse du n-butylbenzène pur (cf. 3.1.3.1.), la même classification est donc utilisée pour la description des produits de ce chapitre. D'autre part, les hydrocarbures soufrés, appartenant aux familles des mercaptans et des thiophènes, sont décrits dans le même paragraphe.

De la même manière que pour les pyrolyses de n-butylbenzène pur, l'augmentation de la température et du temps de pyrolyse modifie la distribution des produits dans le mélange réactionnel. Ainsi, les produits principaux à basse conversion sont différents de ceux à haute conversion, pour les hydrocarbures soufrés comme pour les hydrocarbures non soufrés. Pour cette raison, la description qualitative précise la formation des produits (ordre d'apparition) en fonction des variables de pyrolyse (température et durée).

4.3.1. Hydrocarbures non soufrés

A faible avancement de pyrolyse (310°C pendant 3 et 7 jours), la formation d'alcane, du méthane au butane ainsi que du 2,4-diméthylpentane, est observée. Dans ces conditions, tous les alkyl-aromatiques légers (le

toluène, l'éthylbenzène, le propylbenzène, le 1-méthyl-éthylbenzène, le 1- et le 2- méthylpropylbenzène) sont quantifiables. Parmi les composés alkyl-aromatiques lourds, le *n*-pentylbenzène, le 1-éthylpropylbenzène, le 1,1-diméthylpropylbenzène, le 3-méthylbutylbenzène et le 1-propylbutylbenzène sont aussi détectés. Parmi les composés allyl-aromatiques observés, on distingue le styrène et le 2-méthyl-1-propenylbenzène. D'autre part, concernant les composés naphthaléniques, l'indane, le méthylindane, le cyclopentylbenzène et le 1,2,3,4-tetrahydronaphtalène (tétraline) sont présents. Enfin seuls 2 composés biaromatiques sont présents, le 2-méthyl-1,1'-biphényle ainsi qu'un composé Biaromatique-C6. Le benzène est détecté après 15 jours de pyrolyse, de même que le *n*-pentane, le 2-méthylpentane. En plus, à 15 jours de pyrolyse, les isomères de l'hexylbenzène, de l'heptylbenzène, du méthylnaphtalène et du diméthylnaphtalène ainsi que des composés biaromatiques avec des chaînes aliphatiques de 2 à 6 carbones ont été détectés.

A 330°C, toute la gamme de composés identifiés (Annexe 6) est présente sauf quelques composés issus du craquage des produits primaires de pyrolyse. C'est notamment les cas des composés alkyl aromatiques lourds ramifiés tels que le 1- et le 2- méthyl-pentylbenzène et les composés triaromatiques qui ne sont pas observés.

En contraste avec la pyrolyse de *n*-butylbenzène pur, lors de la pyrolyse en présence de H_2S , 4 isomères du *n*-butylbenzène ont été observés dans la plupart des conditions expérimentales.

4.3.2. Composés soufrés

La faible concentration et réponse chromatographique des composés organosoufrés (hydrocarbures soufrés) par rapport aux produits non-soufrés, ainsi que la co-élution de certains composés soufrés avec d'autres molécules ont requis une validation supplémentaire par analyse GC-FID-FPD. Lors de la validation et le traitement des spectres de masses des composés soufrés (Annexe 5), il a été constaté que la plupart des produits identifiés appartiennent à la famille des thiols (mercaptans) et à la famille de composés thiophéniques avec de substituants aliphatiques et aromatiques (Figure 4- 4). Néanmoins, certains composés identifiés par spectrométrie de masse comme le 2-phenyléthanethiol, n'ont pas été observés par GC-FID-FPD.

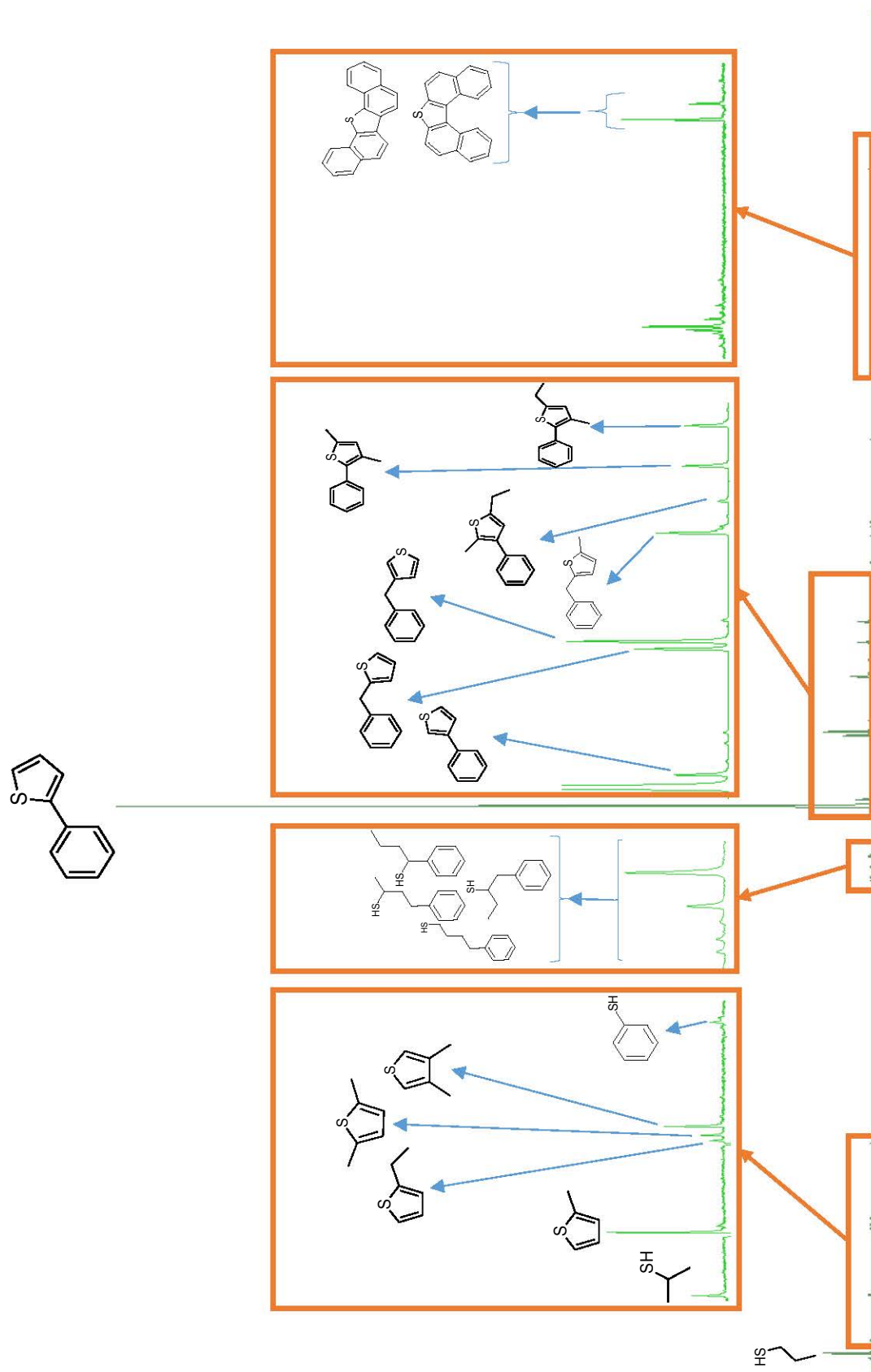


Figure 4- 4. Identification des produits majeurs de réactions dans le chromatogramme FPD du système n-Butylbenzène-H₂S (80% mole-20% mole) pour 15 jours de pyrolyse à 350°C et 700 bar.

Parmi les composés thiophéniques, l'identification des produits a mis en évidence la présence des thiophènes mono- et bi- substitués. Les substituants sont notamment des groupes méthyle, éthyle, benzyle ou phényle (cf. Annexe 5).

Au plus faible avancement de pyrolyse, les thiols sont prédominants. Le 2-propanethiol et le phénylbutanethiol sont identifiés dans ces conditions avec quelques traces de méthaneethiol et de 3-méthylbenzothiophène. Le 2-phenylthiophène est observé dans ces conditions. Les pyrolyses à 310°C mais avec des temps de réaction plus longs (au-delà de 7 jours) montrent aussi la présence de 1-propanethiol. Après 15 jours, le 3-phenylthiophène est identifié parmi les produits de réaction.

A 330°C et 7 jours, le 2-méthylbenzothiophène est détecté. Après 15 jours de pyrolyse, les 2- et le 3-méthylphénylthiophène sont détectés ainsi que plusieurs composés soufrés lourds dont la structure n'est pas complètement élucidée.

En outre, à 350°C, et à partir de 3 jours de pyrolyse tous les composés soufrés lourds sont présents (Annexe 7).

4.4. Analyse quantitative

4.4.1. Conversion de *n*-butylbenzène

La conversion du *n*-butylbenzène, définie comme la différence entre le nombre de moles de *n*-butylbenzène initial (n_{BB}^0) et le nombre de moles de *n*-butylbenzène n'ayant pas réagi (n_{BB}^f) divisée par le nombre de moles de *n*-butylbenzène initial, n'est pas calculée directement car les différences de concentration de *n*-butylbenzène à basse conversion rentrent dans la fourchette d'erreur de dosage. Pour les mélanges réactionnels *n*-butylbenzène- H_2S la conversion est calculée à l'aide du bilan carbone des produits. Ainsi, la conversion est redéfinie comme la somme du nombre de moles de chaque produit pour le nombre de carbones dans leurs structures ($\sum_i n_i * N_{Ci}$) divisée par le nombre de carbones initiaux dans le *n*-butylbenzène chargé dans chaque capsule ($n_{BB}^0 * N_{C\ nBB}$) (Eq. 4-1).

$$Conversion\ nBB = \frac{n_{BB}^0 - n_{BB}^f}{n_{BB}^0} = \frac{\sum_i n_i * N_{Ci}}{n_{BB}^0 * N_{C\ nBB}} \quad \text{Eq. 4-1.}$$

La conversion à 15 jours et 330°C est 4,7 fois celle à 310°C. De même, la conversion de n-butylbenzène à 350°C est 3,0 fois celle à 330°C, elle atteint 73,2%. En outre, à une température constante de 350°C, la conversion à 7 jours est 1,8 fois celle à 3 jours, ainsi que la conversion à 15 jours 1,5 fois celle à 7 jours (Figure 4- 5). En conséquence la vitesse moyenne de disparition du réactif est de 57,45 $\mu\text{mol/jour}$ entre 0 à 3 jours, de 33,32 $\mu\text{mol/jour}$ entre 3 et 7 jours tandis qu'entre 7 et 15 jours, celle-ci est de 40,42 $\mu\text{mol/jour}$. L'écart par rapport à la moyenne des duplicatas des fractions molaires dans chaque condition expérimentale varie entre 0,3% et 7,2%. Il est plus élevé pour les faibles taux de conversion de n-butylbenzène.

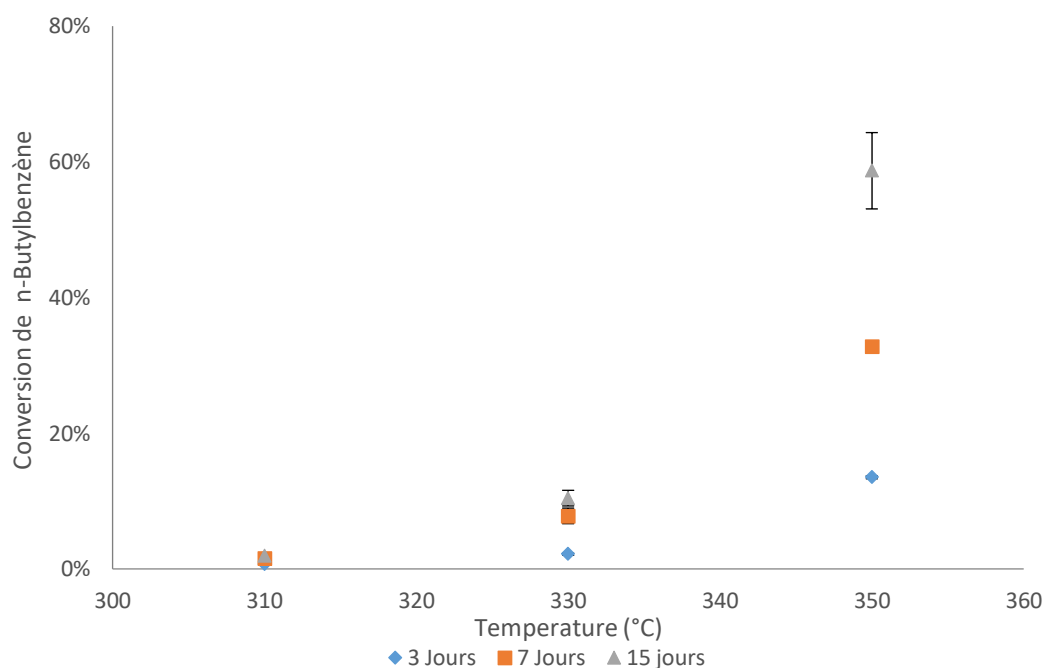


Figure 4- 5. Effet de la température sur la conversion du n-butylbenzène à 700 bar pour différentes durées de pyrolyse.

4.4.2. Conversion de H_2S

La quantification de la conversion de H_2S est faite de la même manière que celle du butylbenzène pour ce mélange étant donné que la quantification de l' H_2S non consommé n'est pas possible. Par conséquent, un bilan soufre est réalisé à fin d'estimer la quantité d' H_2S consommée pendant la pyrolyse. Les moles quantifiées de chaque composé soufré identifié (n_i) sont multipliées par le nombre de soufres dans leur structure (N_{Si}). Cependant lors de l'identification, aucun composé ayant plus d'un soufre n'a été trouvé et

donc le bilan soufre est réduit au rapport entre la somme des moles des composés soufrés ($\sum_i n_i$) et les moles de H_2S initialement chargées dans chaque capsule en or ($n_{H_2S}^0$).

$$Conversion\ H_2S = \frac{n_{H_2S}^0 - n_{H_2S}^f}{n_{H_2S}^0} = \frac{\sum_i n_i \cdot N_{Si}}{n_{H_2S}^0 \cdot N_{S\ nBB}} = \frac{\sum_i n_i}{n_{H_2S}^0} \quad \text{Eq. 4- 3}$$

D'autre part la conversion de H_2S évolue de manière similaire à la conversion du *n*-butylbenzène. En conséquence, l'effet de la température est plus marqué que celui du temps de pyrolyse. Pour une température constante de 350°C, la conversion entre 3 et 7 jours passe de 12,3 % à 17,8% environ tandis que de 7 à 15 jours la conversion moyenne est de l'ordre de 17,0%. Autrement dit le taux de consommation pendant les 3 premiers jours de pyrolyse est de 6,57 $\mu\text{mol/jour}$, ensuite entre 3 et 7 jours ce taux est de 2,20 $\mu\text{mol/jour}$, tandis qu'entre 7 et 15 jours il semblerait qu'on observe un taux de formation nette de H_2S d'environ 0,17 $\mu\text{mol/jour}$. Ce taux de formation net de H_2S doit être pris avec précaution car la dispersion des valeurs expérimentales est assez élevée.

Les écarts entre les résultats expérimentaux et la moyenne dans chaque condition de pyrolyse varient entre 0,5% et 32,1%. Les pyrolyses pendant 15 jours à 330°C et 350°C montrent les écarts les plus élevés (Figure 4- 6), ce qui est dû à la co-élution des certains composés majeurs tels que le 3-phénylthiophène avec le 2-phénylthiophène et le 3-méthyl-phénylthiophène avec le 2-méthyl-phénylthiophène.

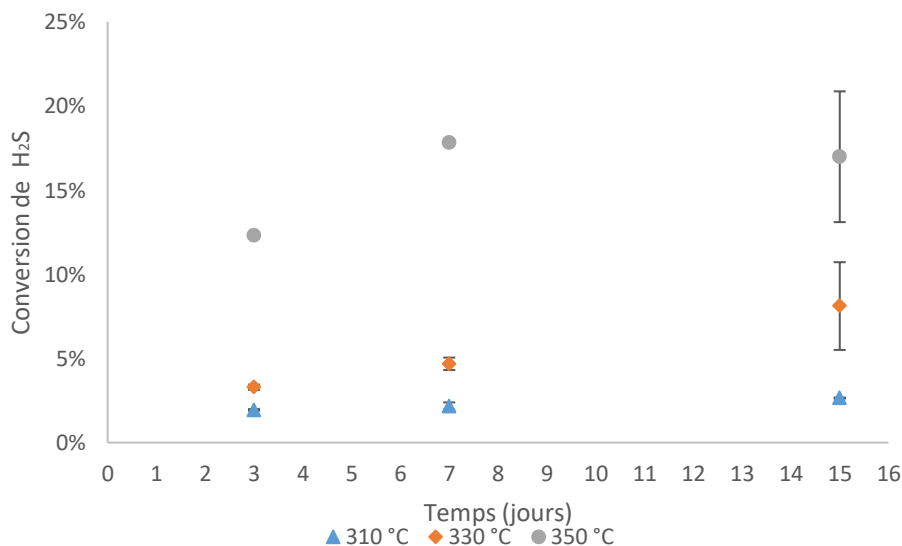


Figure 4- 6. Effet du temps de pyrolyse sur la conversion de H_2S à différentes températures.

4.4.3. Sélectivité des produits

La sélectivité ici décrite est le rapport entre le nombre de moles de chaque composé ou famille de composés (n_i) autres que les réactifs, par rapport à la somme totale du nombre de moles de produits ($\sum n_i$ dans chaque condition expérimentale).

$$S_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad \text{Eq. 4- 4}$$

Pour le système binaire n-butylbenzène – H₂S avec un rapport molaire 80% -20% respectivement, les sélectivités des différentes familles de produits varient avec la conversion. Les composés naphtaléniques, les allyl-aromatiques et les composés soufrés affichent des sélectivités décroissantes en fonction de la conversion des réactifs. En revanche, les familles de composés alkyl-aromatiques lourds et légers, les alcanes et les composés bi- et tri- aromatiques ont des sélectivités qui varient avec la conversion des réactifs affichant des maxima et minima locaux. Aux taux de conversion de n-butylbenzène supérieurs à 24%, seule la sélectivité de la famille des alcanes continue à monter tandis que les sélectivités des autres familles de composés décroissent (Tableau 4- 4). Les valeurs de sélectivités décrites dans ce paragraphe doivent être prises avec précaution car leurs calculs ne prennent pas en l'accumulation des erreurs issues de la quantification des produits de pyrolyse.

Jours	T. (°C)	Conv. nBB	Conv. H ₂ S	Alcanes	Alkyl-Arom. légers (C≤10)	Alkyl-arom. lourds (C>10)	Naphtalènes	Bi- et tri-aromatiques	Allyl-arom	Composés soufrés
3	310	2,5%	1,9%	5,3%	24,3%	2,5%	15,5%	4,9%	31,6%	15,8%
7	310	2,1%	2,2%	7,9%	34,4%	2,9%	15,5%	5,1%	20,1%	14,2%
15	310	5,2%	2,6%	8,8%	38,8%	6,5%	13,2%	7,6%	14,6%	10,5%
3	330	6,0%	3,3%	9,7%	43,7%	3,9%	9,0%	8,8%	13,9%	11,0%
7	330	8,3%	4,7%	23,1%	34,9%	6,4%	6,5%	5,3%	13,2%	10,6%
15	330	24,6%	8,1%	17,1%	60,8%	5,3%	3,9%	3,3%	3,7%	5,9%
3	350	26,9%	12,3%	17,5%	58,1%	6,1%	3,8%	2,9%	3,7%	7,8%
7	350	47,7%	17,8%	28,3%	52,9%	5,3%	3,0%	2,2%	2,1%	6,2%
15	350	73,2%	17,0%	40,8%	45,3%	4,2%	2,4%	1,9%	1,1%	4,2%

Tableau 4- 2. Sélectivités des produits par famille lors de la pyrolyse du mélange n-butylbenzène et H₂S (80% mole -20% mole) dans les différentes conditions expérimentales.

4.4.4. Distribution des composés regroupés par famille

La formation de différentes familles de produits au cours de la pyrolyse varie significativement entre les conditions de basse et de haute conversion. Dans un premier temps, les composés allyl-aromatiques sont les produits majeurs de pyrolyse, accompagnés par les composés alkyl-aromatiques légers et les composés soufrés respectivement (Figure 4- 7).

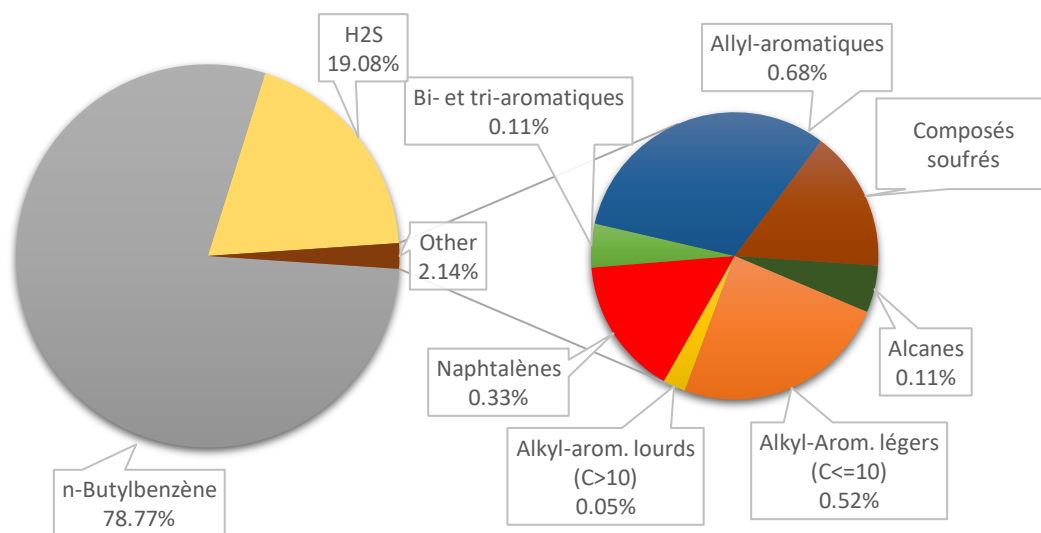


Figure 4- 7. Distribution (en % molaire) des produits de pyrolyse du système *n*-butylbenzène- H_2S à faible avancement (310°C et 700 bar pendant 3 jours).

Aux taux de conversion élevés, la distribution des produits est dominée par les composés alkyl-aromatiques légers et les alcanes avec des fractions molaires de 30,4% et 29,2% ($S_i = 45,3\%$ et $S_i = 40,8\%$) respectivement pour les pyrolyses à 350°C pendant 15 jours. Ensuite, les familles de composés qui suivent en abondance sont d'abord la famille de composés alkyl-aromatiques lourds avec une fraction molaire de 2,99% ($S_i = 4,2\%$), et ensuite la famille des composés soufrés dont la fraction molaire est de 2,93% ($S_i = 4,2\%$) (Figure 4- 8).

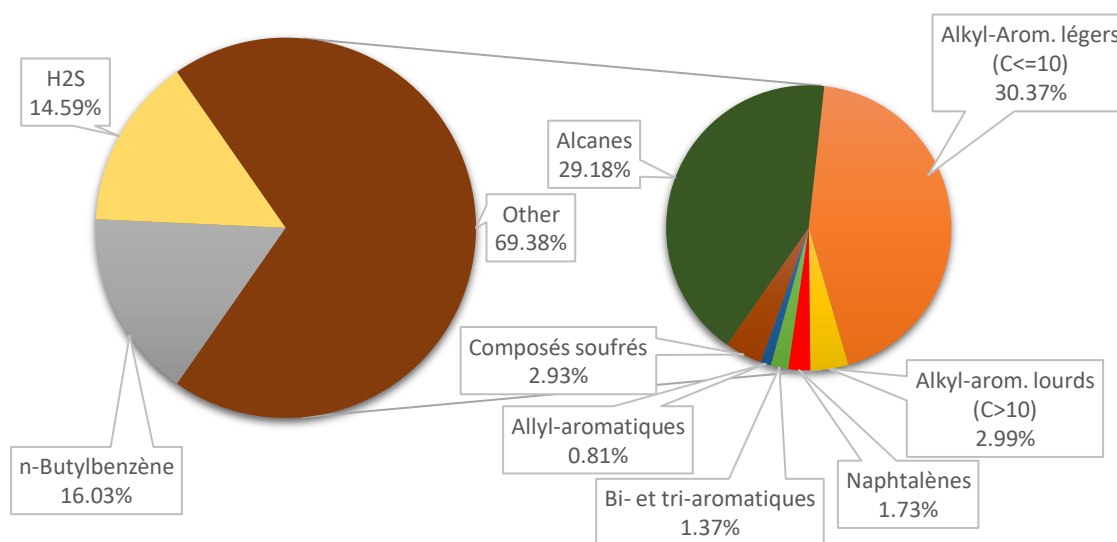


Figure 4- 8. Distribution (en %molaire) des produits de pyrolyse du système *n*-butylbenzène - H₂S à avancement moyen (350°C et 700 bar pendant 15 jours)

4.4.4.1. Produits majeurs à basse conversion

Les produits dominants de pyrolyse le sont pour la plupart des conditions expérimentales analysées. Néanmoins à très faible conversion (pyrolyses à 310°C pendant 3, 7 et 15 jours), la nature chimique des produits majeurs et leur distribution est différente.

Les composés allyl-aromatiques sont les produits principaux dans ces conditions expérimentales : le 2-méthyl-1-propenylbenzène, des isomères du buténylbenzène, et du styrène. Ensuite, le toluène et les isomères du butylbenzène (1- et 2-méthylpropylbenzène) sont les composés les plus abondants. Parmi les composés soufrés identifiés aux faibles conversions, on trouve le phénylbutanethiol, le 1-propanethiol et le 2-phenylthiophène. A plus faible concentration, on retrouve des précurseurs des naphtalènes : de l'indane, du 1- et du 2- méthylindane ainsi que du 1,2,3,4-tetrahydronaphtalène (Figure 4- 9).

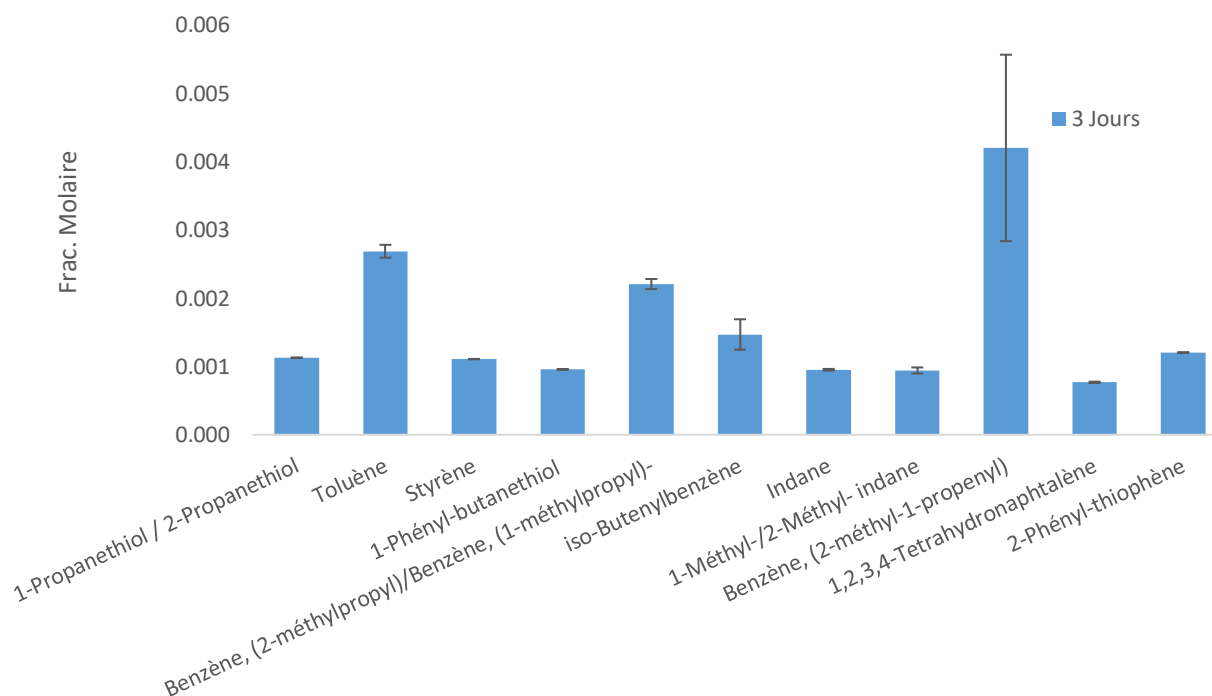


Figure 4- 9. Produits majeurs (en fractions molaires) de pyrolyse du système *n*-butylbenzène - H_2S à faible avancement (310°C, 3 jours et 700 bar).

4.4.4.2. Produits majeurs à haute conversion

A haute et moyenne conversion, le produit de pyrolyse, dont la fraction molaire est la plus élevée, est le toluène (Figure 4- 10). Il est accompagné par des alcanes légers dont le principal est le propane puis, l'éthane et le méthane. Dans les conditions d'analyse, la présence d'alcènes légers n'a pas été observée, mais ils peuvent être co-élus avec l'alcane homologue respectif. Ensuite, l'éthylbenzène et les isomères du *n*-butylbenzène complètent la liste des 6 produits majeurs de pyrolyse. La sélectivité totale de ces 6 composés est de 80,3% pour la pyrolyse à 350°C pendant 15 jours.

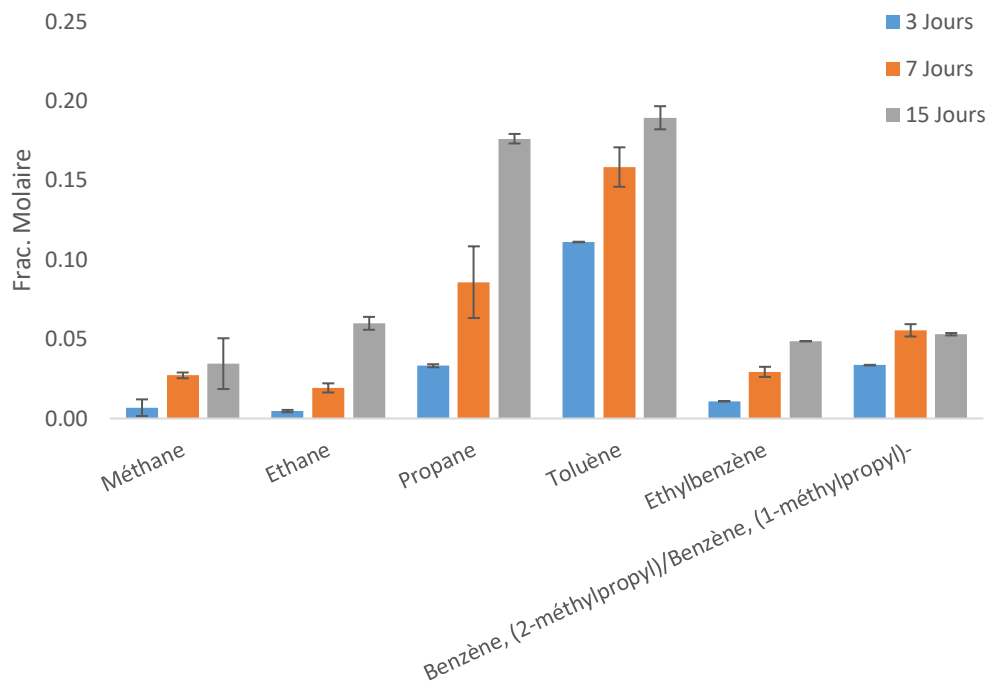


Figure 4- 10. Produits majeurs de pyrolyse (en fraction molaire) du système *n*-butylbenzène - H_2S à haut avancement de craquage ($350^\circ C$, 15 jours et 700 bar).

4.4.4.3. Alcanes

Dans les conditions de faible avancement, la formation de propane est la plus importante parmi la formation des alcanes légers issus du craquage de la chaîne aliphatique du butylbenzène. La fraction molaire des alcanes légers augmente avec la taille de la molécule, sauf pour le butane dont la concentration est faible par rapport aux autres alcanes. De plus, le 2,4-diméthylpentane est identifié dès 3 jours de pyrolyse à $310^\circ C$ mais son taux de formation est sensiblement plus lent que ceux des alcanes, du méthane au propane (Figure 4- 11).

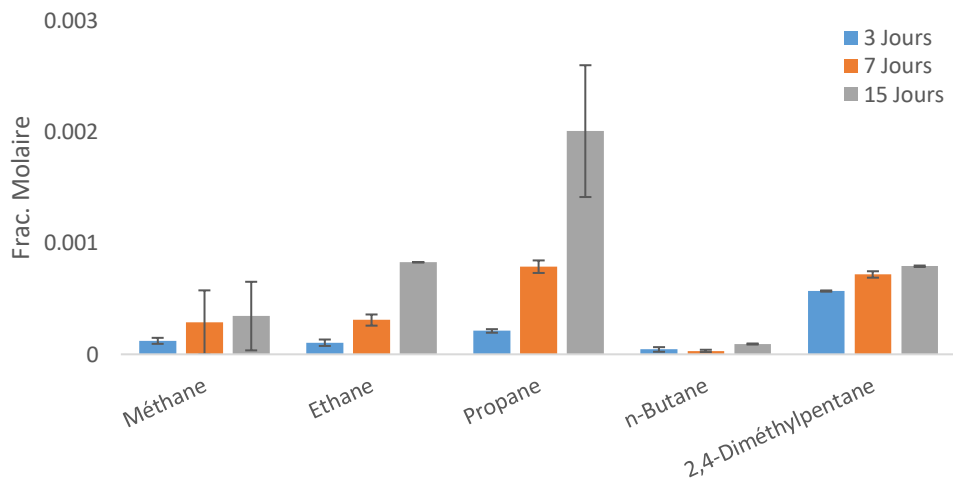


Figure 4- 11. Distribution des alcanes (en fraction molaire) lors de la pyrolyse du mélange *n*-butylbenzène – H_2S à 700 bar et 310°C en fonction de la durée de pyrolyse.

Le méthane, l'éthane et le propane restent les composés majeurs dans toutes les conditions expérimentales. L'augmentation du taux de conversion entraîne aussi la formation d'alcane de plus de 4 carbones. De ce fait, à conversion élevée, on trouve la formation de 2-méthylbutane, de *n*-pentane, de *n*-hexane, de 2-4 diméthylpentane ainsi que de l'heptane et de l'octane. Les alcanes de plus de 4 carbones affichent une fraction molaire croissante dans toutes les conditions expérimentales sauf pour le cas du 2,4-diméthylpentane dont la fraction molaire diminue avec le temps à 350°C (Figure 4- 12).

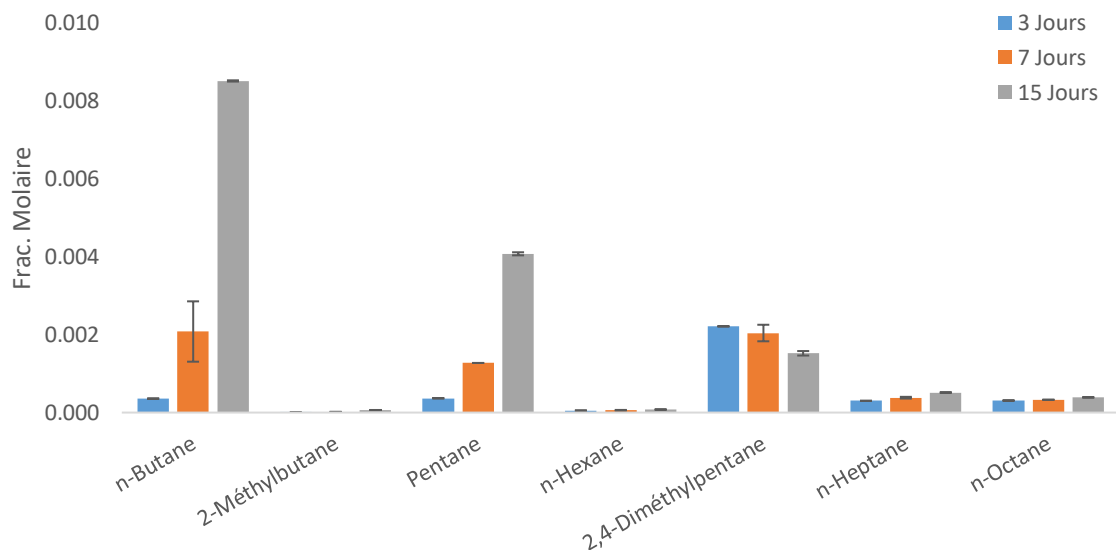


Figure 4- 12. Distribution des alcanes (en fraction molaire) lors de la pyrolyse du mélange *n*-butylbenzène – H_2S à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

A 310°C, les écarts-types de dosages varient entre 0,1% et 47%. Pour les pyrolyses à 330°C et 350°C les écarts varient entre 0,1% et 55% en diminuant avec l'augmentation du taux de conversion des réactifs. Le méthane montre des écarts plus élevés que les autres alcanes dus aux difficultés de quantification (cf. 2.4.).

4.4.4.4. Alkyl-aromatiques légers.

Les composés alkyl-aromatiques légers sont les plus abondants dans toutes les conditions expérimentales sauf pour les pyrolyses à 310°C pendant 3 jours. La sélectivité de cette famille de produits varie entre 24,3 % et 60,8 %, le toluène étant le produit principal avec un rendement maximum de 40,2% (3 jours et 350°C). Les composés alkyl-aromatiques légers identifiés décrivent des tendances croissantes dans toutes les conditions expérimentales sauf les alkyl-benzènes ramifiés, 1-méthyléthylbenzène et les 1- et 2-méthylpropylbenzène, qui diminuent à 350°C et 15 jours (Figure 4- 13). La formation de benzène est faible même pour les fortes conversions de n-butylbenzène. La vitesse de formation de ce groupe diminue avec la conversion et le temps. Par exemple, la vitesse moyenne de formation en toluène à 350°C entre 0 et 3 jours est de 35,2 $\mu\text{mole/jour}$, entre 3 et 7 jours, elle est de 11,6 $\mu\text{mole/jour}$ et finalement entre 7 et 15 jours, la vitesse moyenne est de 3,1 $\mu\text{mole/jour}$.

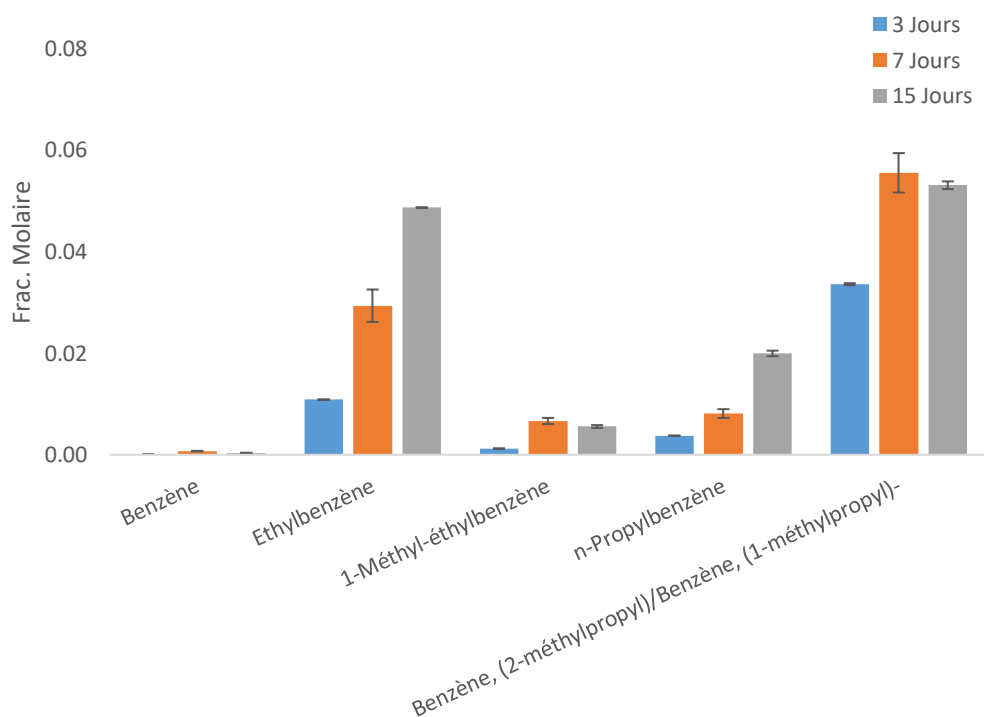


Figure 4- 13. Distribution (en fraction molaire) des produits alkyl-aromatiques légers (sans toluène) lors de la pyrolyse du n-butylbenzène à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

L'écart des fractions molaires expérimentales par rapport à la moyenne varie entre 0,3% et 26,7%, diminuant avec l'augmentation de la conversion.

4.4.4.5. Alkyl-aromatiques lourds

Plusieurs composés alkyl-aromatiques lourds ayant jusqu'à 8 carbones dans la chaîne latérale ont été identifiés lors de la pyrolyse du *n*-butylbenzène avec H_2S (Figure 4- 14). Les composés les plus abondants sont les isomères de l'heptylbenzène et du pentylbenzène.

La sélectivité de cette famille de composés, les alkyl-aromatiques lourds, varie avec les conditions expérimentales. La sélectivité pour des durées de pyrolyse de 3 jours augmente avec la température de 2,5% (Frac. Molaire = 5×10^{-4}) à 6,1% (Frac. molaire = 0,017) pour des températures de 310°C et 350°C respectivement. Cependant pour 7 jours de pyrolyse, le comportement est inverse car la sélectivité augmente de 2,9% (Frac. Molaire = 8×10^{-4}) à 310°C jusqu'à 6,4% (Frac. Molaire = 0,005) à 330°C, puis elle chute à 5,3% (Frac. Molaire = 0,026) à 350°C. Pour des pyrolyses de 15 jours, la sélectivité passe de 6,5% (Frac. Molaire = 0,003) à 310°C à 4,2% (Frac. Molaire = 0,029) à 350°C. La chute de la sélectivité à 350°C peut être la conséquence du craquage des chaînes aliphatiques à haute température. La vitesse moyenne de formation maximale de cette famille de composés est atteinte pour les pyrolyses de 3 jours à 350°C (4,5 μ mole/jour).

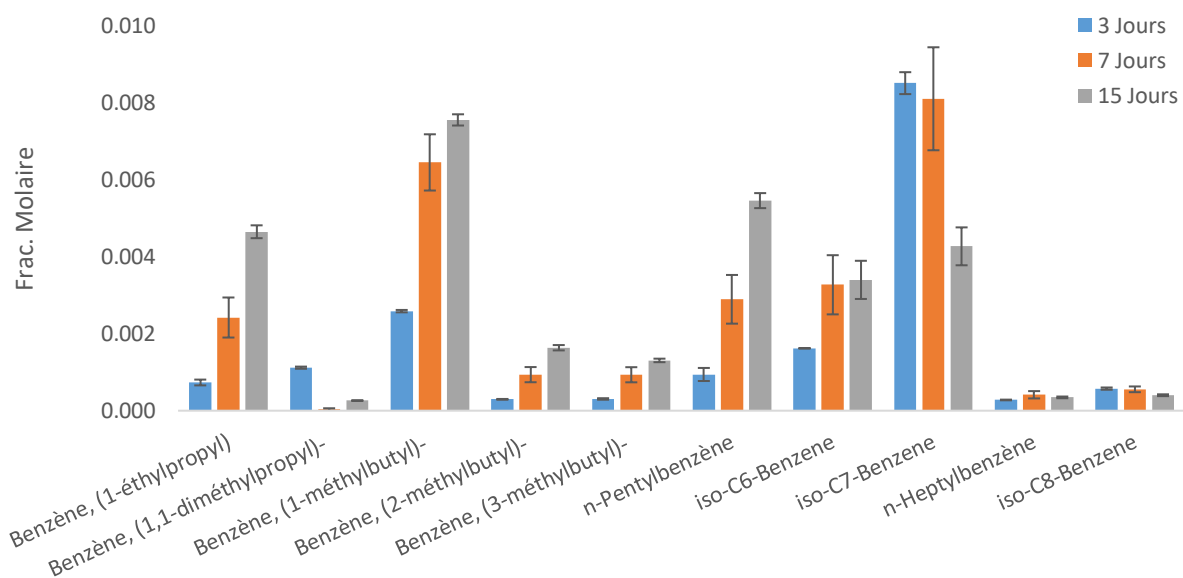


Figure 4- 14. Distribution des composés alkyl-aromatiques lourds (en fraction molaire) lors de la pyrolyse du mélange *n*-butylbenzène – H_2S à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

Les écarts-moyens sur les concentrations mesurées pour les composés de ce groupe sont plus élevés à 310°C. Ceci est dû aux faibles concentrations mesurées. Dans toute la gamme de températures et temps de pyrolyse étudiée, cette dispersion varie entre 5,7% et 55,1%.

4.4.4.6. Composés naphthaléniques

Les composés naphthaléniques sont caractérisés par leur formation rapide à faible avancement de pyrolyse. La sélectivité de cette famille de composés varie entre 2,4% (Frac. Molaire = 0,017) et 15,5% (Frac. Molaire = 0,003) et montre une tendance décroissante avec la température et le temps de pyrolyse bien que la fraction molaire de ces composés soit toujours en croissance. Seule la fraction molaire du 1,2,3,4-tetrahydronaphtalene montre une légère diminution avec l'avancement de la réaction. De même la vitesse moyenne de formation maximale (2,8 $\mu\text{mol/jour}$) de cette famille de composés est atteinte à 350°C dans l'intervalle de 0 à 3 jours de pyrolyse.

La déviation des fractions molaires par rapport à la moyenne varie entre 2,2% et 22,4% pour toutes les conditions expérimentales (Figure 4- 15).

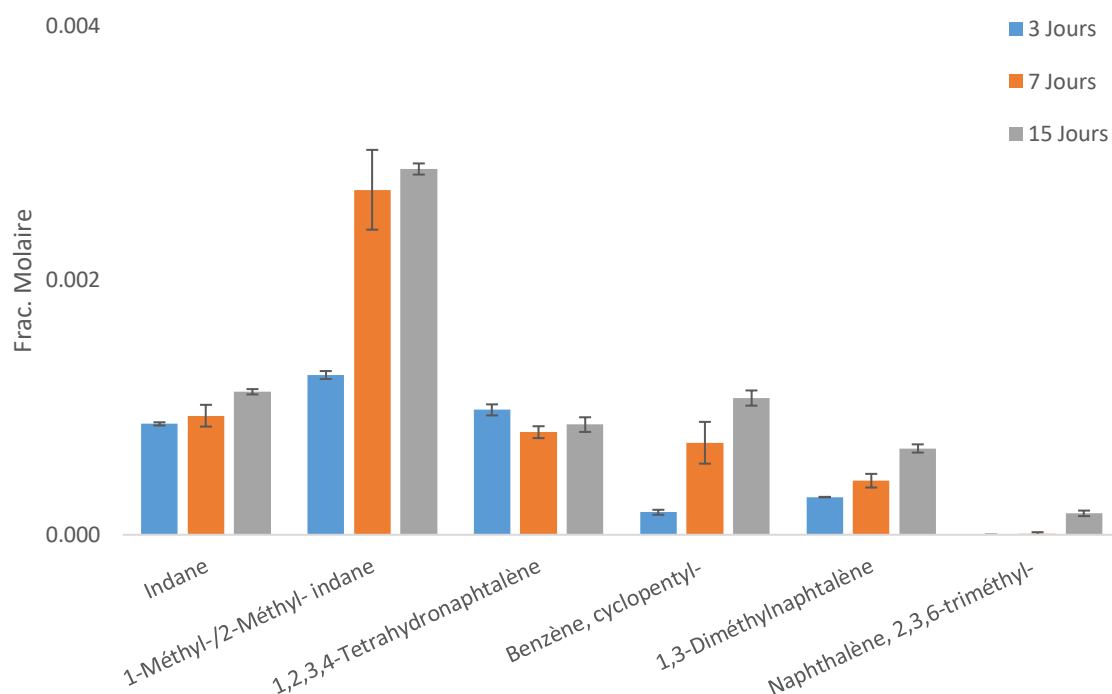


Figure 4- 15. Distribution des composés naphthaléniques (en fraction molaire) lors de la pyrolyse du mélange *n*-butylbenzène – H₂S à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

4.4.4.7. Composés Allyl-aromatiques

Cinq composés allyl-aromatiques ont été identifiés lors de la pyrolyse du *n*-butylbenzène en présence de H_2S , quatre d'entre eux sont des isomères du butenylbenzène. Sur la Figure 4- 16, 3 des isomères du butenylbenzène ont été regroupés en iso-butenylbenzène ainsi que l'isomère majeur, le 2-méthyl-1-propenyl est affiché indépendamment). La sélectivité de cette famille de composés diminue avec l'avancement de la réaction. La vitesse moyenne de formation de ces composés varie entre 0,2 $\mu\text{mole/jour}$ et 2,8 $\mu\text{mole/jour}$. Parmi les composés allyl-aromatiques, le plus abondant est le 2-méthyl-1-propénylbenzène dont la fraction molaire diminue rapidement avec la température et le temps. D'autre part, la fraction molaire du styrène augmente légèrement avec la température et la durée de pyrolyse atteignant un maximum de $1,6 \times 10^{-3}$.

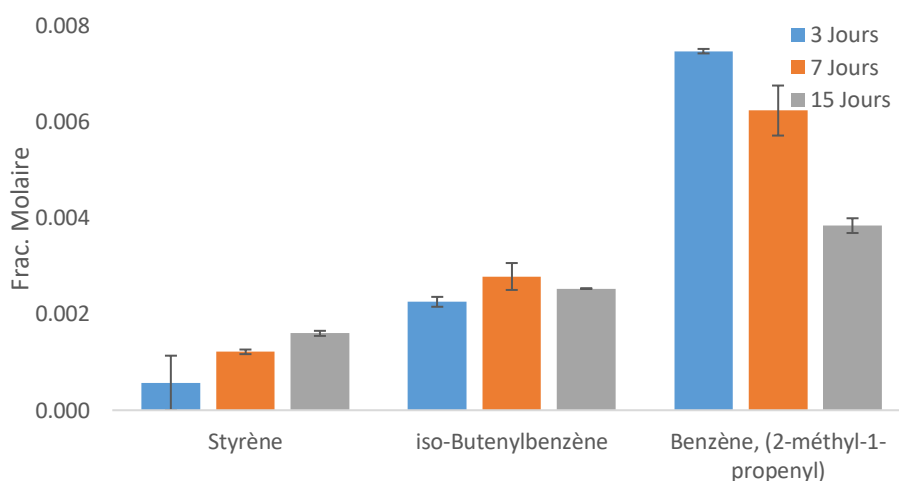


Figure 4- 16. Distribution des composés allyl-aromatiques (en fraction molaire) lors de la pyrolyse du mélange *n*-butylbenzène – H_2S à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

La déviation des fractions molaires par rapport à la moyenne varie entre 0,6% et 23,5% pour toutes les conditions expérimentales (Figure 4- 16).

4.4.4.8. Composés bi- et tri- aromatiques

Les composés bi- et tri-aromatiques sont formés dans toutes les conditions expérimentales, cependant leur distribution varie avec le temps et la température de pyrolyse. Les 2 cycles aromatiques des composés biaromatiques sont reliés par des chaînes aliphatiques ayant jusqu'à 6 carbones. A faible avancement de

pyrolyse (310°C pendant 3 jours), les premiers composés biaromatiques formés ont 5 et 6 carbones dans leur chaîne aliphatique. Or, à 350°C les composés biaromatiques de petite taille comme le 3-méthyl 1-1' biphényle et le diphénylméthane sont ceux dont la teneur augmente plus rapidement (Figure 4- 17). La sélectivité de ces molécules varie entre 1,9% (Frac. molaire = 0,014) et 8,8% (0,005) atteignant leur maximum pour les pyrolyses de 3 jours à 330°C. Bien que la vitesse de formation diminue avec la montée en température, celle-ci est toujours positive dans les conditions de pyrolyse étudiées (entre 0,1 μ mole/jour jusqu'à 2,2 μ mole/jour).

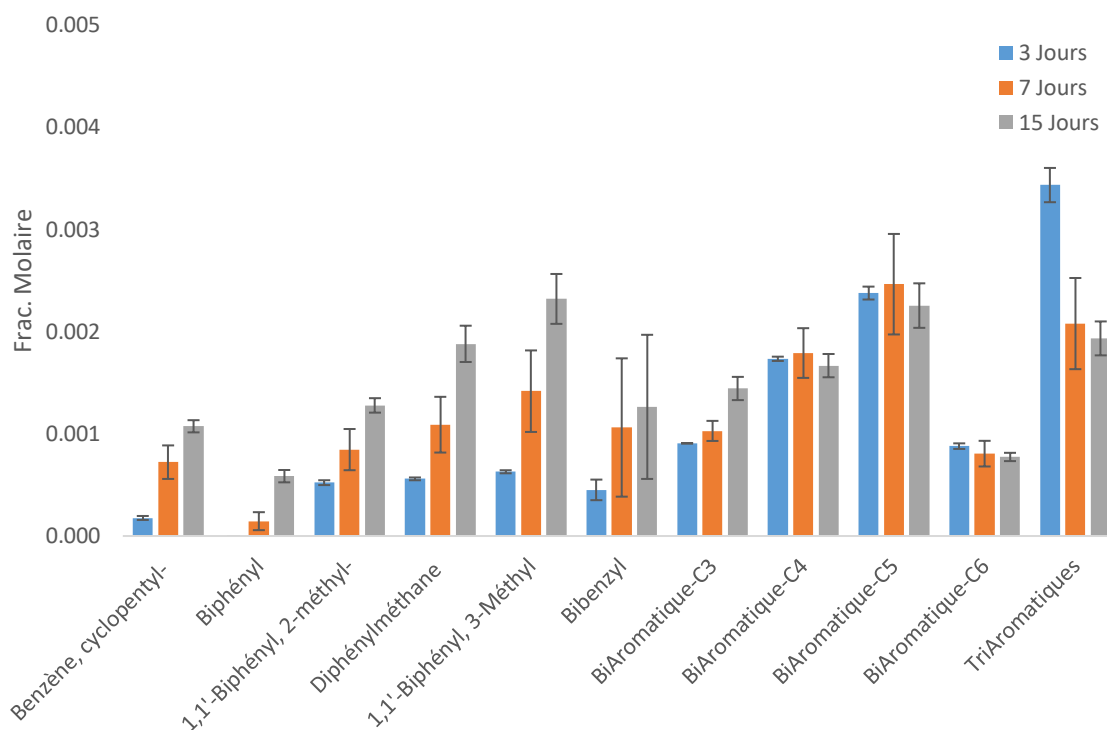


Figure 4- 17. Distribution des composés bi- et tri- aromatiques (en fraction molaire lors de la pyrolyse du mélange *n*-butylbenzène – H_2S à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

Dû au grand nombre de composés et à leur faible concentration, ainsi qu'à la co-élution de certaines molécules du système réactionnel, cette famille des composés affichent des écarts expérimentaux élevés, jusqu'à 80% pour le cas du biphényle. L'écart moyen de dosage de l'ensemble des produits biaromatiques (en fraction molaire) dans les différentes conditions de pyrolyse varie entre 1,6% et 30%.

4.4.4.9. Composés soufrés

Trois familles de composés organosoufrés ont été identifiées et quantifiées lors de la pyrolyse du système *n*-butylbenzène- H_2S . Il s'agit des thiols (mercaptans), des thiophènes et des benzothiophènes.

La fraction molaire des composés soufrés augmente avec le temps et la température de pyrolyse sauf à très haute conversion (à 350°C et 15 jours). Ainsi, la vitesse moyenne de formation de ce groupe de composés varie entre -0,08 $\mu\text{mole/jour}$ (à 350°C et 15 jours) et 5,74 $\mu\text{mole/jour}$ (à 350°C et 3 jours).

Dans un premier temps, parmi les thiols identifiés, seules 5 molécules sont présentes en quantité suffisante pour être quantifiées. Parmi elles, les 1- et 2-propanethiols sont les plus abondants, atteignant une fraction molaire de $7,3 \times 10^{-3}$ à 350°C pour trois jours de pyrolyse. Les fractions molaires du méthanethiol et de l'éthanethiol augmentent avec la température et le temps de pyrolyse, mais leurs vitesses moyennes de formation décroissent à fort avancement de réaction (350°C, 15 jours). D'autre part, les fractions molaires des propanethiols et du 1-phénylbutanethiol augmentent aux faibles avancements de pyrolyse, à 310°C et 330°C jusqu'à 7 jours de réaction, puis celles-ci chutent à 15 jours, ainsi que pour toutes les durées de pyrolyse à 350°C (Figure 4- 18).

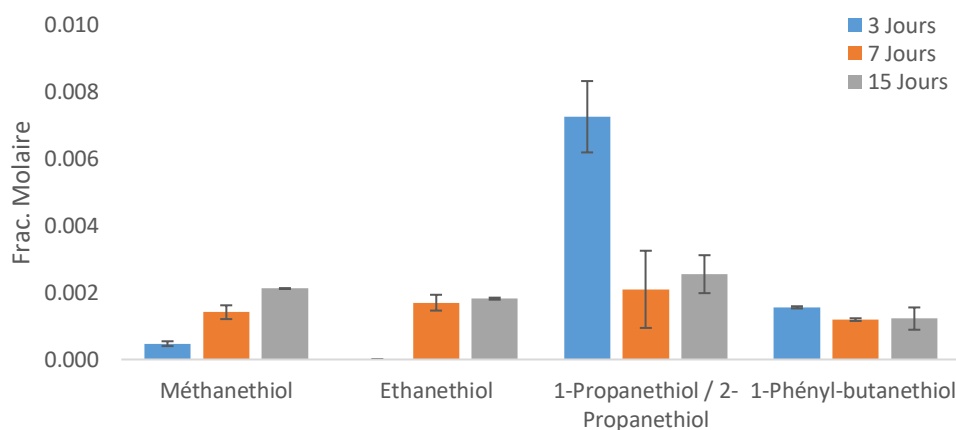


Figure 4- 18. Distribution des thiols (en fraction molaire) lors de la pyrolyse du mélange *n*-butylbenzène – H_2S à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

Parmi les composés soufrés identifiés, le 2-phénylthiophène est le composé le plus abondant dans toutes les conditions de pyrolyse. La sélectivité du 2-phénylthiophène varie entre 1,2% et 5,6% c'est-à-dire entre 19% et 91% du total des composés soufrés. L'évolution de la fraction molaire de ce composé en fonction

du temps augmente pour 310°C et 330°C, tandis qu'à 350°C celle-ci trouve son maximum à 7 jours (Figure 4- 19).

Le 3-phénylthiophène, et les 2- et 3-phénylméthylthiophènes sont les deuxièmes composés les plus abondants à 350°C avec des tendances croissantes. Ces composés ne sont pas quantifiables aux faibles avancements de pyrolyse (310°C).

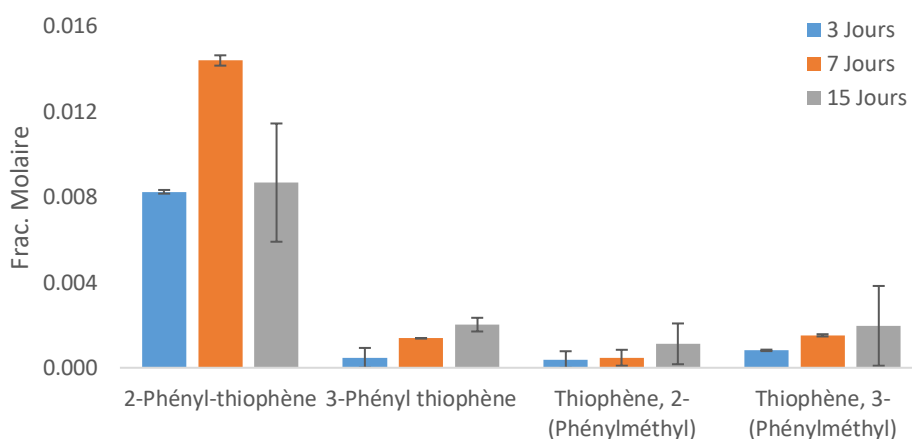


Figure 4- 19. Distribution des thiophènes (en fraction molaire) lors de la pyrolyse du mélange *n*-butylbenzène – H₂S à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

Certains composés dont la structure exacte n'a pas été complètement élucidée ont été assimilés aux molécules susceptibles d'être produites dans ce système expérimental ainsi que par similitude de leurs spectres de masse avec ceux disponibles dans les bases des données (Annexe 5). Ces composés sont observables pour les pyrolyses à 330°C pendant 15 jours ainsi qu'à 350°C à 3, 7 et 15 jours. Les fractions molaires augmentent avec l'avancement de la pyrolyse (Figure 4- 20).

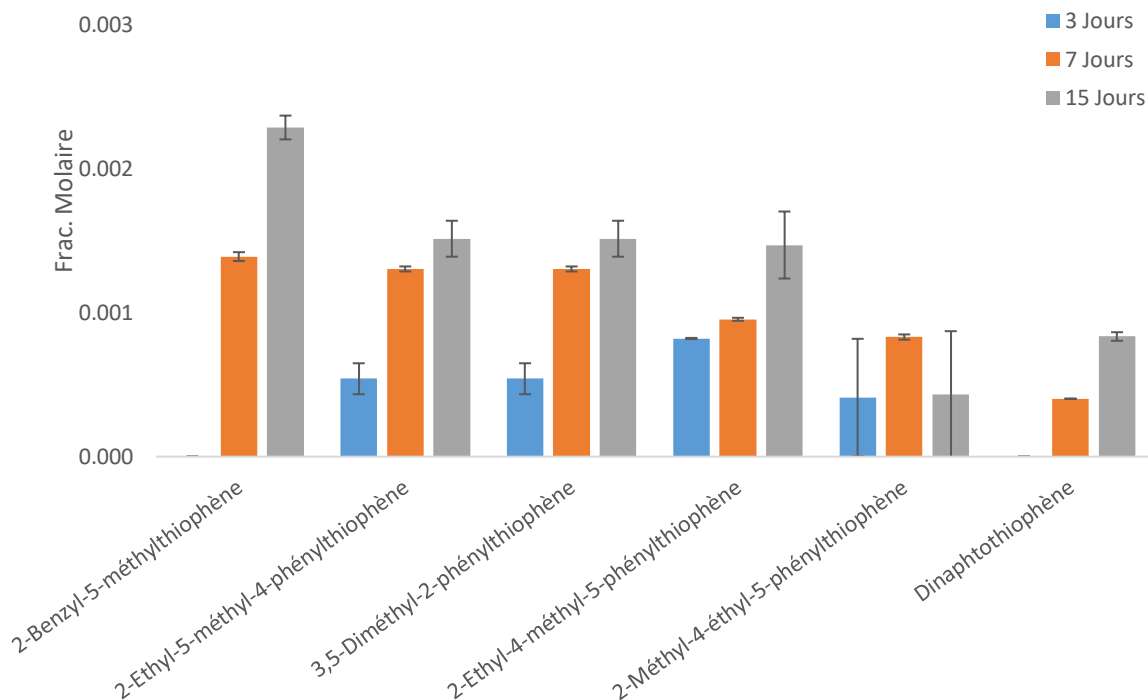


Figure 4- 20. Distribution des composés soufrés benzothiophéniques (en fraction molaire) lors de la pyrolyse du mélange *n*-butylbenzène – H_2S à 700 bar et 350°C en fonction de la durée de pyrolyse.

L'écart des fractions molaires de l'ensemble des composés soufrés varie entre 3,4% et 48,8%.

4.5. Effet cinétique de H_2S sur la pyrolyse de *n*-butylbenzène

Dans un premier temps il est pertinent de comparer globalement l'effet de H_2S sur la conversion de *n*-butylbenzène. Les résultats expérimentaux montrent l'accélération du craquage du *n*-butylbenzène en présence de H_2S par rapport à la pyrolyse de *n*-butylbenzène pur.

La conversion du *n*-butylbenzène en mélange avec H_2S est comparée à la conversion du *n*-butylbenzène pur (Figure 4- 21). Il apparaît que H_2S augmente la conversion du *n*-butylbenzène dans toutes les conditions étudiées : H_2S accélère la pyrolyse du *n*-butylbenzène à 700 bar dans la gamme de température de 310°C à 350°C. Afin de quantifier cette accélération, le rapport de la conversion du *n*-butylbenzène en mélange par rapport à sa conversion en phase pure a été calculé (Tableau 4- 3).

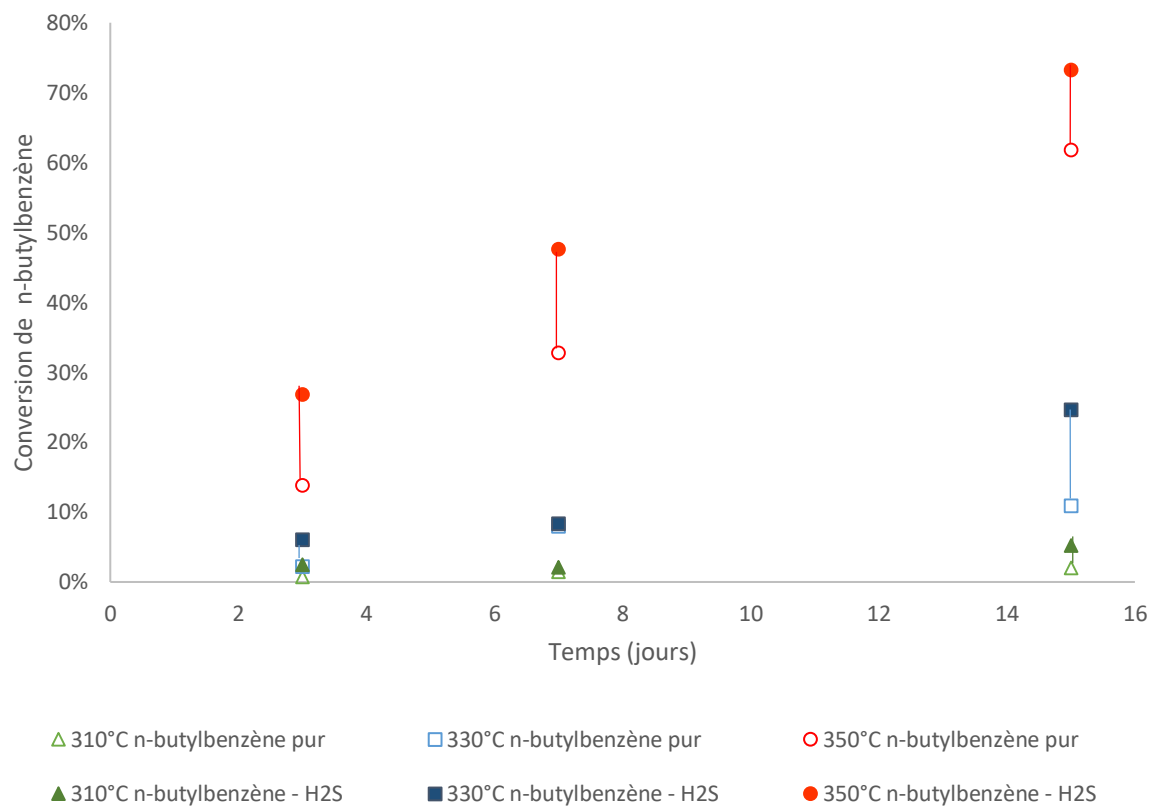


Figure 4- 21. Conversion (%) du n-butylbenzène obtenue lors de la pyrolyse à 70 MPa, 310-350°C pour des durées de 3 à 15 jours : comparaison entre le n-butylbenzène pur et le mélange n-butylbenzène/H₂S (80%-20% mol.) (les lignes verticales mettent en relief les différences de ces valeurs de conversion entre les deux systèmes pour chaque température).

Conversion du butylbenzène en mélange avec H ₂ S / Conversion du butylbenzène pur		Temperature (°C)		
		310	330	350
Durée pyrolyse (jours)	3	3.6	2.7	2.0
	7	2.2	1.1	1.5
	15	2.6	2.3	1.3

Tableau 4- 3. Valeurs du rapport de conversion du n-butylbenzène en mélange avec H₂S (80%-20% mol) à celui du n-butylbenzène pur (70 MPa, 583-623K, 3-15 jours).

Aucune évolution régulière de l'effet d'accélération de H₂S sur la pyrolyse du n-butylbenzène n'a pu être mise en évidence. Cependant, il semble que l'effet d'accélération décroît lorsque le temps de pyrolyse et la température augmentent.

La sélectivité a été choisie comme paramètre de comparaison afin d'estimer l'effet de H_2S sur la formation des familles de composés identifiées comme produits de pyrolyse. Il faut remarquer que la sélectivité calculée pour le système de pyrolyse *n*-butylbenzène - H_2S prend en compte la formation de composés soufrés, non formés en absence de H_2S .

L'évolution de la sélectivité en fonction de la conversion de *n*-butylbenzène pour les différentes familles des produits de pyrolyse montrent des tendances similaires entre le système de pyrolyse en présence ou en absence de H_2S (Figure 4- 22). Certains décalages entre les tendances sont aussi observables, notamment pour les alcanes, dont la sélectivité continue à augmenter pour la pyrolyse en présence de H_2S , et contraste avec la sélectivité en absence de H_2S qui semble se stabiliser à haute conversion de *n*-butylbenzène.

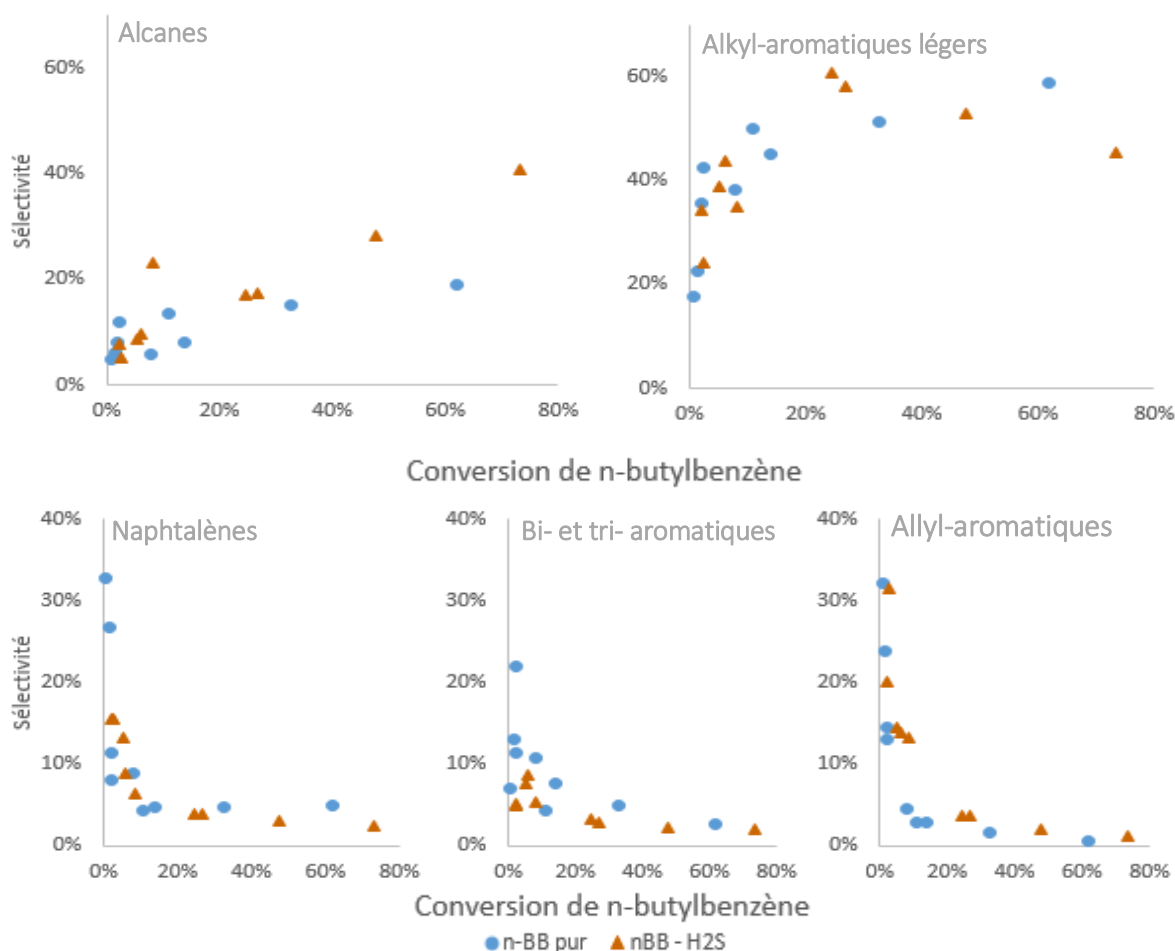


Figure 4- 22. Comparaison des systèmes de pyrolyse avec ou sans H_2S . Sélectivités des produits en fonction de la conversion de *n*-butylbenzène.

Le comportement de la sélectivité des composés alkyl-aromatiques lourds entre les deux systèmes de pyrolyse s'éloigne par rapport au comportement du reste des produits de pyrolyse. En présence de H_2S la sélectivité en composés alkyl-aromatiques lourds augmente aux basses conversions atteignant un maximum de 6,5% pour une conversion de 5,2% (à 310°C et 15 jours) puis la sélectivité reste stable entre 3,9% et 6,1% aux conversions plus élevées. En contraste, en absence de H_2S , la sélectivité en composés alkyl-aromatiques lourds atteint un maximum de 31,9% pour une conversion de n-butylbenzène de 13,8% (à 350°C et 3 jours) avant de chuter jusqu'à 13,9% pour une conversion de n-butylbenzène de 61,8% (à 350°C et 15 jours) étant dans tous les cas plus élevée que la sélectivité en présence de H_2S (Figure 4- 23).

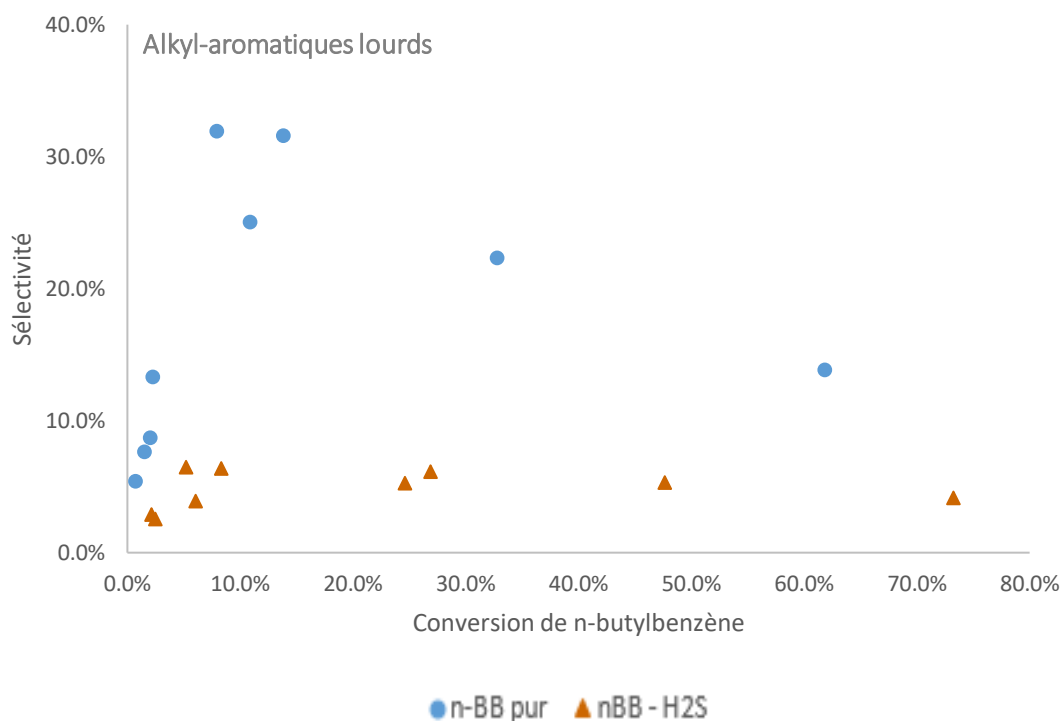


Figure 4- 23. Sélectivité de la famille de composés alkyl-aromatiques lourds en fonction de la conversion de n-butylbenzène. Comparaison des systèmes de pyrolyse avec et sans H_2S .

La comparaison directe des sélectivités des composés alkyl-aromatiques lourds en fonction du temps et de la température ont des comportements similaires pour les deux systèmes de pyrolyse (Figure 4-24). A 310°C la sélectivité augmente avec la durée de pyrolyse, ensuite à 330°C la sélectivité monte et atteint un maximum local à 7 jours. Finalement à 350°C la sélectivité chute pour toutes les durées de pyrolyse.

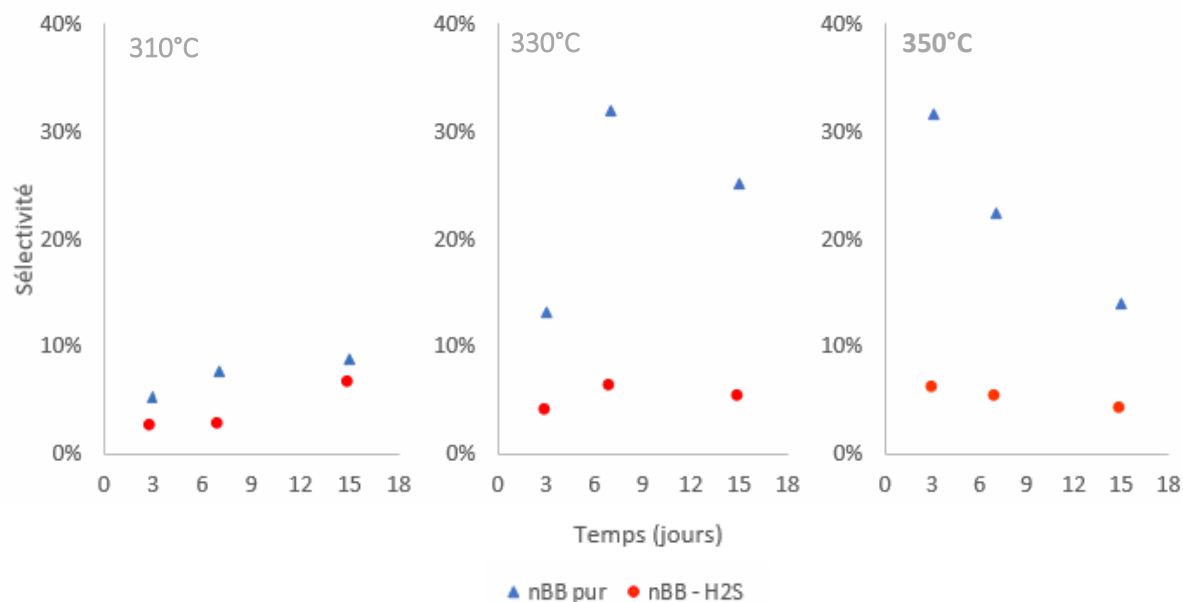


Figure 4- 24. Sélectivité de la famille de composés alkyl-aromatiques lourds en fonction du temps et de la température de pyrolyse. Comparaison des systèmes de pyrolyse avec et sans H_2S .

D'autres différences majeures liées aux rendements X_i , définis par l'équation 4-5 (équivalent aux fractions molaires décrites au dans ce mémoire), peuvent être mises en évidence :

$$X_i = \frac{n_i}{n_{BB}^0} \quad \text{Eq. 4- 5}$$

où n_i est la quantité du produit i et n_{BB}^0 la quantité initiale de *n*-butylbenzène (en moles).

Les quantités formées de toluène, d'éthylbenzène, d'iso-butylbenzènes, de buténylbenzènes et de produits gazeux sont plus élevées en présence de H_2S que pour la pyrolyse du *n*-butylbenzène pur. Au contraire, les quantités d'iso-heptylbenzènes décroissent en présence de H_2S . La quantité de méthylindane augmente avec la présence de H_2S à 310°C, mais on observe le contraire à 330 et 350°C. Aucune évolution claire n'a été identifiée pour la formation du styrène. Afin de quantifier les effets de H_2S sur la formation des produits de réactions majeurs, le rapport des quantités formées en présence de H_2S sont rapportées aux quantités obtenues pour la pyrolyse du *n*-butylbenzène pur. Les résultats sont reportés dans le Tableau 4- 4 pour la température de 350°C.

Produits de réaction majeurs	X_i (pyrolyse en mélange) X_i (pyrolyse du butylbenzène pur)		
	3 jours	7 jours	15 jours
Toluène	9.7	2.2	1.1
Ethylbenzène	2.7	2.7	1.9
Iso-butylbenzènes	1.4	2.8	1.7
Iso-heptylbenzènes	0.3	0.2	0.1
Styrène	0.7	0.6	1.1
Buténylbenzènes	2.2	1.7	1.1
Méthylindane	0.7	0.90	0.4
Méthane	12	26	1.7
Ethane	1.3	1.0	1.6
Propane	15	16	14
Butane	1.3	1.4	2.6

Tableau 4- 4. Rapport des quantités de produits de réaction majeurs obtenus lors de la pyrolyse du mélange n-butylbenzène/H₂S (80%-20% mol) aux quantités obtenues pour la pyrolyse du n-butylbenzène pur (700 bar et 350°C).

Les résultats indiquent que les augmentations les plus fortes liées à la présence de H₂S concernent le toluène, le méthane et le propane. L'effet d'accélération en présence de H₂S pour l'éthylbenzène et les iso-butylbenzènes est aussi important. Au contraire, la formation d'iso-heptylbenzènes est fortement diminuée en présence de H₂S : les quantités décroissent d'un facteur de 3 à 9 et l'effet inhibiteur augmente avec le temps. Lors de la pyrolyse du n-butylbenzène pur, il a été mis en évidence que les composés iso-heptylbenzènes sont principalement formés par addition de radicaux phénylbutyle sur le propène. Les résultats suggèrent l'existence d'une voie réactionnelle compétitive et plus facile en présence de H₂S qui sera discutée plus loin.

Le grand écart entre les sélectivités et les rendements des composés alkyl-aromatiques lourds pour les pyrolyses avec ou sans H₂S pourrait être expliqué par l'intensification du craquage de la chaîne aliphatique des composés alkyl-aromatiques lourds en présence de H₂S. De plus, la diminution de la sélectivité des composés alkyl-aromatiques lourds en présence de H₂S est en accord avec l'augmentation de la sélectivité des alcanes pour le même système de pyrolyse. En contraste, la sélectivité vers les composés alkyl-aromatiques légers est peu altérée.

Un autre facteur pouvant influencer la différence des sélectivités entre les systèmes de pyrolyse avec ou sans H_2S est la diminution des réactions d'addition des radicaux alkyles sur les allylbenzènes et des radicaux phénylbutyles sur les alcènes, en particulier le propène ayant un fort impact sur la formation de 1-propylbutylbenzène et des autres isomères du heptylbenzène. Les composés soufrés sont vraisemblablement formés à partir des mêmes espèces (Nguyen, 2012). En effet, le H_2S et le radical $HS\bullet$ semblent réagir rapidement avec, les radicaux phénylbutyles (ipso-additions et terminaisons par recombinaison, respectivement) et avec les allylbenzènes (additions) en favorisant la formation de cycles à 5 centres, puis la déshydrogénation du cycle conduisant à la formation de phénylthiophènes.

4.5.1. Voies réactionnelles possibles.

L'objectif de ce paragraphe est de proposer des voies de formation des composés soufrés en considérant des réactions radicalaires élémentaires mais aussi des réactions liées à l'hyper valence du soufre.

Le radical clé pour la formation des produits organosoufrés est probablement $HS\bullet$ qui serait principalement formé par des réactions de transfert d'hydrogène entre des radicaux provenant de la pyrolyse du *n*-butylbenzène et H_2S (Figure 4- 25). Les réactions de transfert d'hydrogène avec les radicaux issus du *n*-butylbenzène seraient ainsi plus faciles avec H_2S (constante de vitesse plus élevées) qu'avec des espèces moléculaires hydrocarbonées. Elles deviendraient d'ailleurs prépondérantes parmi l'ensemble des réactions de cette nature. $HS\bullet$ pourrait aussi être formé par des réactions d'initiation bimoléculaire entre H_2S et les alcènes formés par le butylbenzène.

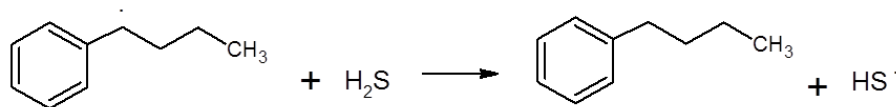


Figure 4- 25. Exemple de réaction de transfert d'hydrogène entre le radical 1-phénylbutyle et H_2S .

A l'exception du cas du thiophénol, les thiols pourraient être formés par trois voies différentes : additions de $HS\bullet$ sur des doubles liaisons (Figure 4- 26) suivies par des transferts d'hydrogène, terminaisons par recombinaison entre $HS\bullet$ et des radicaux (Figure 4- 27); ipso-additions de radicaux sur H_2S qui est une réaction possible grâce à l'hyper valence du soufre (Nguyen, 2012) (Figure 4- 28). Il doit être noté que toutes ces voies réactionnelles son probablement en compétition avec l'addition des radicaux phénylbutyle sur le propène qui conduit à la formation des iso-heptylbenzènes. Ceci serait cohérent avec la chute de leur

concentration remarquée lors de la comparaison de la pyrolyse du n-butylbenzène pur et celle de son mélange avec H₂S.

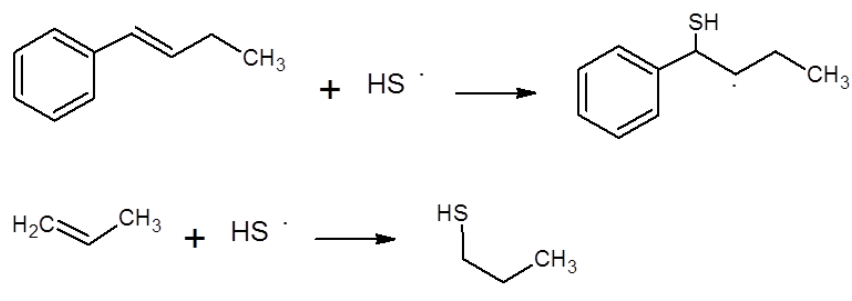


Figure 4- 26.Exemples de réactions addition de HS• sur le buténylbenzène (en haut) et le propène (en bas).

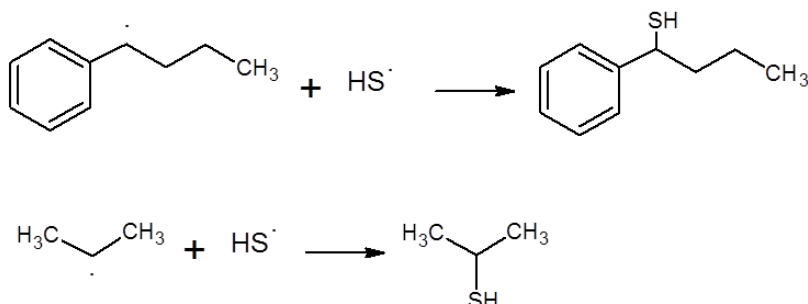


Figure 4- 27.Exemples de réactions de terminaison par recombinaison entre HS• et le 1-phenylbutyl radical (en haut) et le radical propyle (en bas).

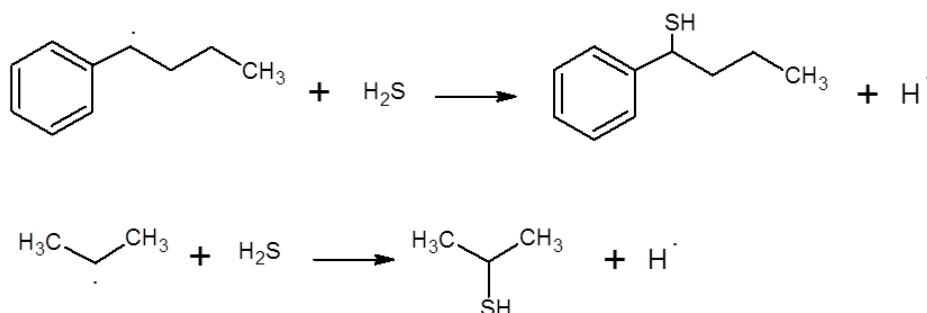


Figure 4- 28. Exemples de réactions d'ipso-addition des radicaux 1-phenylbutyle (en haut) et propyle (en bas) avec H₂S.

Le thiophénol pourrait être produit par une réaction de terminaison impliquant la recombinaison de HS• et le radical phényle ou bien une ipso-addition du radical phényle sur H₂S. Cependant la concentration du radical phényle est négligeable. Alternativement, le thiophénol pourrait être formé par l'ipso-addition de HS• sur un alkylbenzène (Figure 4- 29) à la façon des radicaux H• ou CH₃• (Nguyen, 2012).

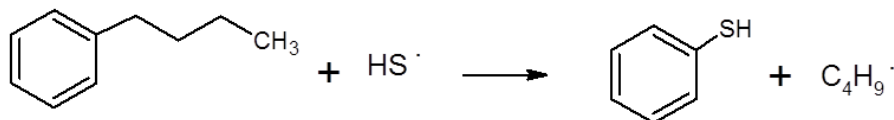


Figure 4- 29. Exemple d'une réaction d'ipso-addition de $\text{HS}^\bullet$ sur le *n*-butylbenzène.

Les phénylthiophènes pourraient dériver des phénylbutanethiols. En effet, ces deux familles de structures ne peuvent se former qu'à partir du *n*-butylbenzène dont le substituant alkyle est d'une longueur de chaîne suffisante (ils ne peuvent ainsi pas dériver des alkyl-benzènes dont les substituants alkyles sont plus courts). Aussi, l'abondance des phénylbutanethiols est moindre que celles de leurs homologues à plus courtes chaînes ce qui suggère qu'une voie de consommation de ces produits existe. La première étape de formation des phénylthiophènes impliquerait la formation d'un radical par transfert d'hydrogène suivi par une ipso-addition intramoléculaire d'un radical sur le groupe $-\text{SH}$ conduisant à une structure bicyclique. Des transferts d'hydrogènes et des décompositions par β -scission impliqueraient une aromatisation conduisant aux phénylthiophènes (Figure 4- 30).

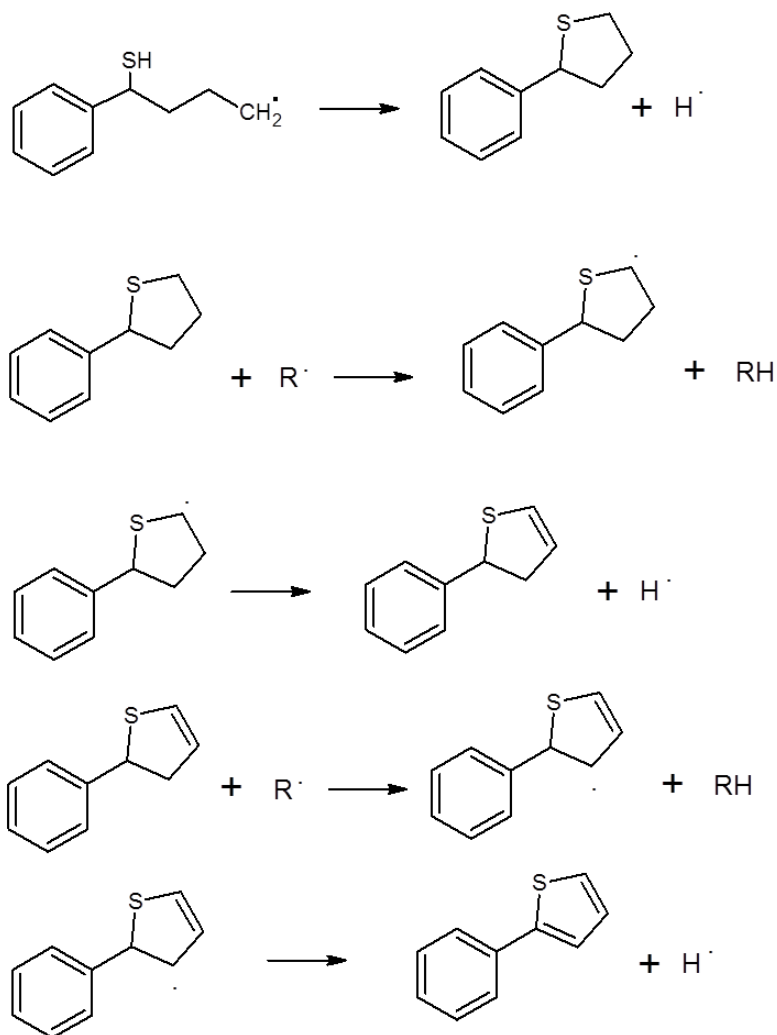


Figure 4- 30. Etapes réactionnelles proposées afin d'expliquer la formation du 2-phénylthiophène.

Des benzothiophènes ont été détectés à très faibles concentrations. Les benzothiophènes pourraient être formés à partir du 2-phényléthanethiol par une réaction de transfert d'hydrogène suivie d'une cyclisation et d'une décomposition par β -scission (Figure 4- 31). Ce processus explique pourquoi le toluène (dont le substituant alkyle est trop court pour permettre la cyclisation) ne peut pas conduire à la formation de benzothiophène, comme observé dans la thèse de Van Phuc Nguyen.

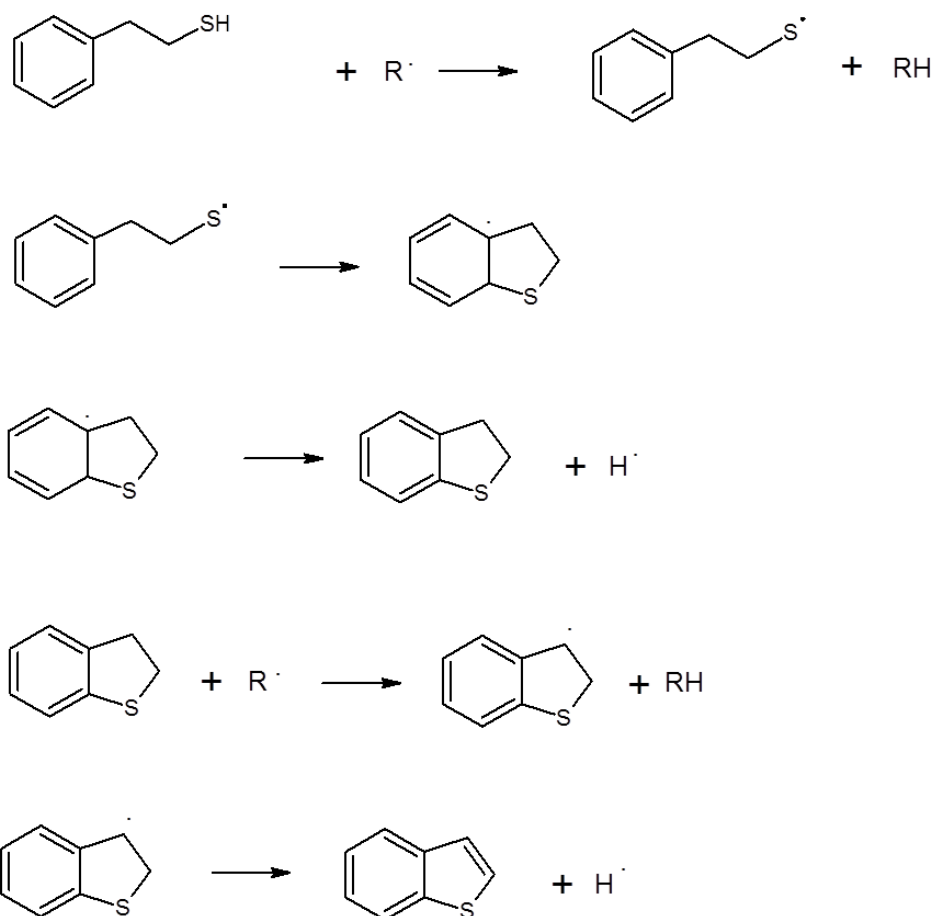


Figure 4- 31.Exemple de suite réactionnelle proposée pour la formation du benzothiophène à partir du 2-phényléthanethiol.

4.6. Comparaison de l'effet cinétique de H_2S sur la pyrolyse de *n*-butylbenzène par rapport à la pyrolyse de *n*-Octane

La réactivité des composés alkyl-aromatiques par rapport à celle des alcanes en présence de H_2S affiche des comportements très différents. Une comparaison entre les conversions des réactifs, obtenus par Nguyen et al (2013) et cette étude, dans les mêmes conditions de température, pression (700 bar), temps de pyrolyse, et rapport hydrocarbure - H_2S (80% mol -20% mol), montrent que le *n*-octane est thermiquement plus stable que le *n*-butylbenzène (Tableau 4- 5). A 310°C les conversions de *n*-butylbenzène et de H_2S de cette étude sont entre 4 et 8 fois plus élevées que celles de l'octane et de H_2S obtenues expérimentalement par Nguyen et al (2013). L'écart entre les conversions augmente fortement aux températures de 330°C et 350°C. En effet, la conversion du *n*-octane atteint juste 2,9% après 13 jours de pyrolyse à 350°C, tandis que celle du *n*-butylbenzène atteint 73,2% après 15 jours de pyrolyse à 350°C. Concernant la conversion de H_2S ,

celle-ci, atteint 17,8% (à 350°C et 7 jours) pour la pyrolyse avec du n-butylbenzène, contre seulement 1,8% (à 350°C et 15 jours) pour la pyrolyse avec H₂S.

T. (°C)	Jours	Conversion			
		H ₂ S (Nguyen 2013)	H ₂ S (Cette étude)	n-Octane (Nguyen 2013)	n-Butylbenzène (Cette étude)
310	3	0,5%	1,9%	0,3%	2,5%
	7	0,6%	2,2%	0,4%	2,1%
	13	0,7%	-	0,8%	-
	15	-	2,6%	-	5,2%
330	3	0,6%	3,3%	0,5%	6,0%
	7	0,8%	4,7%	0,5%	8,3%
	13	1,7%	-	1,0%	-
	15	-	8,1%	-	24,6%
350	3	0,9%	12,3%	1,4%	26,9%
	7	1,4%	17,8%	2,0%	47,7%
	13	1,8%	-	2,9%	-
	15	-	17,0%	-	73,2%

Tableau 4- 5. Comparaison des conversions des réactifs entre l'étude de Nguyen et al (2013) et cette étude pour les systèmes de pyrolyse n-octane-H₂S et n-butylbenzène-H₂S.

Les produits de réaction obtenus par pyrolyse de n-octane et de n-butylbenzène en présence de H₂S ont des différences bien marquées. Le craquage de n-octane en présence H₂S (Nguyen, 2012) amène à la formation de toute la série d'alcane linaires et ramifiés du méthane à jusqu'à l'heptane ainsi que les alcènes allant du propylène au heptène. Ensuite parmi les produits lourds (dont la masse molaire est supérieure à celle du n-octane), l'auteur a rapporté la formation d'octane-thiols, d'alkyl-thiophènes, d'alkyl-thiacicloalcanes ainsi que d'alkyl-benzothiophènes. En contraste, parmi les produits de pyrolyse du système n-butylbenzène-H₂S, des composés thiacycliques n'ont pas été observés. La stabilité du cycle aromatique du n-butylbenzène montre que les mécanismes de formation des composés soufrés impliquent uniquement des processus sur la chaîne aliphatique, puis les processus de formation des cycles thiophéniques par intermédiaire des thiols et des composés thiacycliques, est en accord avec le mécanisme proposé par Nguyen (2012) dans ses travaux de thèse.

En outre, la comparaison des sélectivités des composés soufrés en fonction de la conversion du réactif affiche un comportement complémentaire (Figure 4- 32). Les sélectivités à faible conversion de n-octane,

calculées avec les données de l'étude de Nguyen et al (2013), affichent une tendance décroissante qui semble compléter la tendance des sélectivités à faible conversion de *n*-butylbenzène obtenues dans notre étude. Ceci peut être expliqué par l'attaque préférentielle de H_2S sur la chaîne aliphatique et à la stabilité du cycle aromatique aux conditions de pyrolyse de ces 2 études. Cependant la conversion élevée de *n*-butylbenzène suggère un effet auto-accélérateur. Ce comportement peut être observé lorsqu'on compare les vitesses de craquages des alcanes par rapport aux composés alkyl-aromatique dans des conditions de pyrolyse similaires.

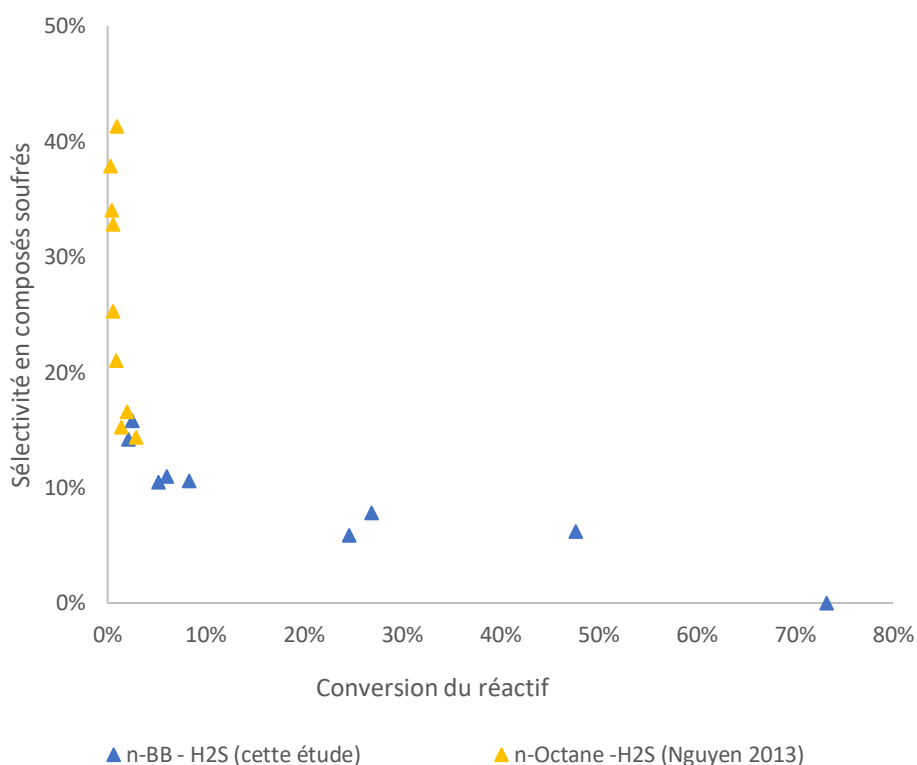


Figure 4- 32 Comparaison sélectivités en composés soufrés en fonction des conversions des réactifs entre l'étude de Nguyen et al (2013) et cette étude pour les systèmes de pyrolyse *n*-octane- H_2S et *n*-butylbenzène- H_2S .

Conclusions et
perspectives

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Rappel des objectifs

La prédiction de la composition des fluides pétroliers avant forage, la prédiction des teneurs en H_2S lors des traitements thermiques *in situ* pour la récupération assistée des pétroles (EOR), ainsi que la formation de composés soufrés stables de haute masse molaire dans le cadre de l'injection des gaz acides dans les puits pétroliers déplétés, sont des enjeux industriels majeurs. Depuis plus de 20 ans, ces enjeux ont motivé la construction de modèles cinétiques détaillés de craquage des pétroles, en réponse aux approximations inhérentes à l'extrapolation de modèles cinétiques empiriques. Dans ce contexte, plusieurs études ont contribué à élucider, par pyrolyse de composés modèles, la réactivité des familles des constituants principaux présents dans les pétroles (alcanes, composés aromatiques, naphtènes), ainsi que les interactions entre certaines de ces familles, dans le but de construire un modèle prédictif applicable aux pétroles bruts. Parmi ces études, seules les interactions des alcanes avec H_2S avaient été explorées jusqu'à présent.

L'objectif principal de ce mémoire a été d'élucider l'effet de H_2S sur la pyrolyse des composés alkyl-aromatiques dans les conditions de pression des réservoirs par comparaison qualitative et quantitative des produits de pyrolyse et de la conversion du n-butylbenzène pur, avec un mélange n-butylbenzène- H_2S . Dans un deuxième temps, les résultats expérimentaux ont servi à la validation du modèle cinétique détaillé de craquage du composé modèle pur.

Résumé du mémoire

Ce travail a comporté plusieurs étapes. Dans un premier temps, il a été défini les systèmes expérimentaux et les conditions expérimentales. Dans ce contexte, la pyrolyse confinée a été sélectionnée comme technique de maturation artificielle des hydrocarbures car elle permet de reproduire la maturation naturelle des pétroles et des charbons. Ensuite, le n-butylbenzène a été choisi comme composé modèle des hydrocarbures alkyl-aromatiques. Ce choix se justifie par la longueur de la chaîne aliphatique qui est suffisante pour permettre la formation de nouveaux cycles et assure une réactivité importante à la molécule. La pression fixe de 700 bars a été choisie pour se rapprocher au mieux des conditions géologiques de haute pression. En outre les températures (310°C ; 330°C et 350°C) et les durées de pyrolyse (3 jours, 7 jours et 15 jours) ont été choisies afin d'obtenir des résultats dans une large gamme de conversions et de concentrations, permettant la validation de modèles cinétiques. Les paramètres de pyrolyse choisis permettent des comparaisons directes des résultats de pyrolyse des mélanges de n-butylbenzène- H_2S avec

le mélange n-octane-H₂S (Nguyen, 2012; Nguyen et al., 2015b, 2013). Une analyse de l'état de phases dans les différentes conditions expérimentales a été réalisée pour garantir l'homogénéité du milieu réactionnel.

Dans un deuxième temps, le travail a été centré sur la mise au point des méthodes expérimentales de préparation des échantillons et de pyrolyse, ainsi que sur la modification et la mise au point des méthodes analytiques. Dans cette étape critique, l'adaptation et la maîtrise des outils pour le remplissage et la soudure des capsules avec les réactifs liquides et gazeux ont été nécessaires. Cette étape a requis une attention particulière pour garantir la reproductibilité des échantillons préparés, éviter les traces d'oxygène ainsi que les pertes de réactifs dans les capsules. Parallèlement, des modifications ont été apportées au système de thermodésorption d'échantillons couplé au système de chromatographie multidimensionnelle (MDGC). Le principe de ce système est de vaporiser les molécules volatiles jusqu'à 250°C, puis de séparer et quantifier les molécules par chromatographie en phase gazeuse avec des détecteurs FID et TCD. Ce système a requis, entre autres, l'installation d'un piège cryogénique pour pallier les problèmes de sensibilité du détecteur TCD aux hydrocarbures de C₁ à C₄. Concernant la quantification des composés soufrés, du réactif non consommé et des produits majeurs à hautes conversions, des protocoles d'extraction et d'analyse ont été établis.

Sur la base des résultats expérimentaux, les mécanismes primaires de pyrolyse du n-butylbenzène pur ont été construits. Ces mécanismes ont été par la suite complétés par Juan Carlos LIZARDO HUERTA, lors de son post-doctorat, avec les mécanismes de craquages successifs des produits majeurs. Il a aussi estimé un grand nombre de paramètres cinétiques et thermochimiques par des calculs de chimie théorique, complétant ainsi les modèles cinétiques de craquage.

Les résultats de pyrolyse du n-butylbenzène pur et du mélange n-butylbenzène-H₂S ont été comparés entre eux, permettant de mettre en évidence les similitudes et les différences entre les deux systèmes. Ces résultats ont aussi été comparés avec des études issues de la littérature dans des conditions similaires, notamment pour le cas du n-butylbenzène pur qui a été comparé aux études de pyrolyse à moyenne et haute pression du n-butylbenzène et d'autres composés alkyl-aromatiques à chaîne longue. De même, les résultats de pyrolyse du mélange n-butylbenzène-H₂S ont été comparés avec ceux du mélange n-octane-H₂S, dont les proportions H₂S/ hydrocarbure et les conditions de pression, température et durée de pyrolyse sont similaires.

Résultats significatifs

L'utilisation de la technique de pyrolyse confinée pour la maturation artificielle de n-butylbenzène pur et du mélange n-butylbenzène - H₂S a produit des résultats de qualité et reproductibles, grâce au transfert efficace de la pression et de l'énergie thermique à l'échantillon tout en empêchant le déclenchement de processus catalytiques potentiellement liés au matériau des capsules. Le succès de la campagne expérimentale est également étroitement lié à la bonne performance du remplissage des réactifs et de la soudure des capsules en or dans un bain cryogénique, diminuant les risques de perte ou d'altération des réactifs.

En outre, les performances des méthodes et des systèmes d'analyse qualitative et quantitative ont été très bonnes malgré les nombreux problèmes qui ont surgi pendant leurs mises en route et leurs mises au point, notamment, pour le système de thermodésorption-MDGC-Cryo. La performance du système de thermodésorption-MDGC-Cryo pour la quantification des molécules purement hydrocarbonées a été très bonne grâce à la sensibilité du détecteur FID, permettant de quantifier des produits en très faibles concentrations. Cependant, le détecteur TCD n'étant pas aussi sensible que le détecteur FID, il n'a pas pu être utilisé pour la quantification des gaz permanents et des composés légers (jusqu'à C₃). De ce fait, le piège cryogénique en tête de la colonne Zebron ZB 5-MS a permis la séparation et la quantification des composés de C₁ à C₃, mais celle-ci n'a pas été suffisante pour séparer l'éthylène et le propène.

Pyrolyse de n-Butylbenzène pur

Les résultats expérimentaux de pyrolyse de n-butylbenzène pur montrent la rupture de la liaison C-C en position β par rapport au cycle aromatique comme la voie principale de craquage de la molécule de n-butylbenzène, conduisant à la formation de toluène comme composé principal de pyrolyse dans toutes les conditions expérimentales, sauf au plus faible avancement (310°C et 3 Jours). En outre, la formation de quantités importantes de 1-propyl-butylbenzène met en évidence les réactions d'addition des radicaux 1-phénylbutyles sur le propène. En effet, les réactions bimoléculaires telles que les réactions d'addition sont favorisées par la haute pression (700 bars). A 310°C et 3 jours, le styrène est le composé majeur, car c'est le produit de décomposition par β -scission du radical majoritaire, à savoir le 1-phénylbutyle. Les autres produits importants aux faibles avancements sont des produits de cyclisation par orthoaddition de la chaîne aliphatique du n-butylbenzène, l'indane et le méthylindane, ainsi que des composés biaromatiques-C₆. De façon générale, le degré d'avancement de la pyrolyse change la distribution des produits. Dans un premier temps, les produits allyl-aromatiques, les naphthénoaromatiques et les composés biaromatiques sont les

plus abondants. Avec l'augmentation de la conversion, les produits alkyl-aromatiques légers et alkyl-aromatiques lourds deviennent les plus abondants, et finalement à taux de conversion élevé (350°C, 15 jours), on observe que les composés alkyl-aromatiques lourds sont consommés, favorisant la formation de composés alkyl-aromatiques légers et des alcanes linéaires et ramifiés de différentes tailles. Le changement des sélectivités des différentes familles de composés avec l'avancement de la pyrolyse est expliqué par l'augmentation des voies réactionnelles du fait des craquages successifs des produits de pyrolyse.

Un modèle cinétique composé de 3542 réactions radicalaires et 383 espèces chimiques a été écrit par Juan Carlos Lizardo Huerta et validé avec les résultats expérimentaux rapportés dans ce mémoire. Un très grand nombre de paramètres thermochimiques et cinétiques ont été estimés par des méthodes de chimie théorique. Les prédictions de ce modèle décrivent avec un très bon accord les concentrations des produits majeurs et mineurs de pyrolyse.

L'estimation de l'énergie d'activation apparente du n-butylbenzène à partir du modèle a montré que celle-ci est de 66.6 kcal/mol, en accord avec la valeur de 65 kcal/mol déterminée par Leigh et Szwarc (1952) pour le n-butylbenzène, ainsi que celle calculée pour le craquage du n-décylbenzène par Burklé-Vitzthum et al. (2017) qui est de 67 kcal/mol. De même, le calcul du facteur pré-exponentiel A, en considérant une loi cinétique de premier ordre est de $6,3 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$. La valeur du facteur A est plus petite que celle calculée par Burklé-Vitzthum et al. (2017) pour le n-décylbenzène, en accord avec une chaîne alkyle plus courte et par conséquent un plus faible nombre de voies réactionnelles.

En outre, l'extrapolation du modèle cinétique aux conditions géologiques (200°C, 700 bar) prédit la formation des mêmes composés majeurs que ceux trouvés à haute température. Cependant, cette simulation à basse température montre une formation négligeable d'alcènes et de composés allyl-aromatiques. Par ailleurs, la demi-vie du n-butylbenzène a été estimée à environ 5 millions d'années à 200°C, ce qui est inférieur à la demi-vie du toluène qui est de 20 millions d'années et plus long que celle du n-décylbenzène estimée à 0,7 millions d'années.

Pyrolyse du mélange n-butylbenzène –H₂S

Comme il était attendu, parmi les produits de pyrolyse du mélange n-butylbenzène H₂S, on observe la formation de produits soufrés issus des interactions entre les deux réactifs. Le composé soufré majoritaire, dans la plupart des conditions expérimentales, est le 2-phénylthiophène, alors qu'on pensait initialement que la réaction des alkylaromatiques avec H₂S constituait une voie de formation majeure des benzothiophènes dans les pétroles. La voie de formation de benzothiophènes lors d'interactions entre H₂S

et du pétrole n'est donc pas encore identifiée. A faible avancement de réaction (310°C, 3 jours), les composés soufrés les plus abondants sont le 1-propanethiol, le 2-propanethiol et le 1-phénylbutanethiol qui peuvent être produits par 3 voies réactionnelles : les ipso-additions des radicaux propyles et 1-phénylbutyles sur les molécules de H_2S , réactions rendues possibles grâce à l'hypervalence du soufre ; les réactions d'addition des radicaux $HS\bullet$ sur les alcènes (propène et phénylbutène) ; et les réactions de terminaison entre les radicaux $HS\bullet$ et les radicaux propyles et phénylbutyles. Le 2-phénylthiophène serait un produit secondaire des réactions de cyclisation du radical 4-phényl-sulfanylbutyl (radical du 1-phénylbutanethiol) suivies par l'élimination de 4 atomes d'hydrogène de la molécule par des transferts d'hydrogène et des décompositions par β -scissions successifs. D'autres produits majeurs au cours de la pyrolyse sont des phénylthiophènes avec des substituants alkyles (C_1 à C_3) dans leurs structures. Bien que des molécules comme le benzénethiol (thiophénol) et le benzothiophène aient été identifiées par spectrométrie de masse, ces composés n'ont pas été assez concentrés pour être dosés par GC-FID FPD. Par ailleurs, la sélectivité en composés soufrés diminue avec l'augmentation du taux de conversion du n-butylbenzène, les produits hydrocarbonés étant dominants dans toutes les conditions. Les produits de pyrolyse non soufrés sont les mêmes que ceux trouvés lors de la pyrolyse du n-butylbenzène pur.

D'autre part, la conversion estimée de H_2S semble diminuer à haute température, ce qui pourrait suggérer un bilan net de consommation de H_2S dans le système négatif dans certaines conditions, c'est-à-dire la reformation de H_2S par le craquage des composés soufrés. Ce résultat reste néanmoins à vérifier du fait de la dispersion expérimentale des résultats des dosages des produits soufrés de pyrolyse à 350°C et 15 jours.

Dans toutes les conditions de pyrolyse, le facteur d'accélération calculé est supérieur à 1 ce qui confirme l'effet accélérateur de H_2S sur le craquage du n-butylbenzène.

La comparaison de la distribution des produits hydrocarbonés de pyrolyse en présence ou en absence de H_2S montre que les sélectivités des familles des produits identifiés sont très similaires entre les deux systèmes sauf pour la famille des composés alkyl-aromatiques lourds. Les composés alkyl-aromatiques lourds par pyrolyse du n-butylbenzène pur sont jusqu'à 5 fois plus concentrés qu'en présence de H_2S . Ceci pourrait s'expliquer par une diminution drastique des réactions d'addition des radicaux 1-phénylbutyles sur le propène au profit des réactions d'ipso addition des radicaux 1-phénylbutyles sur H_2S ou des réactions d'addition de $HS\bullet$ sur le propène.

Perspectives

Certaines possibilités d'amélioration du système expérimental peuvent être mises en place pour la quantification des produits volatiles avec le système de thermo désorption-MDGC Cryo. Dans l'état actuel, ce système est adapté pour la quantification des produits de pyrolyse de faible masse molaire, notamment les alcanes linéaires ou ramifiés. Pour résoudre le problème de la détection des alcènes, l'installation d'un détecteur FID dans le deuxième chromatographe, en parallèle au détecteur TCD, pourrait être envisageable. D'autre part, pour poursuivre l'étude de la pyrolyse des composés soufrés, l'installation d'un détecteur FPD sur le premier chromatographe, en parallèle au détecteur FID serait idéal pour la quantification des composés soufrés volatiles à basse concentration, compte tenu de la stabilité thermique de ces composés à la température de thermodésorption. Le changement du gaz vecteur H_2 par He pourrait permettre la quantification de H_2 produit par les pyrolyses des composés modèles. Finalement, l'adaptation d'une vanne d'échantillonnage à plusieurs voies permettant l'installation de boucles calibrées de divers volumes pourrait contribuer à la quantification directe des réactifs non consommés ainsi que des produits à haute concentration.

L'étude des interactions entre H_2S et un alkyl aromatique (en l'occurrence le butylbenzène) faisait suite à la thèse Nguyen (2012) qui étudiait les interactions entre H_2S et un n-alcane (l'octane). Alkyl-aromatiques et alcanes ont été choisis comme représentants de constituants majeurs des pétroles contenus dans les fractions aliphatiques et aromatiques, mais aussi comme unités structurales de constituants de plus hauts poids moléculaires tels que les résines et les asphaltènes. Les produits de réaction obtenus à travers ces deux études sont notamment des structures organo-soufrées : alkyl-thiols et thiols aromatiques.

Une question qui se pose est de savoir si l'étude de ces deux systèmes (H_2S -octane ; H_2S -butylbenzène) est en mesure de décrire toutes les situations de formation d'hydrocarbures soufrés observés après interactions entre H_2S et un pétrole telles que celles décrites dans Nguyen (2012) (pyrolyse de H_2S en présence d'un pétrole ne contenant aucun produit soufré initialement).

Ainsi les thiophènes, alkyl-thiophènes et thiols peuvent s'expliquer par la réaction de H_2S sur des alcanes. Benzothiophènes et alkylbenzothiophènes proviendraient en partie de l'interaction avec les alcanes (avec une réaction d'aromatisation), mais surtout de la réaction entre H_2S et les alkyl-aromatiques (le noyau aromatique des composés soufrés étant alors hérité de l'alkyl-aromatique).

Toutefois aucune des expériences de l'étude de Nguyen (2012) ou de celles présentées dans cette thèse ne permet d'expliquer les grandes quantités de benzothiophènes et surtout de dibenzothiophènes (et de leurs

homologues alkylés). Ces produits sont pourtant majeurs, autant dans les expériences d'interaction H_2S -pétrole (Nguyen, 2012) que dans les huiles soufrées naturelles. Il reste donc à identifier quels précurseurs hydrocarbonés pourraient conduire par réaction avec H_2S à cette famille et surtout par quelles voies réactionnelles procède l'aromatisation. En effet, la formation de l'unité structurale dibenzothiophène implique deux noyaux aromatiques : a minima, un noyau qui se rajouterait au noyau aromatique issu du réactif hydrocarboné initial ou alors la néoformation de deux noyaux aromatiques. Or seul un système étudié jusqu'à présent a permis d'observer une telle réaction : la pyrolyse de l'octane en présence d'alkylthiophène et d' H_2S (Nguyen, 2012).

Afin d'identifier de nouvelles familles d'hydrocarbures conduisant à des composés soufrés dont la formation n'est pas encore expliquée, deux voies expérimentales sont alors à proposer :

- Etudier la pyrolyse du système H_2S - alkyl-cyclohexane
- Pyrolyser en présence de H_2S les sous-fractions d'hydrocarbures constituant un pétrole, c'est à dire les fractions aliphatiques et aromatiques, ceci afin d'observer quelle fraction conduit préférentiellement à la formation des familles de benzo thiophènes et de dibenzothiophènes. A partir de ces résultats de nouvelles molécules modèles pourront être ciblées pour mener une étude cinétique complète incluant les mécanismes de formation des composés soufrés avec néoformation de cycles aromatiques

A l'issue de ces campagnes expérimentales, il pourra être évalué si l'aromatisation conduisant aux benzo et dibenzothiophènes relève de la réaction d'un composé unique avec H_2S ou d'une réaction impliquant plusieurs précurseurs hydrocarbonés (réactions croisées entre constituants hydrocarbonés en plus de l'interaction avec H_2S).

Références

bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adesina, A., 1995. Thermolysis of hydrogen sulphide in an open tubular reactor. *Int. J. Hydrogen Energy* 20, 777–783. doi:10.1016/0360-3199(95)00001-T
- Akbar-Ali, M., Dillstrom, V.T., Lai, J.Y.W., Violi, A., 2014. Ab Initio Investigation of the Thermal Decomposition of *n*-Butylcyclohexane. *J. Phys. Chem. A* 118, 1067–1076. doi:10.1021/jp4062384
- Allara, D.L., Shaw, R., 1980. A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of *n*-alkane molecules. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 9, 523–560. doi:10.1063/1.555623
- Amrani, A., 2014. Organosulfur Compounds: Molecular and Isotopic Evolution from Biota to Oil and Gas. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 733–768. doi:10.1146/annurev-earth-050212-124126
- Aspen Technology Inc, 2015. Aspen Hysys Processs Simulator.
- Bajus, M., Veselý, V., 1980. Pyrolysis of hydrocarbons in the presence of elemental sulfur. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* 45, 238–254. doi:10.1135/cccc19800238
- Ball, L.S., Bordwell, F.G., Smith, H.M., Waddington, G., Seyfried, W.D., 1954. API Research project 48 - Synthesis, properties, and identification of sulfur compounds in petroleum. *Pet. Oil-Shale* 11.
- Balzer, W., 1981. Chapter 13 Organic Sulphur in the Marine Environment. pp. 395–414. doi:10.1016/S0422-9894(08)70335-0
- Bardi, U., 2009. Peak oil: The four stages of a new idea. *Energy* 34, 323–326. doi:10.1016/j.energy.2008.08.015
- Battin-Leclerc, F., Biet, J., Bounaceur, R., Côme, G.-M., Fournet, R., Glaude, P.-A., Grandmougin, X., Herbinet, O., Scacchi, G., Warth, V., 2010. EXGAS-ALKANES-ESTERS : A software for the automatic generation of mechanisms for the oxidation of alkanes and esters.
- Baulch, D.L., Cobos, C.J., Cox, R.A., Frank, P., Hayman, G., Just, T., Kerr, J.A., Murrells, T., Pilling, M.J., Troe, J., Walker, R.W., Warnatz, J., 1994. Summary Table of Evaluated Kinetic Data for Combustion Modeling : Supplement 1. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 79, 59–79.
- Behar, F., Budzinski, H., Vandenbroucke, M., Tang, Y., 1999. Methane generation from oil cracking: Kinetics of 9-methylphenanthrene cracking and comparison with other pure compounds and oil fractions. *Energy and Fuels* 13, 471–481. doi:10.1021/ef980164p

- Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., Vandenbroucke, M., 1992. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. *Org. Geochem.* 19, 173–189. doi:10.1016/0146-6380(92)90035-V
- Behar, F., Lorant, F., Budzinski, H., Desavis, E., 2002. Thermal stability of alkylaromatics in natural systems: Kinetics of thermal decomposition of dodecylbenzene. *Energy and Fuels* 16, 831–841. doi:10.1021/ef010139a
- Behar, F., Lorant, F., Mazeas, L., 2008. Elaboration of a new compositional kinetic schema for oil cracking. *Org. Geochem.* 39, 764–782. doi:10.1016/j.orggeochem.2008.03.007
- Behar, F., Vandenbroucke, M., 1996. Experimental determination of the rate constants of the n-C-25 thermal cracking at 120, 400, and 800 bar: Implications for high-pressure/high-temperature prospects. *ENERGY & FUELS* 10, 932–940. doi:10.1021/ef9600366
- Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalie, J., 1997. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: Determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. *Org. Geochem.* 26, 321–339. doi:10.1016/S0146-6380(97)00014-4
- Benson, S.W., 1976. *Thermochemical Kinetics: Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters*, 2nd Ed. ed. John Wiley & Sons, New York.
- Berner, R.A., 1964. Distribution and diagenesis of sulfur in some sediments from the Gulf of California. *Mar. Geol.* 1, 117–140. doi:10.1016/0025-3227(64)90011-8
- Berner, R.A., Raiswell, R., 1983. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in sediments over phanerozoic time: a new theory. *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 855–862. doi:10.1016/0016-7037(83)90151-5
- Billaud, F., Chaverot, P., Berthelin, M., Freund, E., 1988. Thermal Decomposition of Aromatics Substituted by a Long Aliphatic Chain. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1529–1536. doi:10.1021/ie00080a030
- Binoist, M., Labégorre, B., Monnet, F., Clark, P.D., Dowling, N.I., Huang, M., Archambault, D., Plasari, E., Marquaire, P.-M., 2003. Kinetic Study of the Pyrolysis of H₂S. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 3943–3951. doi:10.1021/ie021012r
- Bounaceur, R., 2001. *Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements*. Institut National Polytechnique de Lorraine.
- Bounaceur, R., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.-M., Fusetti, L., 2013. Mechanistic modeling of the thermal

- cracking of methylcyclohexane near atmospheric pressure, from 523 to 1273 K: Identification of aromatization pathways. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, 240–254. doi:10.1016/j.jaap.2013.02.012
- Bounaceur, R., Lannuzel, F., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., Burklé-Vitzthum, V., 2016. Influence of pressure (100 Pa–100 Mpa) on the pyrolysis of an alkane at moderate temperature (603 K–723 K): Experiments and kinetic modeling. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 122, 442–451. doi:10.1016/j.jaap.2016.10.022
- Bounaceur, R., Leininger, J.P., Lorant, F., Marquaire, P.M., Burklé-Vitzthum, V., 2017. Kinetic modeling of 1-methylnaphthalene pyrolysis at high pressure (100 bar). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 124, 542–562. doi:10.1016/j.jaap.2017.01.027
- Bounaceur, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., Dominé, F., 2000. Mechanistic modeling of the thermal cracking of tetralin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 4152–4165. doi:10.1021/ie000276f
- Bowman, C.T., Dodge, L.G., 1977. Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen sulfide behind shock waves. *Symp. Combust.* 16, 971–982. doi:10.1016/S0082-0784(77)80389-5
- Brandt, A.R., Millard-Ball, A., Ganser, M., Gorelick, S.M., 2013. Peak oil demand: The role of fuel efficiency and alternative fuels in a global oil production decline. *Environ. Sci. Technol.* 47, 8031–8041. doi:10.1021/es401419t
- Brassell, S.C., Lewis, C.A., De Leeuw, J.W., de Lange, F., Sinninghe Damsté, J.S., 1986. Isoprenoid thiophenes: novel products of sediment diagenesis? *Nature* 324, 227–231. doi:10.1038/324227a0
- Braun, R.L., Burnham, A.K., 1990. Mathematical Model of Oil Generation, Degradation, and Expulsion. *Energy and Fuels* 4, 132–146. doi:10.1021/ef00020a002
- British Petroleum, 2017. BP Statistical Review of World Energy 2017. *Br. Pet.* 1–52. doi:http://www.bp.com/content/dam/bp/en/corporate/pdf/energy-economics/statistical-review-2017/bp-statistical-review-of-world-energy-2017-full-report.pdf
- Burklé-Vitzthum, V., 2001. Etude expérimentale et modélisation cinétique de la pyrolyse d'hydrocarbures présents dans les pétroles. Extrapolation aux conditions géologiques. Institut Nationale Polytechnique de Lorraine - Université de Lorraine.
- Burklé-Vitzthum, V., Bounaceur, R., Marquaire, P.-M., 2013. Kinetic modeling of the thermal cracking of a mixture of 78 n- and iso-alkanes (C1-C32) in the pressure and temperature conditions of oil reservoirs.

Récents Progrès en Génie des Procédés 104.

- Burklé-Vitzthum, V., Bounaceur, R., Marquaire, P.-M., Montel, F., Fusetti, L., 2011. 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, 439–450. doi:10.1016/j.orggeochem.2011.03.017
- Burklé-Vitzthum, V., Bounaceur, R., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., 2017. Kinetic parameters for the thermal cracking of simple hydrocarbons: From laboratory to geological time-temperature conditions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 125, 40–49. doi:10.1016/j.jaap.2017.04.020
- Burklé-Vitzthum, V., Michels, R., Bounaceur, R., Marquaire, P.-M., Scacchi, G., 2005. 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, 8972–8987. doi:10.1021/ie050381v
- Burklé-Vitzthum, V., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., 2003. Mechanistic Modeling of the Thermal Cracking of Decylbenzene. Application to the Prediction of Its Thermal Stability at Geological Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 5791–5808. doi:10.1021/ie030086f
- Burklé-Vitzthum, V., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., Dessort, D., Pradier, B., Brevart, O., 2004. Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions. *Org. Geochem.* 35, 3–31. doi:10.1016/j.orggeochem.2003.06.001
- Burnham, A.K., 2017. *Global Chemical Kinetics of Fossil Fuels – How to Model Maturation and Pyrolysis*. Springer.
- Butler, R.M., McNab, G.S., Y., L.H., 1981. Theoretical Studies on the Gravity Drainage of Heavy. *Thde Can. J. Chem. Eng.* 59, 455–460.
- Cai, C.F., Worden, R.H., Bottrell, S.H., Wang, L., Yang, C., 2003. Thermochemical sulphate reduction and the generation of hydrogen sulphide and thiols (mercaptans) in Triassic carbonate reservoirs from the Sichuan Basin, China. *Chem. Geol.* 202, 39–57. doi:10.1016/S0009-2541(03)00209-2
- Canfield, D.E., 2001. Isotope fractionation by natural populations of sulfate-reducing bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1117–1124. doi:10.1016/S0016-7037(00)00584-6
- Carr, A.G., Class, C.A., Lai, L., Kida, Y., Monroe, T., Green, W.H., 2015. Supercritical Water Treatment of Crude Oil and Hexylbenzene: An Experimental and Mechanistic Study on Alkylbenzene Decomposition. *Energy and Fuels* 29, 5290–5302. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01040

- Castro, H.F., Williams, N.H., Ogram, A., 2000. Phylogeny of sulfate-reducing bacteria 1. FEMS Microbiol. Ecol. 31.
- Chen, Q., Froment, G.F., 1991a. Thermal cracking of substituted aromatic hydrocarbons. I. Kinetic study of the thermal cracking of i-propylbenzene. J. Anal. Appl. Pyrolysis 21, 27–50. doi:10.1016/0165-2370(91)80014-Y
- Chen, Q., Froment, G.F., 1991b. Thermal cracking of substituted aromatic hydrocarbons. II. Kinetic study of the thermal cracking of n-propylbenzene and ethylbenzene. J. Anal. Appl. Pyrolysis 21, 51–77. doi:10.1016/0165-2370(91)80015-Z
- Chilingar, G. V., Buryakovsky, L. a., Eremenko, N. a., Gorfunkel, M. V., 2005. Geology and geochemistry of oil and gas. Elsevier B.V. 52, 390.
- Coleman, H.J., Hopkins, R.L., Thompson, C.J., 1971. Highlights of some 50 man-years of petroleum sulfur studies by the Bureau of Mines. Int. J. Sulfur Chem. 6B.
- Côme, G.-M., 1995. Cinétique chimique générale Cinétique expérimentale. Tech. L'INGÉNIEUR.
- Côme, G.-M., Martin, R., 1981. Cinétique en phase liquide. Tech. l'Ingénieur.
- Cong, T.Y., Raj, A., Chanaphet, J., Mohammed, S., Ibrahim, S., Al Shoaibi, A., 2016. A detailed reaction mechanism for hydrogen production via hydrogen sulphide (H₂S) thermolysis and oxidation. Int. J. Hydrogen Energy 41, 6662–6675. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.03.053
- Connan, J., Lacrampe-Couloume, G., 1993. The origin of the Lacq Superior heavy oil accumulation and the giant Lacq Inferior gas field (Aquitaine Bassin, France). Applied Petroleum Geochemistry Technip Editions, Paris.
- Cross, M.M., Manning, D. a C., Bottrell, S.H., Worden, R.H., 2004. Thermochemical sulphate reduction (TSR): Experimental determination of reaction kinetics and implications of the observed reaction rates for petroleum reservoirs. Org. Geochem. 35, 393–404. doi:10.1016/j.orggeochem.2004.01.005
- Dahm, K.D., Virk, P.S., Bounaceur, R., Battin-Leclerc, F., Marquaire, P.M., Fournet, R., Daniau, E., Bouchez, M., 2004. Experimental and modelling investigation of the thermal decomposition of n-dodecane. J. Anal. Appl. Pyrolysis 71, 865–881. doi:10.1016/j.jaap.2003.11.005
- Dartiguelongue, C., Behar, F., Budzinski, H., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., 2006. Thermal stability of dibenzothiophene in closed system pyrolysis: Experimental study and kinetic modelling. Org.

- Geochem. 37, 98–116. doi:10.1016/j.orggeochem.2005.08.019
- Dominé, F., 1991. High pressure pyrolysis of n-hexane, 2,4-dimethylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter? Org. Geochem. 17, 619–634. doi:10.1016/0146-6380(91)90005-5
- Dominé, F., 1989a. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures. 1. Experimental study. Energy & Fuels 3, 89–96. doi:10.1021/ef00013a016
- Dominé, F., 1989b. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures. 1. Experimental study. Energy & Fuels 3, 89–96. doi:10.1021/ef00013a016
- Dominé, F., Bounaceur, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., Dessort, D., Pradier, B., Brevart, O., 2002. Up to what temperature is petroleum stable? New insights from a 5200 free radical reactions model. Org. Geochem. 33, 1487–1499. doi:10.1016/S0146-6380(02)00108-0
- Dominé, F., Enguehard, F., 1992. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures—3. Application to geochemical modeling. Org. Geochem. 18, 41–49. doi:10.1016/0146-6380(92)90142-K
- Dominé, F., Marquaire, P.-M., Muller, C., Come, G.M., 1990a. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressures. 2. Computer modeling. Energy & Fuels 4, 2–10. doi:10.1021/ef00019a001
- Dominé, F., Marquaire, P.M., Muller, C., Côme, G.M., 1990b. Kinetics of Hexane Pyrolysis at Very High Pressures. 2. Computer Modeling. Energy and Fuels 4, 2–10. doi:10.1021/ef00019a001
- Domke, S.B., Pogue, R.F., Van Neer, F.J.R., Smith, C.M., 2001. Investigation of the kinetics of ethylbenzene pyrolysis using a temperature-scanning reactor. Ind. Eng. Chem. Res. 40, 5878–5884. doi:10.1021/ie010483v
- Drushel, H. V., 1970. Microcoulometric Determination of Sulfur and Chlorine by Combustion and Nitrogen by Hydrogenolysis. Anal. Lett. 3, 353–372. doi:10.1080/00032717008058567
- Eckart, C., 1930. The Penetration of a Potential Barrier by Electrons. Phys. Rev. 35, 1303–1309. doi:10.1103/PhysRev.35.1303
- ENI, 2017. World Oil Review.
- Esteban, G.L., Kerr, J.A., Trotman-Dickenson, A.F., 1963. Pyrolysis of Ethyl-, n-Propyl-, and n-butyl-benzene and the heats of formation of the benzyl and n-propyl radicals. J. Chem. Soc. 3873–3879.

doi:<http://dx.doi.org/10.1039/JR9630003873>

- Fabuss, B.M., Smith, J.O., Lait, R.I., Borsanyi, A.S., Satterfield, C.N., 1962. Rapid thermal cracking of n-hexadecane at elevated pressures. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1, 293–299. doi:10.1021/i260004a011
- Faraji, F., Safarik, I., Strausz, O.P., Yildirim, E., Torres, M.E., 1998. The direct conversion of hydrogen sulfide to hydrogen and sulfur. *Int. J. Hydrogen Energy* 23, 451–456. doi:10.1016/S0360-3199(97)00099-2
- Farouq Ali, S.M., Jones, J.A., Meldau, R.F., 1997. *Practical Heavy Oil Recovery*. Edmond, Canada.
- Ford, T.J., 1986. Liquid-phase thermal decomposition of hexadecane: reaction mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25, 240–243. doi:10.1021/i100022a010
- Fournet, R., Bauge, J.C., Battin-Leclerc, F., 1999. Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene. *Int. J. Chem. Kinet.* 31, 361–379. doi:10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31:5<361::AID-KIN6>3.0.CO;2-K
- Freund, H., Olmstead, W.N., 1989. Detailed chemical kinetic modeling of butylbenzene pyrolysis. *Int. J. Chem. Kinet.* 21, 561–574. doi:10.1002/kin.550210707
- Frisch, M.J., Trucks, G.W., Schlegel, H.B., Scuseria, G.E., Robb, M.A., Cheeseman, J.R., Scalmani, G., Barone, V., Mennucci, B., Petersson, G.A., Nakatsuji, H., Caricato, M., Li, X., Hratchian, H.P., Izmaylov, A.F., Bloino, J., Zheng, G., Sonnenberg, J.L., Hada, M., Ehara, M., Toyota, K., Fukuda, R., Hasegawa, J., Ishida, M., Nakajima, T., Honda, Y., Kitao, O., Nakai, H., Vreven, T., Montgomery Jr, J.A., Peralta, J.E., Ogliaro, F., Bearpark, M., Heyd, J.J., Brothers, E., Kudin, K.N., Staroverov, V.N., Kobayashi, R., Normand, J., Raghavachari, K., Rendell, A., Burant, J.C., Iyengar, S.S., Tomasi, J., Cossi, M., Rega, N., Millam, J.M., Klene, M., Knox, J.E., Cross, J.B., Bakken, V., Adamo, C., Jaramillo, J., Gomperts, R., Stratmann, R.E., Yazyev, O., Austin, A.J., Cammi, R., Pomelli, C., Ochterski, J.W., Martin, R.L., Morokuma, K., Zakrzewski, V.G., Voth, G.A., Salvador, P., Dannenberg, J.J., Dapprich, S., Daniels, A.D., Farkas, Ö., Foresman, J.B., Ortiz, J. V., Cioslowski, J., D. J. Fox, Gaussian, Inc., W.C., 2009. *Gaussian 09*, Revision D.01.
- Fusetti, L., Behar, F., Lorant, F., Grice, K., Derenne, S., 2010. New insights into secondary gas generation from the thermal cracking of oil: Methylated monoaromatics. A kinetic approach using 1,2,4-trimethylbenzene. Part II: An empirical kinetic model. *Org. Geochem.* 41, 431–436. doi:10.1016/j.orggeochem.2010.02.008
- Gal'pern, G., 1971. Organosulfides of petroleum. *Int. J. sulfur Chem.*

- Goldhaber, M.B., 2003. 7.10 - Sulfur-rich Sediments, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 257–288. doi:<https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/07139-5>
- Goldstein, T.P., Aizenshtat, Z., 1994. Thermochemical sulfate reduction a review. *J. Therm. Anal.* 42, 241–290. doi:[10.1007/BF02547004](https://doi.org/10.1007/BF02547004)
- Gribble, G.W., 2003. The diversity of naturally produced organohalogens. *Handb. Environ. Chem.* 3, 1–15. doi:[10.1007/b10445](https://doi.org/10.1007/b10445)
- Grigorieva, E.N., Panchenko, S.S., Fedorova, T.L., Korobkov, V.Y., Kagan, D.N., Kaletchitz, I. V., 1994. Tetralin pyrolysis under H₂ pressure, between 350 and 510°C. *Fuel Process. Technol.* 38, 85–97. doi:[10.1016/0378-3820\(94\)90202-X](https://doi.org/10.1016/0378-3820(94)90202-X)
- Harrisson, P., 2013. *Global Sulphur Market Outlook*. CRU Fertil.
- Hawboldt, K.A., Monnery, W.D., Svrcek, W.Y., 2000. New experimental data and kinetic rate expression for H₂S pyrolysis and re-association. *Chem. Eng. Sci.* 55, 957–966. doi:[10.1016/S0009-2509\(99\)00366-8](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(99)00366-8)
- Hepp, H.J., Frey, F.E., 1953. Pyrolysis of Propane and Butanes at Elevated Pressure. *Ind. Eng. Chem.* 45, 410–415. doi:[10.1021/ie50518a045](https://doi.org/10.1021/ie50518a045)
- Ho, T.Y., Rogers, M.A., Drushel, H. V., Koons, C.B., 1974. Evolution of Sulfur Compounds in Crude Oils. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 58, 2338–2348. doi:[10.1306/83D91BAA-16C7-11D7-8645000102C1865D](https://doi.org/10.1306/83D91BAA-16C7-11D7-8645000102C1865D)
- Hyne, J.B., Clark, P.D., Clarke, R.A., Koo, J., Greidanus, J.W., Tyrer, J.D., Verona, D., 1982. Aquathermolysis of heavy oils. *Rev. Tec. INTEVEP* 2, 87–94.
- IEA, 2017. *Key world energy statistics 2017*. doi:[10.1017/CBO9781107415324.004](https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004)
- International Energy Agency, 2013. *Resources to Reserves 2013 - Oil, Gas and Coal Technologies for the Energy Markets of the Future*, IEA Publications, Paris, France. doi:[10.1787/9789264090705-en](https://doi.org/10.1787/9789264090705-en)
- Jacquemet, N., Pironon, J., Caroli, E., 2005. A new experimental procedure for simulation of H₂S+CO₂ geological storage. *Oil Gas Sci. Technol. L Inst. Fr. Du Pet.* 60, 193–206. doi:[10.2516/ogst:2005012](https://doi.org/10.2516/ogst:2005012)
- Jiang, L., Worden, R.H., Cai, C.F., 2014. Thermochemical sulfate reduction and fluid evolution of the Lower Triassic Feixianguan Formation sour gas reservoirs, northeast Sichuan Basin, China. *Am. Assoc. Pet. Geol. Bull.* 98, 947–973. doi:[10.1306/10171312220](https://doi.org/10.1306/10171312220)

- Johnson, E., 1987. Pyrolysis of benzenethiol 66, 255–260.
- Kaloidas, V., Papayannakos, N., 1989. Kinetics of thermal, non-catalytic decomposition of hydrogen sulphide. *Chem. Eng. Sci.* 44, 2493–2500. doi:10.1016/0009-2509(89)85193-0
- Kaloidas, V.E., Papayannakos, N.G., 1987. Hydrogen production from the decomposition of hydrogen sulphide. Equilibrium studies on the system $H_2S/H_2/Si$, ($i = 1, \dots, 8$) in the gas phase. *Int. J. Hydrogen Energy* 12, 403–409. doi:10.1016/0360-3199(87)90159-5
- Kapadia, P.R., Wang, J., Kallos, M.S., Gates, I.D., 2012. Journal of Petroleum Science and Engineering New thermal-reactive reservoir engineering model predicts hydrogen sulfide generation in Steam Assisted Gravity Drainage. *J. Pet. Sci. Eng.* 94–95, 100–111. doi:10.1016/j.petrol.2012.06.030
- Kaplan, I.R., Rittenberg, S.C., 1964. Microbiological Fractionation of Sulphur Isotopes. *J. Gen. Microbiol.* 34, 195–212. doi:10.1099/00221287-34-2-195
- Karan, K., Mehrotra, A.K., Behie, L.A., 1999. On reaction kinetics for the thermal decomposition of hydrogen sulfide. *AIChE J.* 45, 383–389. doi:10.1002/aic.690450217
- Karweil, J., 1955. Die Metamorphose der Kohlen vom Standpunkt der physikalischen Chemie. *Zeitschrift der Dtsch. Geol. Gesellschaft* 107, 132–139.
- Katritzky, A.R., Balasubramanian, M., Siskin, M., 1992. Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 17. Thiophene, tetrahydrothiophene, 2-methylthiophene, 2,5-dimethylthiophene, benzo[b]thiophene, and dibenzothiophene. *Energy & Fuels* 6, 431–438. doi:10.1021/ef00034a012
- Katritzky, A.R., Lapucha, A.R., Greenhill, J. V., Siskin, M., 1990. Aqueous high-temperature chemistry of carbo- and heterocycles. 13. Sulfides and disulfides. *Energy & Fuels* 4, 562–571. doi:10.1021/ef00023a027
- Katritzky, A.R., Murugan, R., Balasubramanian, M., Greenhill, J. V., Siskin, M., Brons, G., 1991. Aqueous high-temperature chemistry of carbocycles and heterocycles .16. Model sulfur-compounds - a study of hydrogen-sulfide generation. *ENERGY & FUELS* 5, 823–834. doi:10.1021/ef00030a009
- Katritzky, A.R., Nichols, D.A., Siskin, M., Murugan, R., Balasubramanian, M., 2000. Reactions in High-Temperature Aqueous Media 837–892.
- Kee, R.J., Rupley, F.M., Miller, J.A., 1989. CHEMKIN-II: A FORTRAN Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas-Phase Chemical Kinetics.

- Kelts, J.H., 1986. Heterogeneous and Homogeneous Effects of Hydrogen Sulfide on Light-Hydrocarbon Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25, 265–269. doi:10.1021/i100022a014
- Khorasheh, F., Gray, M.R., 1994. Thermal Hydrocracking of n-Hexadecane in Benzene. *Energy and Fuels* 8, 507–512. doi:10.1021/ef00044a032
- Khorasheh, F., Gray, M.R., 1993a. High-Pressure Thermal Cracking of n-Hexadecane in Tetralin. *Energy and Fuels* 7, 960–967. doi:10.1021/ef00042a037
- Khorasheh, F., Gray, M.R., 1993b. High-Pressure Thermal Cracking of n-Hexadecane in Aromatic Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, 1864–1876. doi:10.1021/ie00021a009
- Kisch, H.J., 1969. Coal-Rank and Burial-Metamorphic Mineral Facies, in: *Advances in Organic Geochemistry* 1968. Elsevier, pp. 407–425. doi:10.1016/B978-0-08-006628-8.50029-0
- Kislov, V. V., Mebel, A.M., Aguilera-Iparraguirre, J., Green, W.H., 2012. Reaction of phenyl radical with propylene as a possible source of indene and other polycyclic aromatic hydrocarbons: An Ab initio/RRKM-ME study. *J. Phys. Chem. A* 116, 4176–4191. doi:10.1021/jp212338g
- Kuo, L.C., Michael, E.G., 1994. A multicomponent oil-cracking kinetics model for modeling preservation and composition of reservoired oils. *Org. Geochem.* 21, 911–925. doi:10.1016/0146-6380(94)90050-7
- Lai, W.C., Song, C., 1996. Pyrolysis of alkylcyclohexanes in or near the supercritical phase. Product distribution and reaction pathways. *Fuel Process. Technol.* 48, 1–27. doi:10.1016/0378-3820(96)01030-2
- Lamoureux-Var, V., Kowalewski, I., Kohler, E., 2010. Forecasting H₂S Generated from Steamed Oil Sands Insights into H₂S Generation through Experimental Investigation, in: AAPG Hedberg Conference “Applications of Reservoir Fluid Geochemistry.” Vail, Colorado.
- Landais, P., Michels, R., Poty, B., Monthioux, M., 1989. Pyrolysis of organic matter in cold-seal pressure autoclaves. Experimental approach and applications. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 16, 103–115. doi:10.1016/0165-2370(89)85010-7
- Landais, P., Monthioux, M., 1988. Closed system pyrolysis : an efficient technique for simulating natural coal maturation. *Fuel Process. Technol.* 20, 123–132. doi:https://doi.org/10.1016/0378-3820(88)90013-6
- Lannuzel, F., 2007. Influence des aromatiques sur la stabilité thermique des pétroles dans les gisements. Institut National Polytechnique de Lorraine- Université de Lorraine.

- Lannuzel, F., Bounaceur, R., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., 2010a. An extended mechanism including high pressure conditions (700 bar) for toluene pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 87, 236–247. doi:10.1016/j.jaap.2010.01.001
- Lannuzel, F., Bounaceur, R., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., 2010b. Reassessment of the kinetic influence of toluene on n -alkane pyrolysis. *Energy and Fuels* 24, 3817–3830. doi:10.1021/ef100253z
- Latham, A., 2017. One hundred years of exploration. *Rev. Radic. Polit. Econ.* 19.
- Leigh, C.H., Szwarc, M., 1952. The Pyrolysis of n-Butyl-Benzene and the Heat of Formation of n-Propyl Radical. *J. Chem. Phys.* 20, 403–406. doi:10.1063/1.1700434
- Leigh, C.H., Szwarc, M., Spectra, T., 1952. An Investigation of the Pyrolyses of Cumene, t-Butyl-benzene and p-Cymene, and the Relevant Bond Dissociation Energies 20, 844–847.
- Leininger, J.P., Lorant, F., Minot, C., Behar, F., 2006. Mechanisms of 1-methylnaphthalene pyrolysis in a batch reactor. *Energy and Fuels* 20, 2518–2530. doi:10.1021/ef0600964
- Lizardo-Huerta, J.C., Sirjean, B., Bounaceur, R., Fournet, R., 2016. Intramolecular effects on the kinetics of unimolecular reactions of β -HORO $\cdot$ and HOQ $\cdot$ OOH radicals. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 12231–12251. doi:10.1039/C6CP00111D
- Lorant, F., Behar, F., Vandenbroucke, M., McKinney, D.E., Tang, Y.C., 2000. Methane generation from methylated aromatics: Kinetic study and carbon isotope modeling. *Energy & Fuels* 14, 1143–1155. doi:10.1021/ef990258e
- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings - old and new insights. *Sediment. Geol.* 140, 143–175. doi:10.1016/S0037-0738(00)00176-7
- Machel, H.G., Krouse, R., Sassen, R., 1994. Products and distinguishing criteria of bacteria and thermochemical sulphate reduction. *Appl. Geochemistry* 10, 373–389.
- Maggio, G., Cacciola, G., 2012. When will oil, natural gas, and coal peak? *Fuel* 98, 111–123. doi:10.1016/j.fuel.2012.03.021
- Mallison, R.G., Braun, R.L., Westbrook, C.K., Burnham, A.K., 1992. Detailed Chemical Kinetics Study of The Role of Pressure in Butane Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.*
- Mandal, P.C., Shiraishi, T., Wahyudiono, Sasaki, M., Goto, M., 2011. Kinetics and reaction pathways for

- heptylbenzene decomposition in supercritical water. *J. Chem. Eng. Japan* 44, 486–493.
doi:10.1252/jcej.10we296
- Manenti, F., Papasidero, D., Bozzano, G., Ranzi, E., 2014. Model-based optimization of sulfur recovery units. *Comput. Chem. Eng.* 66, 244–251. doi:10.1016/j.compchemeng.2014.01.019
- Manion, J.A., Huie, R.E., Levin, R.D., Burgess Jr, D.R., Orkin, V.L., Tsang, W., McGivern, W.S., Hudgens, J.W., Knyazev, V.D., Atkinson, D.B., Chai, E., Tereza, A.M., Lin, C.-Y., Allison, T.C., Mallard, W.G., Westley, F., Herron, J.T., Hampson, R.F., Frizzell, D.H., 2016. NIST Chemical Kinetics Database. NIST Stand. Ref. Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.6.8, Data version 2015.12.
- Mansuy, L., Landais, P., 1995. IMPORTANCE OF THE REACTING MEDIUM IN ARTIFICIAL MATURATION OF A COAL BY CONFINED PYROLYSIS .2. WATER AND POLAR COMPOUNDS. *ENERGY & FUELS* 9, 809–821.
doi:10.1021/ef00053a012
- Manzano, B.K., Fowler, M.G., Machel, H.G., 1997. The influence of thermochemical sulphate reduction on hydrocarbon composition in Nisku reservoirs, Brazeau river area, Alberta, Canada. *Org. Geochem.* 27, 507–521. doi:10.1016/S0146-6380(97)00070-3
- Marcano, N., 2013. An overview of the origin , pathways and controls of H₂S production during thermal recovery operations of heavy and extra-heavy oil 2–5.
- McCarthy, K., Niemann, M., Palmowski, D., Peters, K., 2011. Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation 32–43.
- Mehmet, Y., 1971. The occurrence and origins of sulfur compounds in crude oils—a review. Calgary, Canada.
- Michels, R., Landais, P., 1994. Artificial coalification: Comparison of confined pyrolysis and hydrous pyrolysis. *Fuel* 73, 1691–1696.
- Montgomery, J.A., Frisch, M.J., Ochterski, J.W., Petersson, G.A., 1999. A complete basis set model chemistry. VI. Use of density functional geometries and frequencies. *J. Chem. Phys.* 110, 2822–2827.
doi:10.1063/1.477924
- Monthioux, M., Landais, P., 1989a. Natural and artificial maturation of coal: Hopanoid stereochemistry. *Chem. Geol.* 75, 209–226. doi:https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90119-8
- Monthioux, M., Landais, P., 1989b. Natural and artificial maturation of coal: Non-hopanoid biomarkers. *Chem. Geol.* 77, 71–85. doi:https://doi.org/10.1016/0009-2541(89)90017-X

- Monthioux, M., Landais, P., Durand, B., 1986. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam delta coals. *Org. Geochem.* 10, 299–311. doi:[https://doi.org/10.1016/0146-6380\(86\)90031-8](https://doi.org/10.1016/0146-6380(86)90031-8)
- Monthioux, M., Landais, P., Monin, J.-C., 1985. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam delta, Indonesia. *Org. Geochem.* 8, 275–292. doi:[https://doi.org/10.1016/0146-6380\(85\)90006-3](https://doi.org/10.1016/0146-6380(85)90006-3)
- Nehb, W., Vydra, K., 2000. Sulfur, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany. doi:10.1002/14356007.a25_507
- Nguyen, V.P., 2012. Etude expérimentale et modélisation des interactions entre H₂S et les Hydrocarbures. Formation de composés organo-soufrés et effets cinétiques en gisement. Université de Lorraine.
- Nguyen, V.P., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.-M., Michels, R., 2015a. Pyrolysis mechanism of the n-octane/H₂S mixture at 70 MPa and 603–623 K. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113, 46–56. doi:10.1016/j.jaap.2014.09.025
- Nguyen, V.P., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.-M., Michels, R., 2015b. Pyrolysis mechanism of the n-octane/H₂S mixture at 70 MPa and 603–623K. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 113, 46–56. doi:10.1016/j.jaap.2014.09.025
- Nguyen, V.P., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.-M., Michels, R., 2013. Thermal reactions between alkanes and H₂S or thiols at high pressure. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 103, 307–319. doi:10.1016/j.jaap.2012.11.018
- OPEC, 2016. World Oil Outlook, Organization of the Petroleum Exporting Countries. doi:10.1190/1.1439163
- Orr, W.L., 1978. Sulfur in heavy oils, oil sands and oil shales. *Oil sand oil shale Chem.* New York, Verlag Chemie 223–243.
- Orr, W.L., Sinninghe Damsté, J.S., Orr, W., Damsté, S., 1990. Geochemistry of sulphur in petroleum systems. *Geochemistry Sulphur Foss. Fuels* 2–29.
- Peng, D., Robinson, D.B., 1976. A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 15, 59–64. doi:10.1021/i160057a011
- Peng, Y.Y., Schobert, H.H., Song, C., Hatcher, P.G., 1992. Effects of the Structure of the Side Chain on the Pyrolysis of Alkylbenzenes. *Fuel* 204, 1733–1739.

- Pepper, A.S., Corvi, P.J., 1995. Simple kinetic models of petroleum formation. Part I: oil and gas generation from kerogen. *Mar. Pet. Geol.* 12, 291–319. doi:10.1016/0264-8172(95)98381-E
- Pfaendtner, J., Yu, X., Broadbelt, L.J., 2007. The 1-D hindered rotor approximation. *Theor. Chem. Acc.* 118, 881–898. doi:10.1007/s00214-007-0376-5
- Poutsma, M.L., 2000. Fundamental reactions of free radicals relevant to pyrolysis reactions. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 54, 5–35.
- Privat, R., Jaubert, J.-N., 2012. Thermodynamic Models for the Prediction of Petroleum-Fluid Phase Behaviour. *Crude Oil Emuls. Compos. Stab. Character.* 71–106. doi:10.5772/35025
- Privat, R., Visconte, M., Zazoua-Khames, A., Jaubert, J.N., Gani, R., 2015. Analysis and prediction of the alpha-function parameters used in cubic equations of state. *Chem. Eng. Sci.* 126, 584–603. doi:10.1016/j.ces.2014.12.040
- Putschew, A, Scholtz-Böttcher, B.M., Rullkötter, J., 1995. Early diagenesis of organic matter and related sulfur incorporation in surface sediments of meromictic lake Cardagno in the Swiss Alps. *Org. Geochemistry Dev. Appl. to Energy, Clim. Environ. Hum. Hist.* 25, 1029–1032.
- Quigley, T.M., Mackenzie, A.S., 1988. The temperatures of oil and gas formation in the sub-surface. *Nature* 333, 549–552. doi:10.1038/332141a0
- Rakotoalimanana, D.A., Behar, F., Bounaceur, R., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.-M., 2016. Thermal cracking of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar) - Part 1: Experimental study. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 117, 1–16. doi:10.1016/j.jaap.2015.11.009
- Rakotoalimanana, D.A., Bounaceur, R., Béhar, F., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.M., 2016. Thermal cracking of n-butylcyclohexane at high pressure (100 bar)—Part 2: Mechanistic modeling. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 120, 174–185. doi:10.1016/j.jaap.2016.05.003
- Rakotoalimanana, D.A., Bounaceur, R., Sirjean, B., Béhar, F., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.-M., 2017a. Thermal cracking of 1-n-butyldecalin at high pressure (100 bar). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 123, 204–215. doi:10.1016/j.jaap.2016.12.001
- Rakotoalimanana, D.A., Bounaceur, R., Sirjean, B., Béhar, F., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.M., 2017b. Thermal cracking of 1-n-butyldecalin at high pressure (100 bar). *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 123, 204–215. doi:10.1016/j.jaap.2016.12.001

- Rall, H.T., Thompson, C.J., Coleman, H.J., Hopkins, R., 1972. Sulfur compounds in crude oil. Wasingtong DC, USA.
- Razafinarivo, N., Bounaceur, R., Burklé-Vitzthum, V., Lannuzel, F., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P.-M., 2016. Pyrolysis of n-octane at very low concentration and low temperature. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 117, 282–289. doi:10.1016/j.jaap.2015.11.004
- Rebick, C., 1981. H₂S Catalysis of n-Hexadecane Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 20, 54–59. doi:10.1021/i100001a010
- Rebick, C., 1980. HYDROGEN TRANSFER CATALYSIS IN HYDROCARBON PYROLYSIS, in: Pryor, W. (Ed.), *Frontiers of Free Radical Chemistry*. Elsevier Inc., New York, pp. 117–137.
- Rice, F.O., 1931. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. saturated hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* 53, 1959–1972. doi:10.1021/ja01356a053
- Robaugh, D.A., Stein, S.E., 1981. Very-Low-Pressure Pyrolysis of ethylbenzene, isopropylbenzene and tert-butylbenzene 13, 445–462.
- Safarik, I., Strausz, O.P., 1997. The thermal decomposition of alkylaromatic hydrocarbons: alkylbenzenes. *Res. Chem. Intermed* 23, 63–99.
- Safarik, I., Strausz, O.P., 1996. The thermal decomposition of hydro-carbons. Part 1. n-alkanes (C_≥5). *Res. Chem. Intermed.* 22, 275–314. doi:10.1163/156856796X00458
- Savage, P.E., 2000. Mechanism and Kinetics Models for Hydrocarbon Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 54, 109–126.
- Savage, P.E., Jacobs, G.E., Javanmardian, M., 1989. Autocatalysis and Aryl-Alkyl Bond Cleavage in 1-Dodecylpyrene Pyrolysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 28, 645–654. doi:10.1021/ie00090a001
- Savage, P.E., Klein, M.T., 1987. Asphaltene Reaction Pathways. 2. Pyrolysis of n-Pentadecylbenzene. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26, 488–494. doi:10.1021/ie00063a015
- Savage, P.E., Klein, M.T., Savage, P.E., 1988. Asphaltene Reaction Pathways. 4. Pyrolysis of Tridecylcyclohexane and 2-Ethyltetralin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1348–1356. doi:10.1021/ie00080a003
- Savage, P.E., Korotney, D.J., 1990. Pyrolysis Kinetics for Long-chain n -Alkylbenzenes: Experimental and

- Mechanistic Modeling Results. *Ind. Eng. Chem. Res.* 499–502.
- Schaeffer, P., Reiss, C., Albrecht, P., 1995. Geochemical study of macromolecular organic matter from sulfur-rich sediments of evaporitic origin (Messinian of Sicily) by chemical degradations. *Org. Geochem.* 23, 567–581. doi:10.1016/0146-6380(95)00045-G
- Schenk, H.J., Di Primio, R., Horsfield, B., 1997. The conversion of oil into gas in petroleum reservoirs. Part 1: Comparative kinetic investigation of gas generation from crude oils of lacustrine, marine and fluviodeltaic origin by programmed-temperature closed-system pyrolysis. *Org. Geochem.* 26, 467–481. doi:10.1016/S0146-6380(97)00024-7
- Schmid, J.C., Connan, J., Albrecht, P., 1987. Occurrence and geochemical significance of long-chain dialkylthiacyclopentanes. *Nature* 329, 855–857.
- Shiina, H., Oya, M., Yamashita, K., Miyoshi, A., Matsui, H., 1996. Kinetic Studies on the Pyrolysis of (H₂S). *J. Phys. Chem.* 100, 2136–2140. doi:10.1021/jp952472j
- Sinninghe Damsté, J.S., De Leeuw, J.W., 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. *Org. Geochem.* 16, 1077–1101. doi:10.1016/0146-6380(90)90145-P
- Sinninghe Damsté, J.S., Rijpstra, W.I.C., De Leeuw, J.W., Schenck, P.A., 1989. The occurrence and identification of series of organic sulphur compounds in oils and sediment extracts: II. Their presence in samples from hypersaline and non-hypersaline palaeoenvironments and possible application as source, palaeoenvironmental and matur. *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 1323–1341. doi:10.1016/0016-7037(89)90066-5
- Siskin, M., Katritzky, A.R., 2001. Reactivity of organic compounds in superheated water: General background. *Chem. Rev.* 101, 825–835. doi:10.1021/cr000088z
- Smith, C.M., Savage, P.E., 1991. Reactions of Polycyclic Alkylaromatics : Structure and Reactivity 37, 1355–1362.
- Song, C., Lai, W.C., Schobert, H.H., 1994. Condensed-Phase Pyrolysis of n-Tetradecane at Elevated Pressures for Long Duration. Product Distribution and Reaction Mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 534–547. doi:10.1021/ie00027a010
- Song, Z., Wang, M., Batts, B.D., Xiao, X., 2005. Hydrous pyrolysis transformation of organic sulfur

- compounds: Part 1. Reactivity and chemical changes. *Org. Geochem.* 36, 1523–1532. doi:10.1016/j.orggeochem.2005.07.002
- Song, Z., Wang, S., 2012. Hydrous pyrolysis of organic sulfur compounds: Species and distribution of secondary derivatives. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 95, 171–179. doi:10.1016/j.jaap.2012.02.004
- Sorrell, S., Speirs, J., Bentley, R., Brandt, A., Miller, R., 2010. Global oil depletion: A review of the evidence. *Energy Policy* 38, 5290–5295. doi:10.1016/j.enpol.2010.04.046
- Sullivan, M., Moncreiff, C., 1990. Edaphic algae are an important component of salt marsh food-webs: evidence from multiple stable isotope analyses. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 62, 149–159. doi:10.3354/meps062149
- Tesner, P.A., Nemirovskii, M.S., Motyl, D.N., 1990. Kinetics of the thermal decomposition of hydrogen sulfide at 600–1200°C. *Kinet. Catal.* 31, 1081–1083.
- Thimm, H.F., 2000. Hydrogen Sulphide Measurements in SAGD Operations. *Can. Int. Pet. Conf.* doi:10.2118/2000-018
- Thomas, S., 2008. Enhanced Oil Recovery – An Overview 63, 9–19. doi:10.2516/ogst
- Thompson, C.J., 1981. In *Organic Sulfur Chemistry* 36, 189–208.
- Tissot, B.P., Welte, D.H., 1984. *Petroleum formation and occurrences*, 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg - New York.
- Travers, C., Tocqué, E., 2016. *Pétrole* 33.
- Twu, C.H., Coon, J.E., Cunningham, J.R., 1995. A New Generalized Alpha Function for a Cubic Equation of State: Part1. *Fluid Phase Equilib.* 105, 49–59.
- Ungerer, P., 1990. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. *Org. Geochem.* 16, 1–25. doi:10.1016/0146-6380(90)90022-R
- Ungerer, P., Behar, F., Villalba, M., Heum, O.R., Audibert, A., 1988. Kinetic modelling of oil cracking. *Org. Geochem.* 13, 857–868. doi:10.1016/0146-6380(88)90238-0
- Ungerer, P., Pelet, R., 1987. Extrapolation of the kinetics of oil and gas formation from laboratory experiments to sedimentary basins. *Nature* 327, 52–54. doi:10.1038/327052a0
- Vairavamurthy, A., Orr, W.L., Manowitz Bernard, Vairavamurthy, M.A., Orr, W.L., Manowitz, B., 1995.

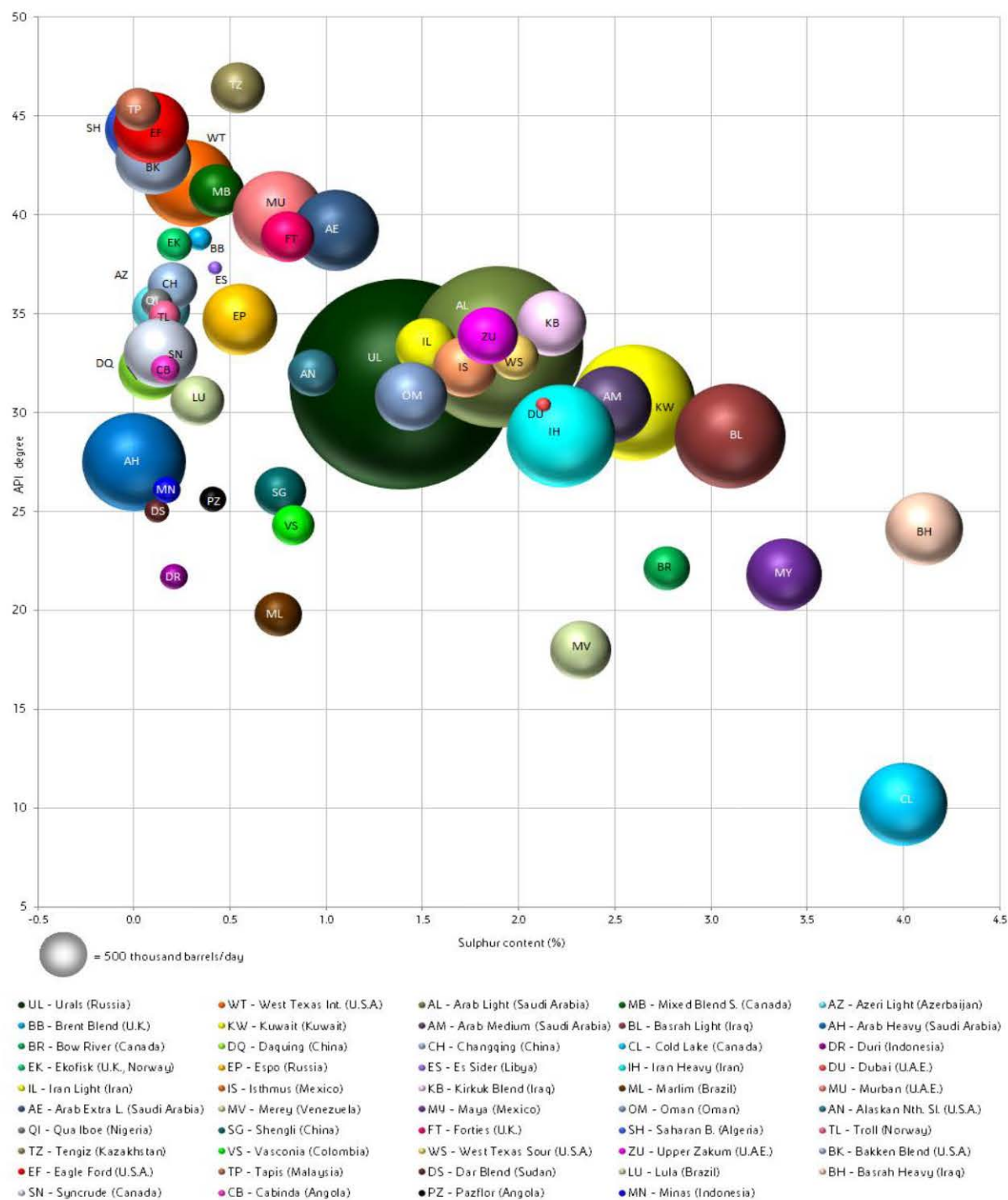
- Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur: An Introduction, in: Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur. pp. 1–14. doi:10.1021/bk-1995-0612.ch001
- Vairavamurthy, M.A., Orr, W.L., Manowitz, B., 1995. Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur: An Introduction, in: Geochemical Transformations of Sedimentary Sulfur. pp. 1–14. doi:10.1021/bk-1995-0612.ch001
- Van Krevelen, D.W., 1993. Coal, 3rd ed. Elsevier Science.
- Vansteenkiste, P., Van Neck, D., Van Speybroeck, V., Waroquier, M., 2006. An extended hindered-rotor model with incorporation of Coriolis and vibrational-rotational coupling for calculating partition functions and derived quantities. *J. Chem. Phys.* 124. doi:10.1063/1.2161218
- Voge, H.H., Good, G.M., 1949. Thermal Cracking of Higher Paraffins. *J. Am. Chem. Soc.* 71, 593–597. doi:10.1021/ja01170a059
- Wakeham, S.G., Sinninghe Damsté, J.S., Kohnen, M.E.L., De Leeuw, J.W., 1995. Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 521–533. doi:10.1016/0016-7037(94)00361-O
- Watanabe, M., Tsukagoshi, M., Hirakoso, H., Adschiri, T., Arai, K., 2000. Kinetics and Product Distribution of n- Hexadecane Pyrolysis 46. doi:10.1002/aic.690460417
- Whitehead, A.D., 1967. Status of Work in Separation and Identification of Sulphur Compounds in Petroleum and Shale Oil. 7th World Pet. Congr.
- Woiki, D., Roth, P., 1994. Kinetics of high temperature H₂S decomposition. *J. Phys. Chem.* 98, 12958–12963. doi:10.1021/j100100a024
- Worden, R.H., Smalley, P.C., 1996. H₂S-producing reactions in deep carbonate gas reservoirs: Khuff Formation, Abu Dhabi. *Chem. Geol.* 133, 157–171. doi:10.1016/S0009-2541(96)00074-5
- Worden, R.H., Smalley, P.C., Barclay, S.A., 2003. H₂S and diagenetic pyrite in North Sea sandstones: Due to TSR or organic sulphur compound cracking? *J. Geochemical Explor.* 78–79, 487–491. doi:10.1016/S0375-6742(03)00072-4
- Yang, B., Tian, S., Zhao, S., 2006. A study of thermal decomposition of alkanethiols in pressure reactor. *Fuel Process. Technol.* 87, 673–678. doi:10.1016/j.fuproc.2004.11.018

- Yang, S., 2017. Phase State of Reservoir Hydrocarbons and Gas--Liquid Equilibrium, in: *Fundamentals of Petrophysics*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 75–133. doi:10.1007/978-3-662-53529-5_3
- Yu, J., Eser, S., 1998a. Supercritical-phase thermal decompositions of jet fuel components: Model compound studies 1–6.
- Yu, J., Eser, S., 1998b. Thermal decomposition of jet fuel model compounds under near-critical and supercritical conditions. 1. n-butylbenzene and n-butylcyclohexane. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 4591–4600. doi:10.1021/ie980302y
- Yu, J., Eser, S., 1998c. Thermal decomposition of jet fuel model compounds under near-critical and supercritical conditions. 2. Decalin and tetralin. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 4601–4608. doi:10.1021/ie980302y
- Yu, J., Eser, S., 1997. Thermal Decomposition of C 10 –C 14 Normal Alkanes in Near-Critical and Supercritical Regions: Product Distributions and Reaction Mechanisms. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 574–584. doi:10.1021/ie960392b
- Zezin, D.Y., Migdisov, A.A., Williams-Jones, A.E., 2007. The solubility of gold in hydrogen sulfide gas: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 3070–3081. doi:10.1016/j.gca.2007.04.005
- Zhang, T., Amrani, A., Ellis, G.S., Ma, Q., Tang, Y., 2008. Experimental investigation on thermochemical sulfate reduction by H₂S initiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 3518–3530. doi:10.1016/j.gca.2008.04.036
- Zhou, P., Crynes, B.L., 1986. Thermolytic reactions of dodecane. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 25, 508–514. doi:10.1021/i200033a027

Annexes

ANNEXES

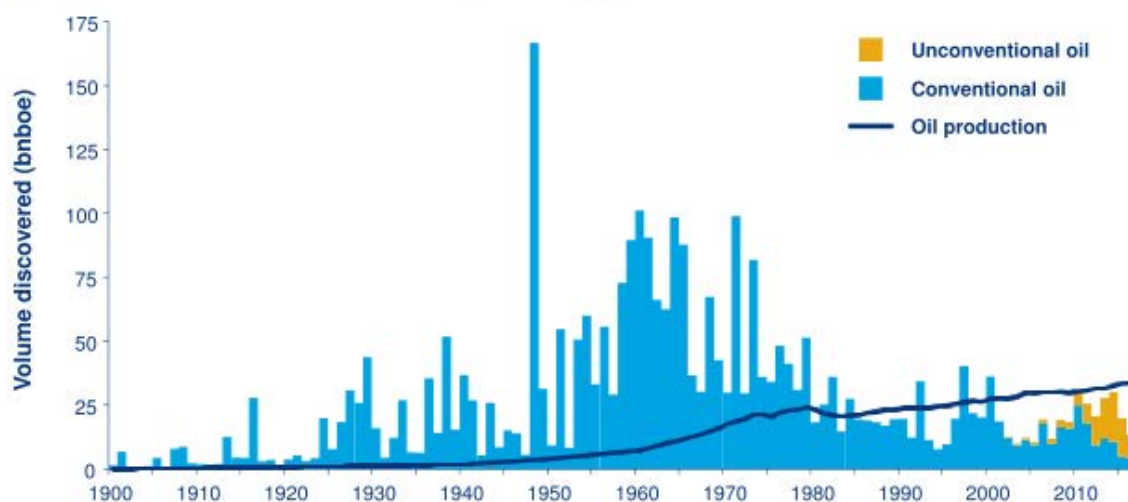
ANNEXE 1 : Réserves et production de pétrole



Volume de production en 2016 et qualité de quelques bruts. (ENI 2017)

Conventional exploration has diminished but there is no shortage

Oil production versus oil additions by discovery year

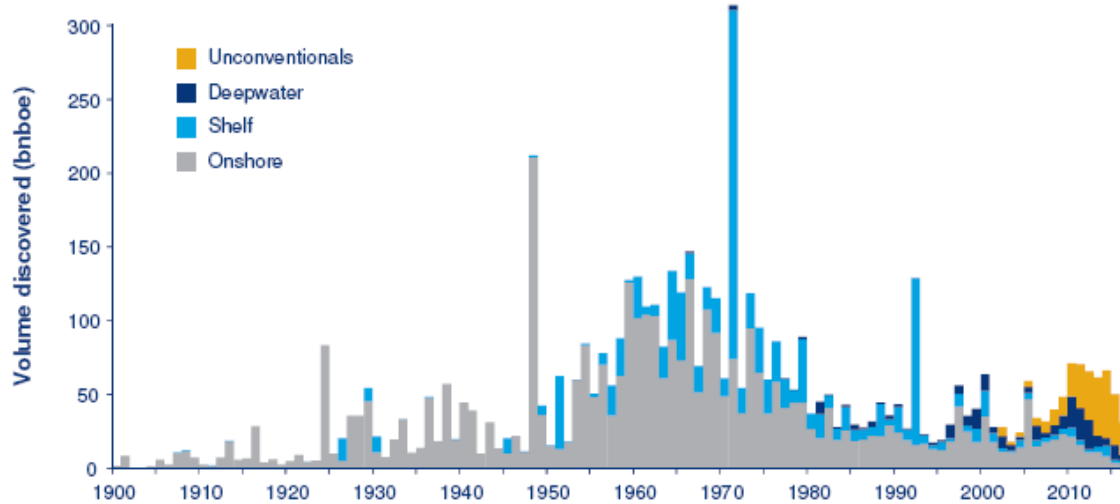


Production de pétrole par an contre les additions aux réserves par (Latham 2017)

	2000	2005	2010	2012	2013	2014	2015	2016	Share of total	
									2000	2016
World (A)	68,490	74,817	74,997	77,451	77,702	79,465	81,785	81,734		
Ultra Light	1,560	2,023	2,528	2,854	2,996	3,260	3,421	3,354	2.3%	4.1%
Light & Sweet	15,119	13,988	14,331	14,210	14,319	14,905	15,284	14,955	22.1%	18.3%
Light & Medium Sour	2,794	3,022	3,614	3,911	3,993	3,951	4,097	4,115	4.1%	5.0%
Light & Sour	2,414	2,284	2,216	2,354	2,572	2,407	2,514	2,534	3.5%	3.1%
Medium & Sweet	7,135	8,682	8,036	8,102	8,042	8,386	8,659	7,629	10.4%	9.3%
Medium & Medium Sour	2,437	2,765	2,985	2,847	2,946	3,231	3,253	3,331	3.6%	4.1%
Medium & Sour	27,917	31,271	30,294	32,217	31,596	31,881	32,287	33,863	40.8%	41.4%
Heavy & Sweet	1,138	1,456	2,145	1,956	1,830	1,870	2,017	2,269	1.7%	2.8%
Heavy & Medium Sour	1,515	1,892	2,269	2,196	2,237	2,079	2,023	1,720	2.2%	2.1%
Heavy & Sour	5,456	6,461	5,740	5,968	6,309	6,625	7,410	7,199	8.0%	8.8%
Unassigned production: (B)	1,005	973	838	836	863	870	821	765	1.5%	0.9%
% Unassigned production (B/A)	1.5	1.3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.0	0.9		

Production par Gravité API et teneur en soufre. (ENI 2017)

Oil and gas volumes by discovery year



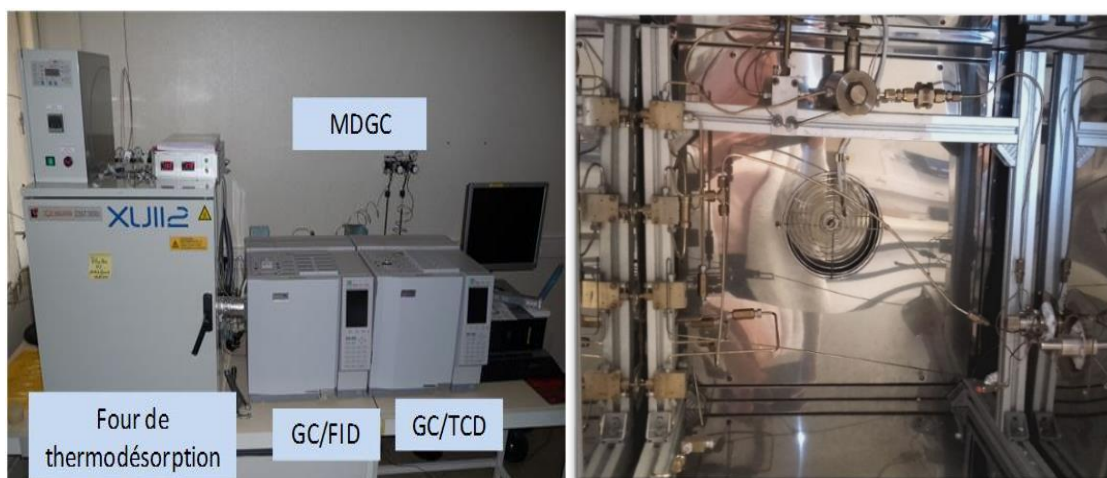
Découvertes de pétrole pendant le 20ème siècle et début du 21ème siècle. (Latham, 2017)

ANNEXE 2 : Thermodésorption couplée au système MDGC.

Le système MDGC (Multidimensional Gas Chromatography) est constitué par deux chromatographes en ligne avec du dihydrogène (H_2) comme gaz vecteur. Le premier chromatographe est muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) qui oxyde complètement chaque composé à l'aide d'une flamme ionisée produisant un signal au passage du composé oxydé. Le détecteur FID est très sensible aux ions des composés contenant des atomes de carbone mais peu aux ions non carbonés. Le deuxième chromatographe est muni d'un détecteur de conductivité thermique (TCD) qui compare la conductivité thermique du composé gazeux avec un gaz pur, généralement le gaz vecteur de la chromatographie.

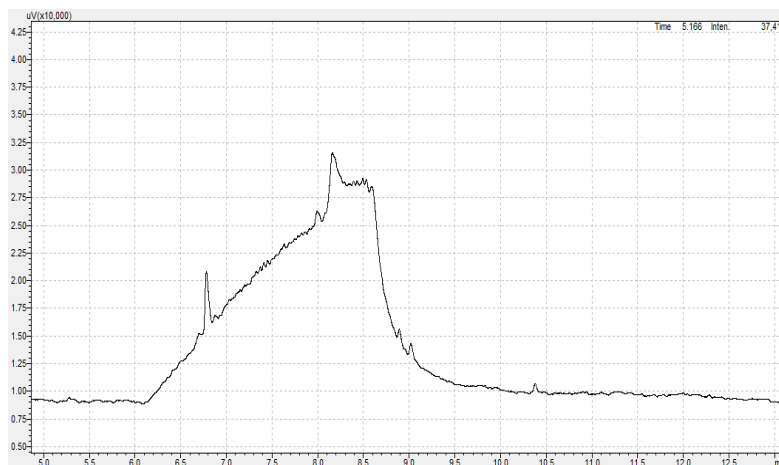
Les deux chromatographes sont reliés par un système de switch (Heart-cut) pneumatique. Le système du switch permet d'envoyer les gaz légers non séparés par la colonne Zebtron ZB5 MS vers la colonne PoraPlotQ pour compléter la séparation puis les analyser par le détecteur TCD. Les composés qui sont séparés correctement par la colonne ZB5MS sont dirigés directement vers le détecteur FID.

Bien que le détecteur TCD soit 1000 fois moins sensible que le FID, le TCD répond aux molécules sans atomes de carbone dans sa structure. Il permet donc de bien identifier les gaz produits ainsi que quantifier H_2S non consommé pendant la pyrolyse.



Four de thermodésorption des capsules (à droite, vue de l'intérieur) XU112 connecté au système d'analyse MDGC.

Le débit et la pression en tête de colonne du GC TCD sont gouvernés par les conditions de sortie du GC-FID ainsi que par la contrepression exercée par le système de Heart-cut.

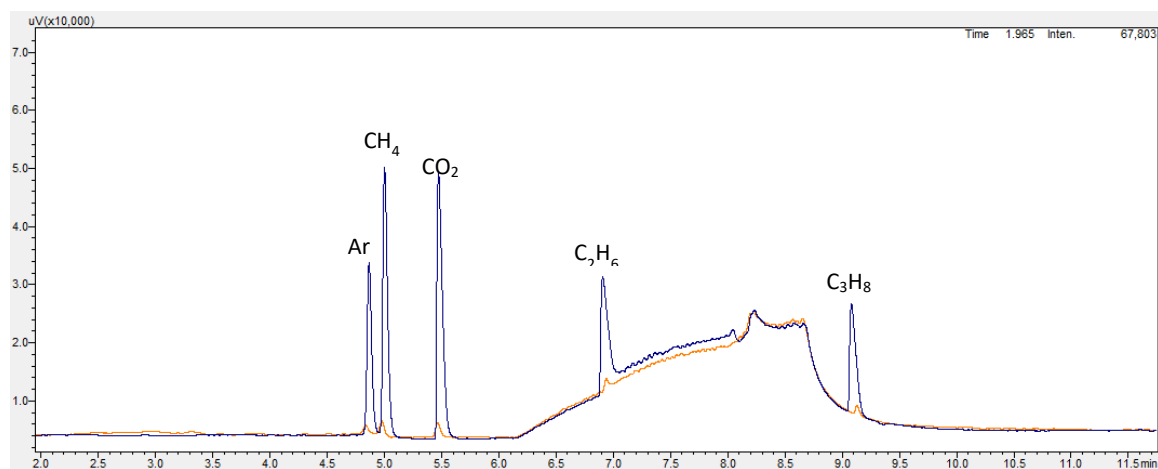


Chromatogramme TCD de pyrolyse de *n*-butylbenzène pur (15 jours, 330°C, 700bar). Analyse par thermodésorption- MDGC des composés C1-C4.

Séquence de tests MDGC.

Dans les conditions de cette étude, l'analyse MDGC est insuffisante pour quantifier les faibles quantités de produits de pyrolyse des deux systèmes étudiés. Plusieurs tests ont été effectués pour mettre en marche les analyses par MDGC. Dans un premier temps, les conditions chromatographiques et de thermodésorption ont été optimisées pour assurer le fonctionnement du Heart-Cut entre le GC-FID et le GC-TCD. Ensuite plusieurs colonnes chromatographiques ont été installées sur le GC-TCD pour améliorer la séparation des composés légers soufrés et non soufrés.

Le GC-TCD détecte aussi les composés non soufrés, le but initial de ce détecteur était de quantifier le sulfure d'hydrogène résiduel après pyrolyse. Cependant, la quantification de ce gaz n'a pas été possible. Les données obtenues lors de l'analyse des capsules ne sont pas quantifiables : elles ne sont pas reproductibles, et plusieurs injections dans le système chromatographique du même échantillon désorbé dans le four, conduit à des résultats différents et qui semblent aléatoires. L' H_2S peut probablement avoir des interactions avec le volume de thermodésorption ou le système chromatographique qui faussent les intensités enregistrées par le détecteur. En effet, H_2S s'adsorbe très facilement sur les parois métalliques, et, bien que la majorité du four ait été traité sulfinerte, ce n'est pas le cas du perceur. Cependant, les alcanes légers C_1 - C_3 ont été calibrés sur ce détecteur (sans piège cryogénique) et décrivent des fonctions linéaires dont les concentrations varient entre 5.51 et 88.64 $\mu\text{mol}/100\mu\text{L}$ n_{Bini} .



Chromatogramme TCD des points haut (bleu) et du point bas (orange) de la gamme de calibration des alcanes légers de C₁ à C₃. Calibration MDGC avec Switch sans Piège cryogénique.

ANNEXE 3 : Calcul d'estimation du volume du système de thermodésorption

Le volume moyen effectif de la capsule en or est estimé afin de ne pas surcharger les capsules avec des réactifs. La surcharge de réactifs peut entraîner des pressions suite au craquage des hydrocarbures par pyrolyse. La consigne établie pour le remplissage est de maximum 50% du volume effectif des capsules soudées (Nguyen, 2012). Lors des étapes de préparation et charge des capsules en or, la longueur effective diminue. Une capsule en or de 10 cm de longueur initiale, après avoir été chargée, aura une longueur moyenne effective de $7\text{cm} \pm 0.5\text{ cm}$ et ainsi le volume maximal de charge est de $687\mu\text{l} \pm 50\mu\text{l}$. De la même manière pour une capsule de longueur initiale 5 cm, la longueur moyenne effective est de $3.5\text{cm} \pm 0.5\text{ cm}$ et ainsi le volume de charge est de $344\mu\text{L}$.

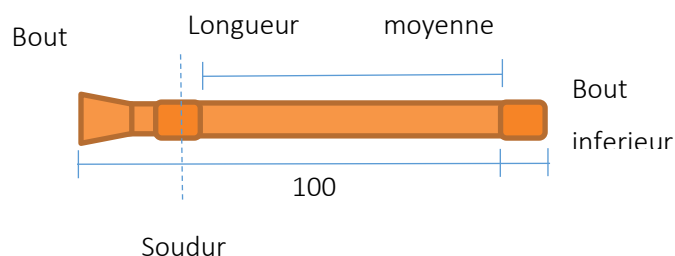
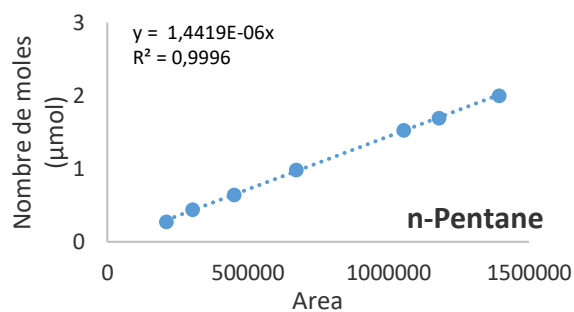
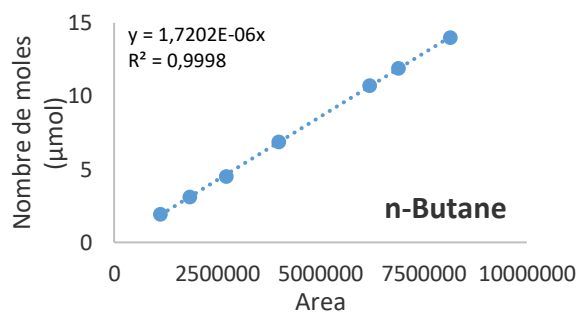
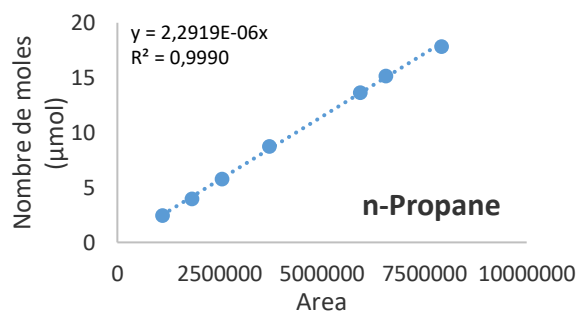
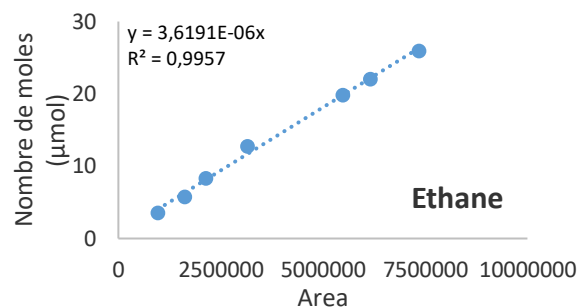
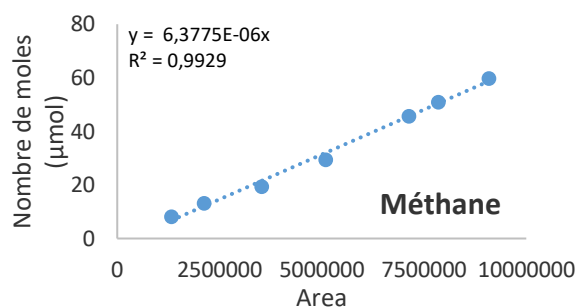
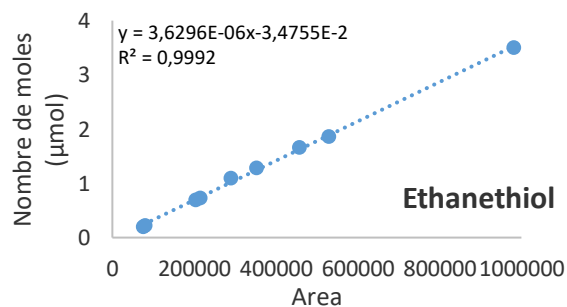
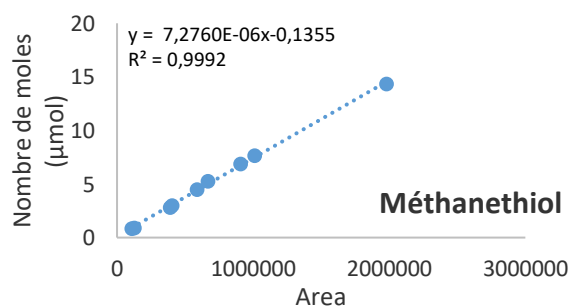
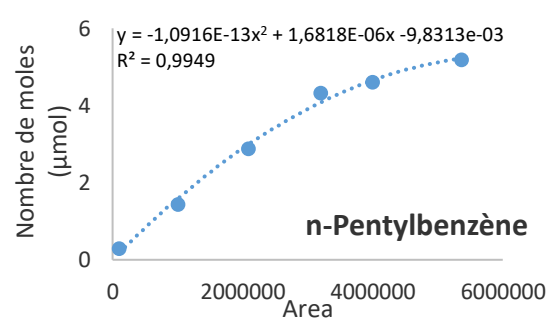
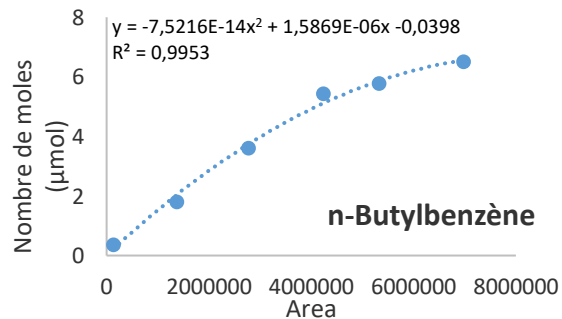
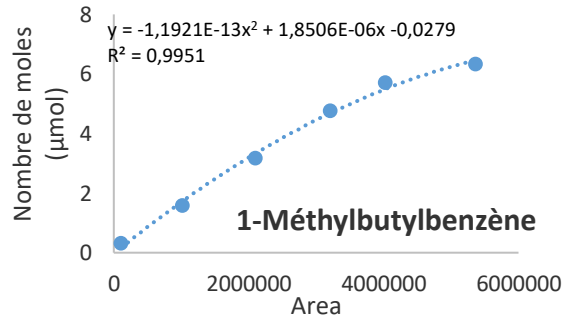
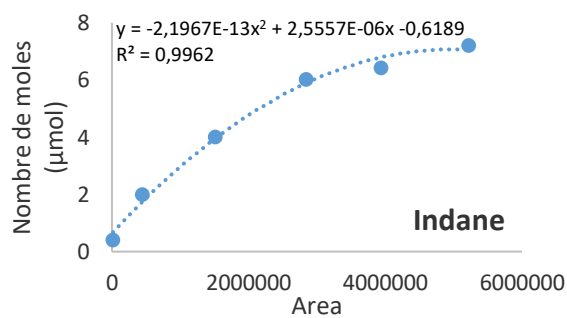
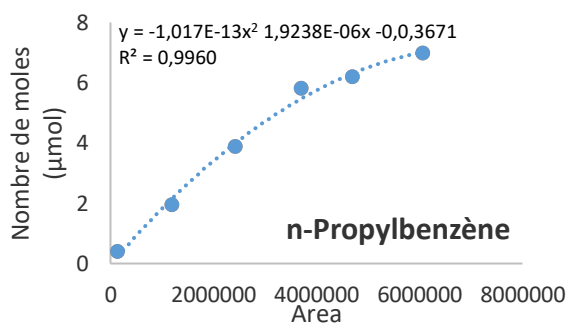
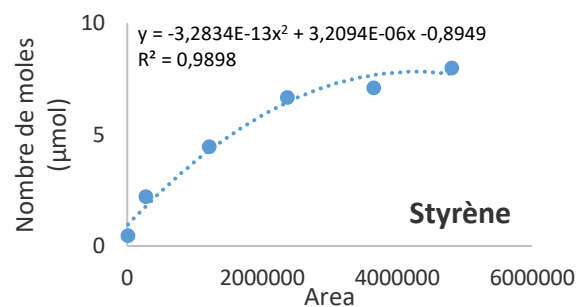
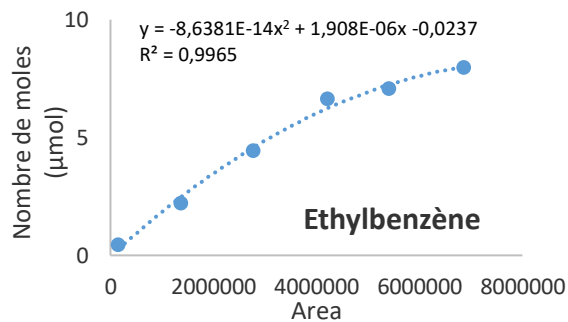
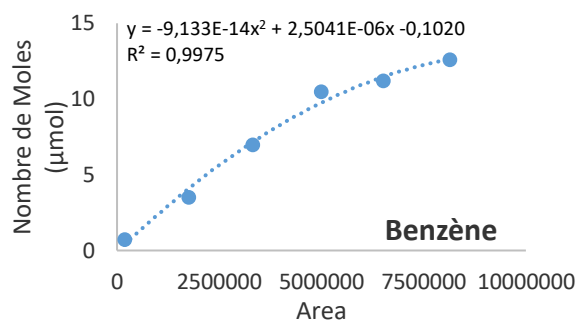


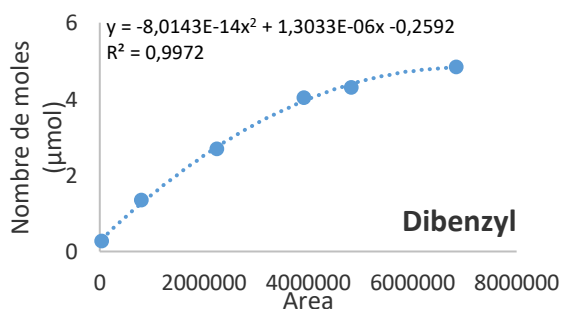
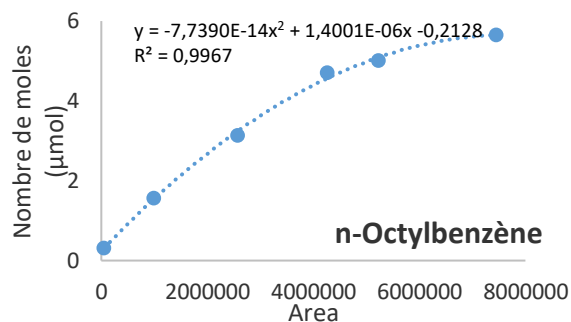
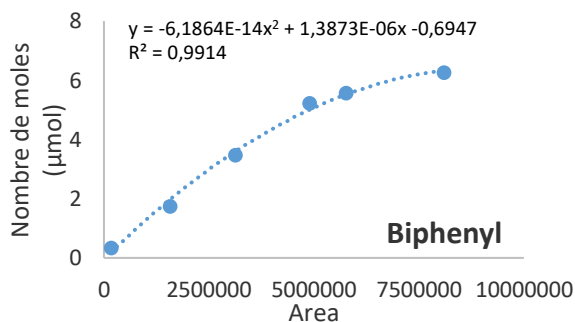
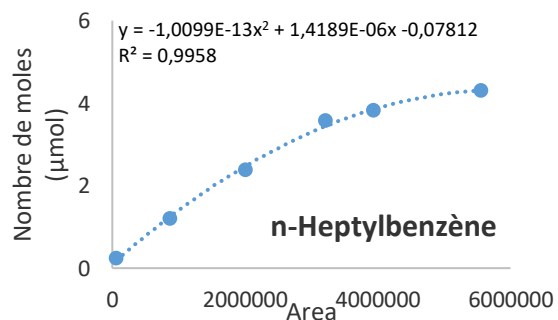
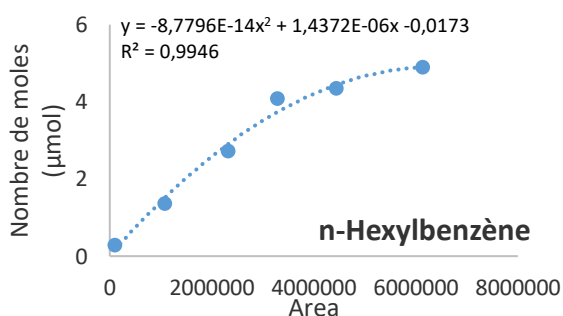
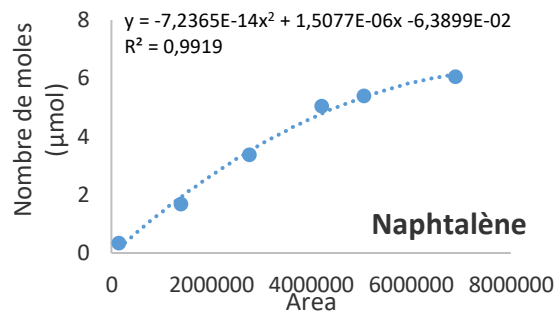
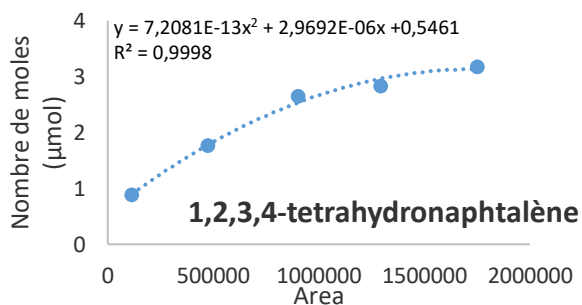
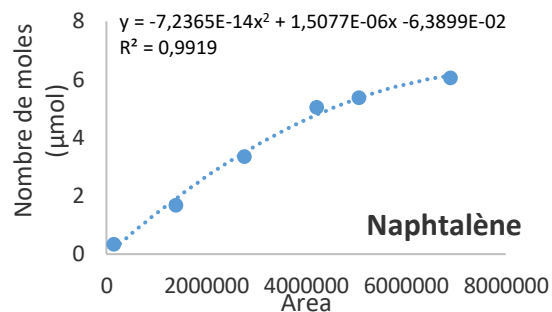
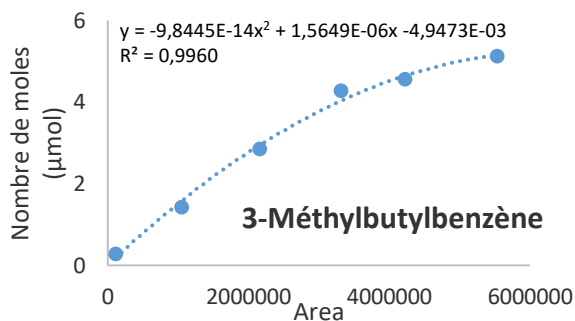
Schéma du système de chargement d' H_2S et de sertissage des capsules en or.

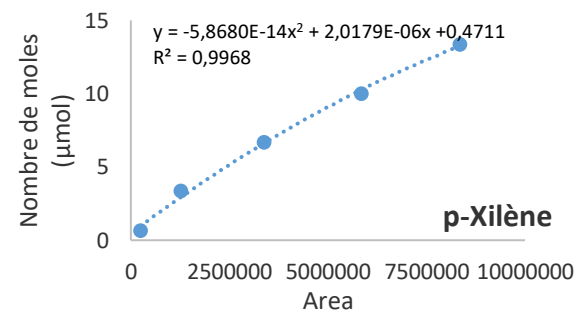
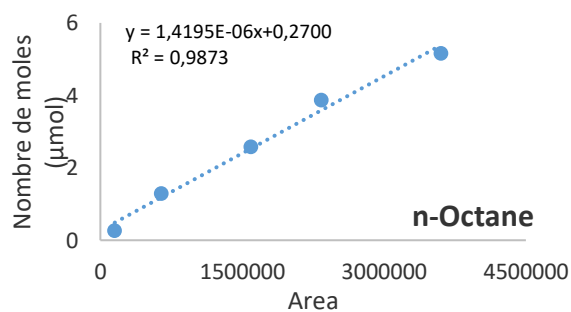
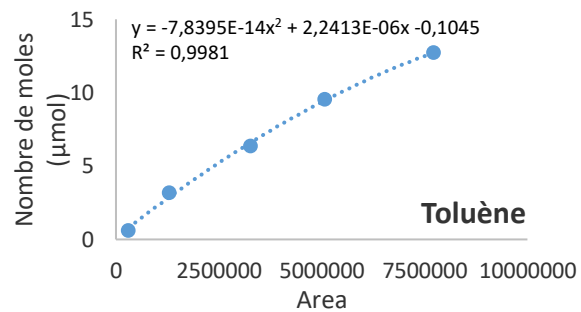
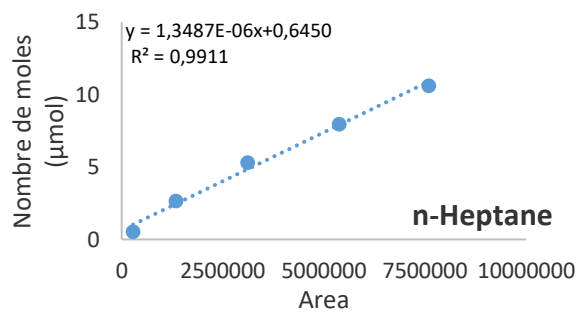
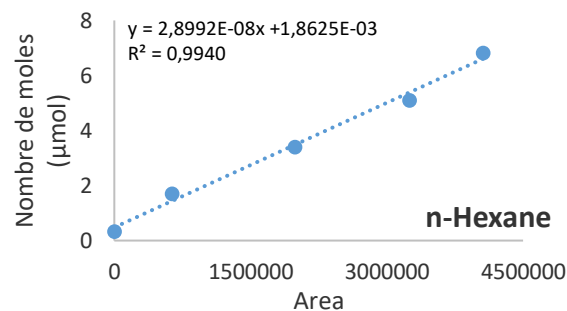
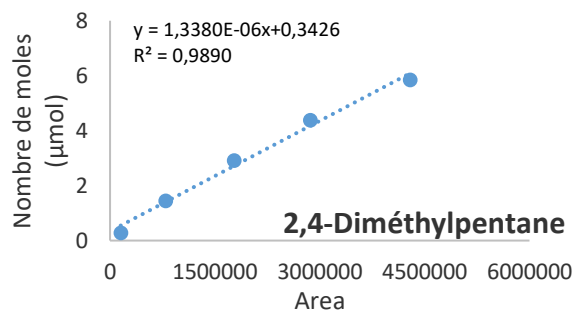
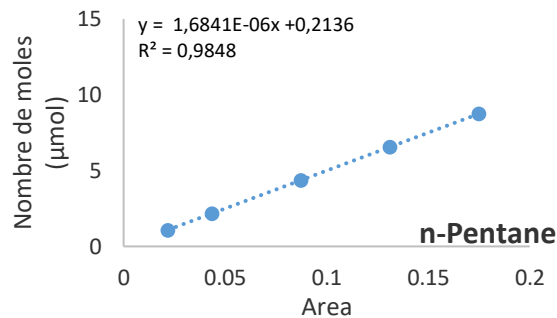
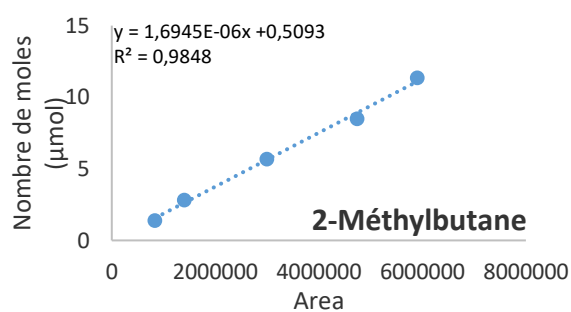
Le volume de réactif liquide pour la pyrolyse du n-butylbenzène pur est de $100\mu\text{L}$. De la même manière, le volume liquide chargé dans les capsules en or pour le système n-butylbenzène- H_2S est de $105.5\mu\text{L}$.

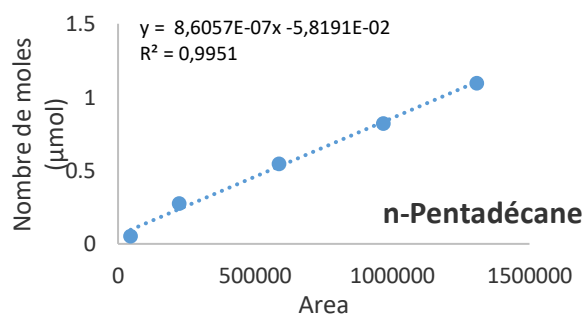
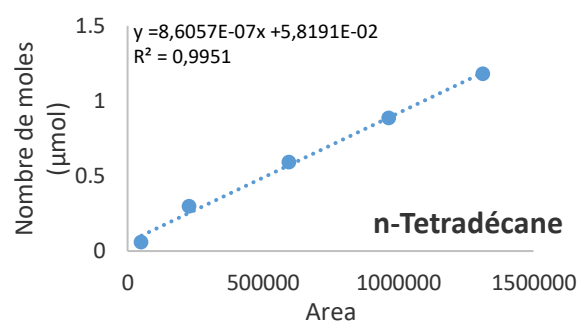
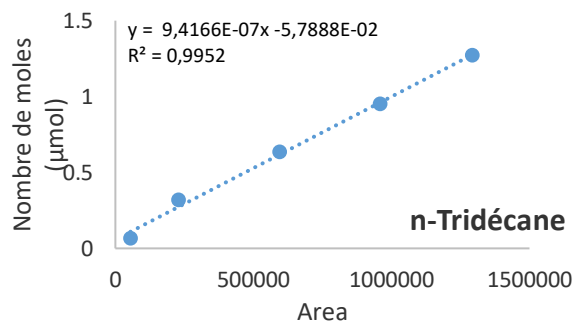
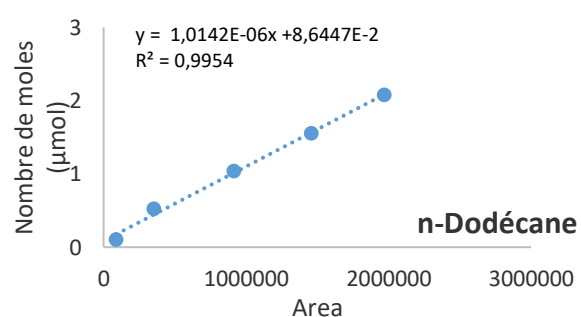
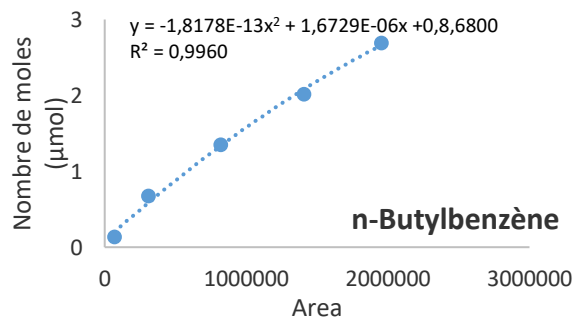
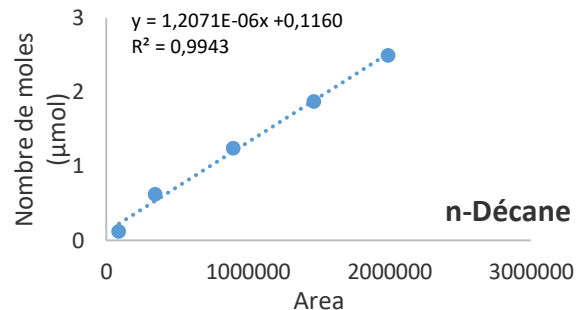
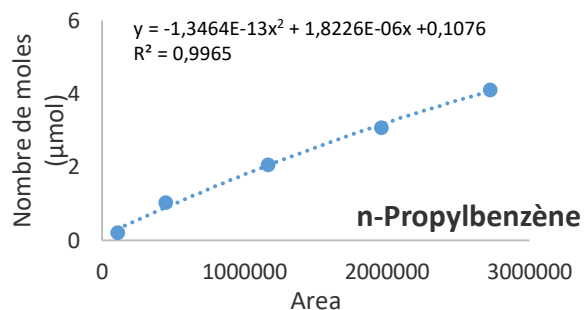
ANNEXE 4 : Courbes de calibration

Système Thermodésorption-FID-CryoMélange de composés alcanes légersMélange de composés soufrés légers

Mélange de composés alkyl-aromatiques



Mélange de composés ASTM D3710

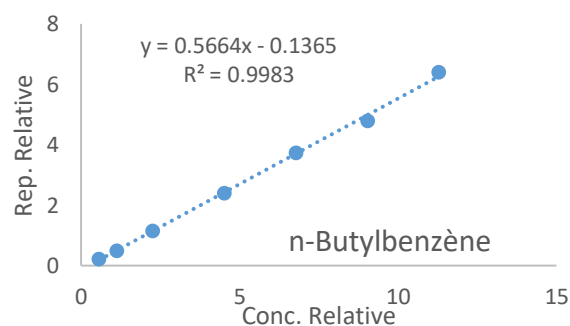
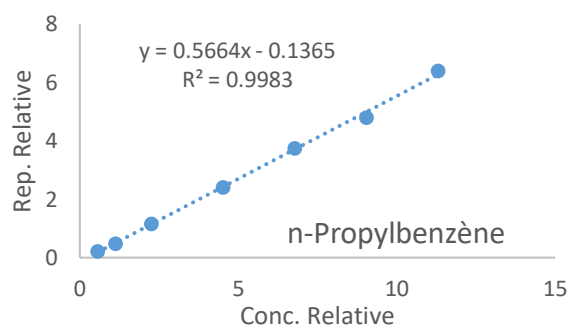
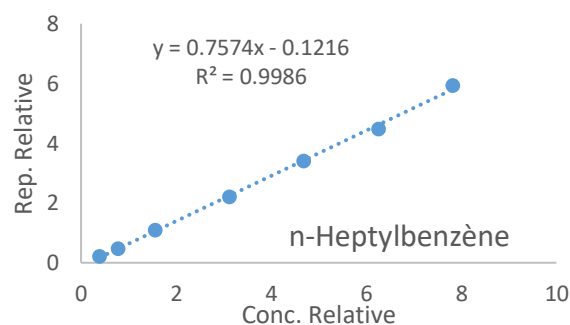
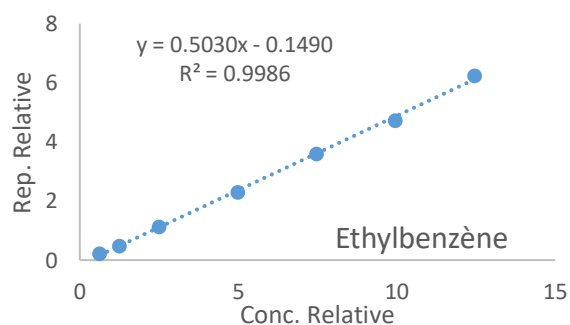
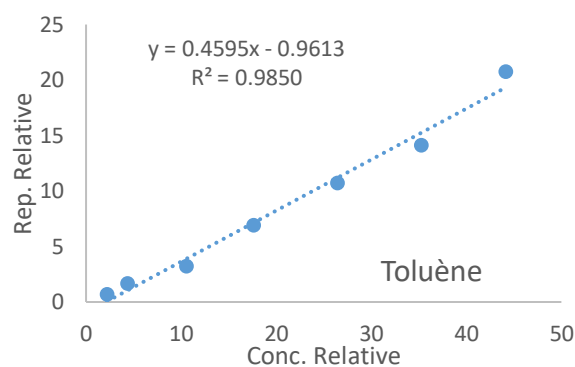
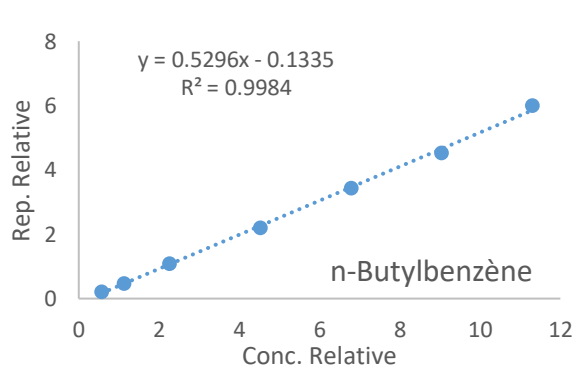


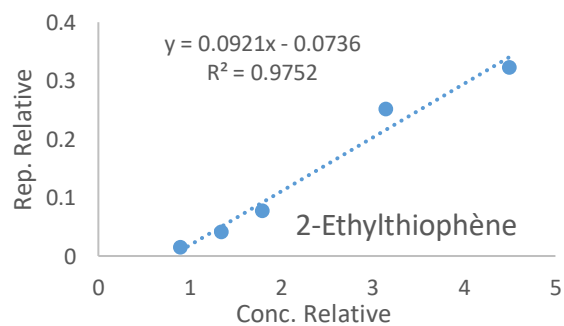
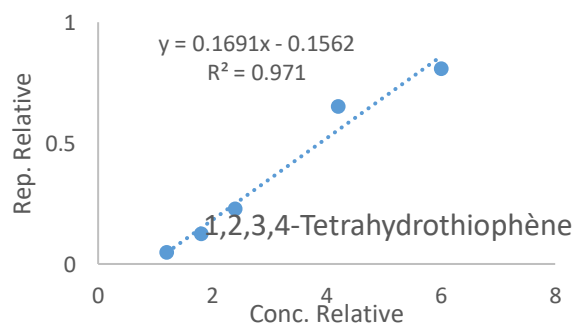
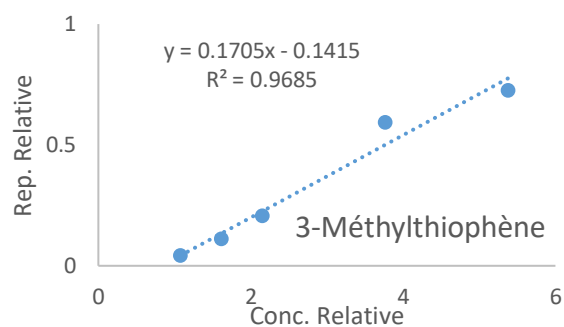
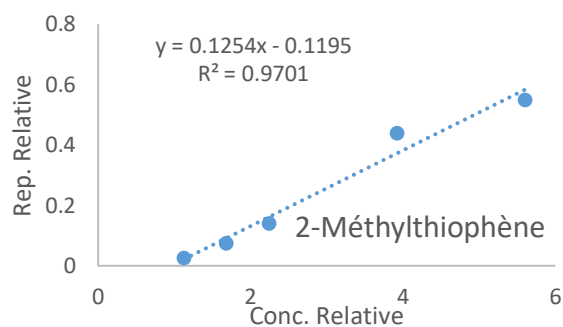
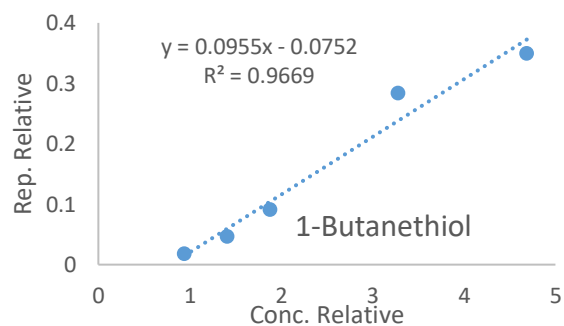
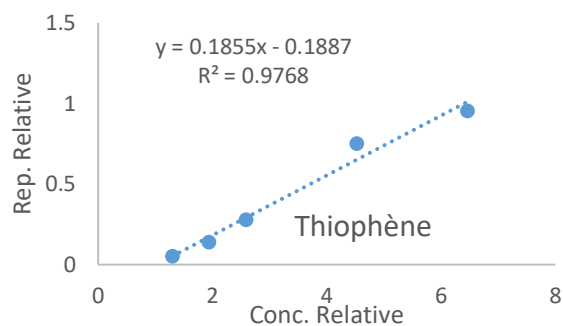
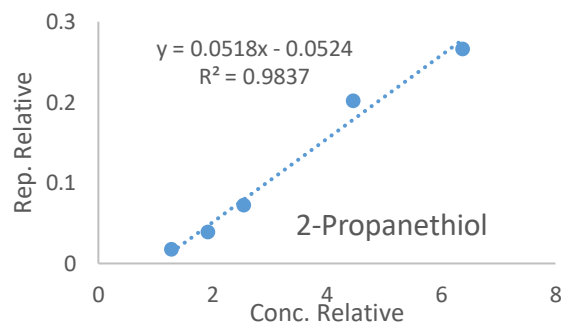
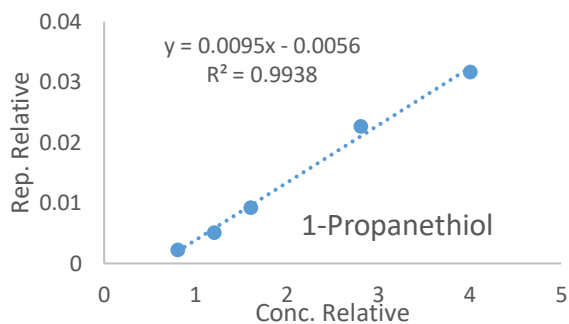
Système GC-FID-FPD

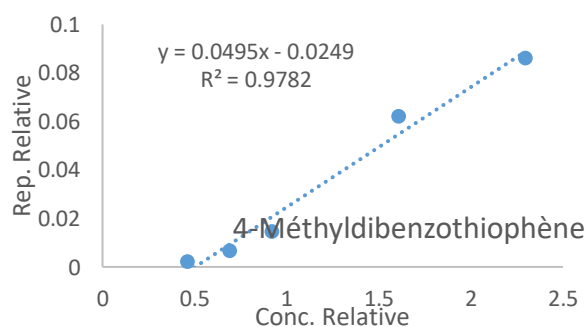
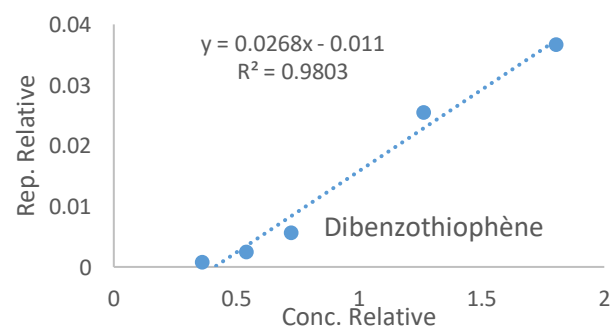
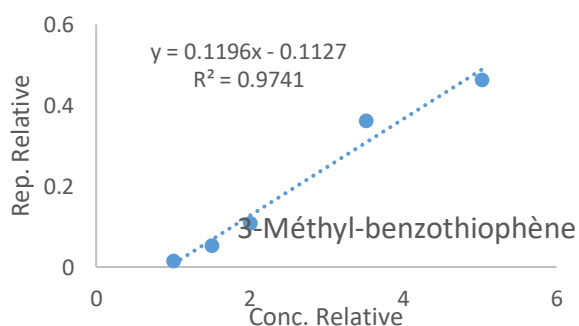
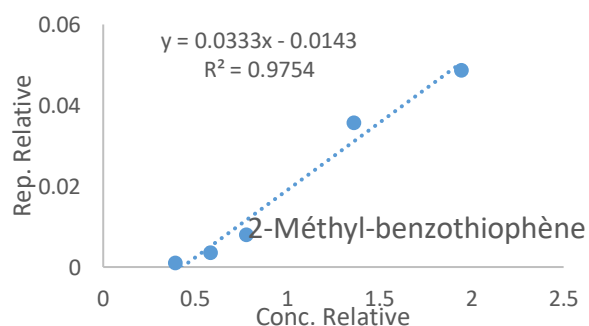
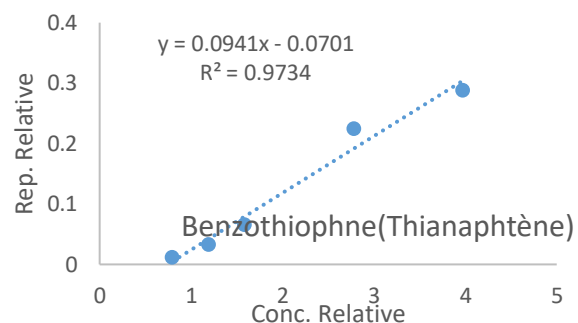
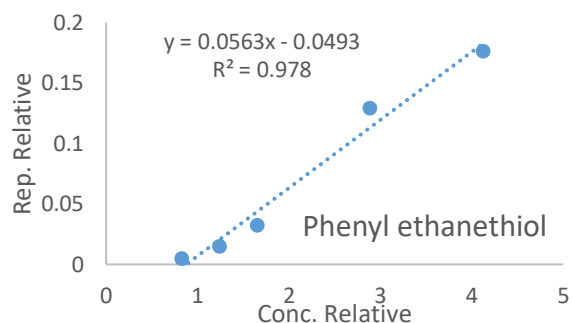
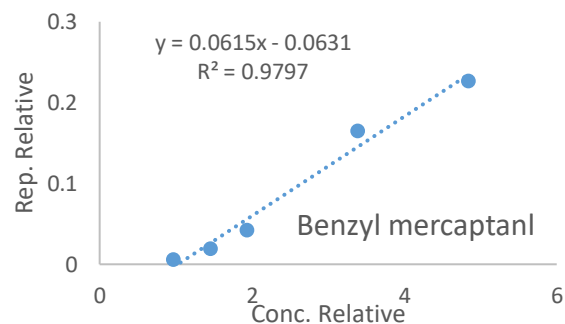
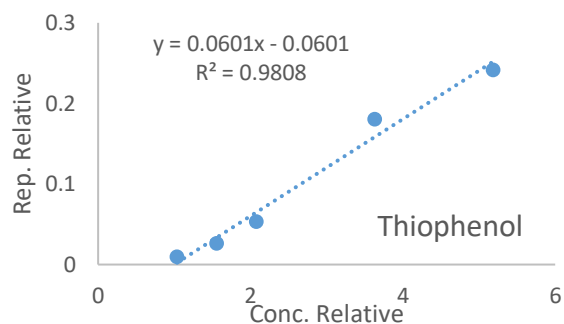
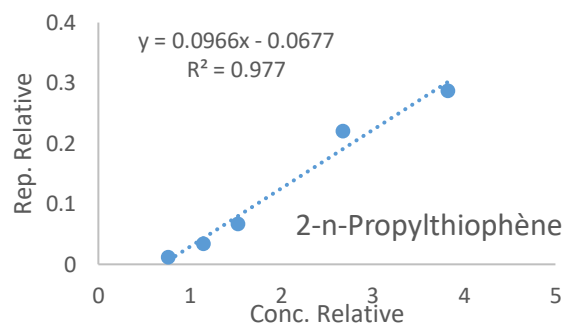
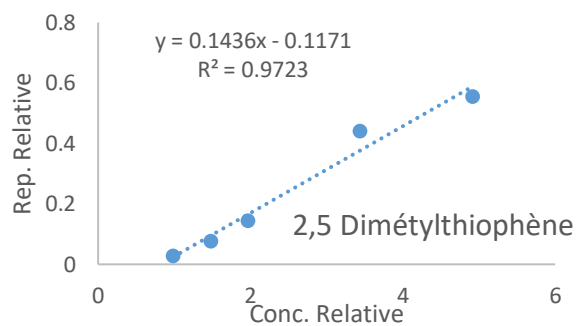
Calibration réalisée avec 5 μL de la solution d'étalon interne pour chaque aliquote de 100 μL (volume total de l'échantillon 105 μL). La réponse relative de la concentration relative fait référence au rapport entre la réponse et la composition de chaque molécule par rapport à la réponse et la concentration de l'étalon interne respectif.

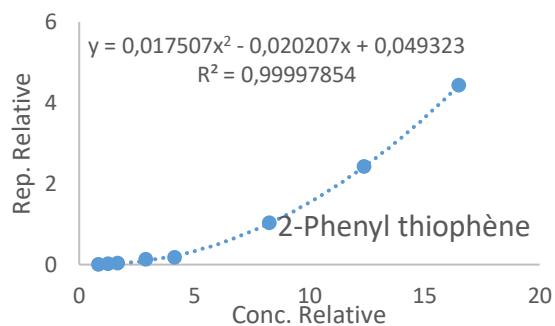
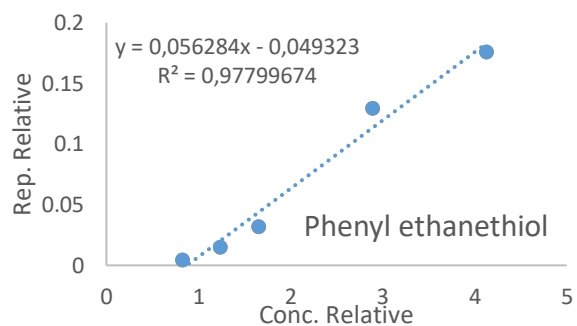
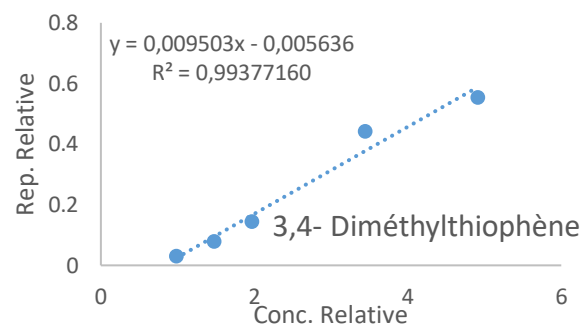
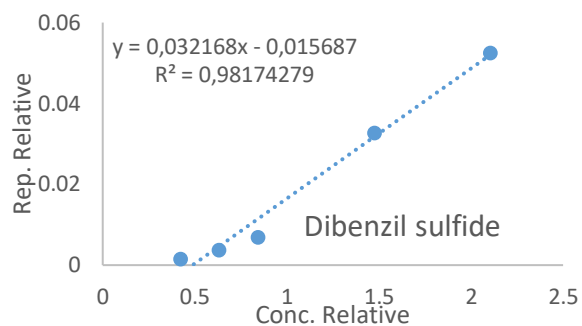
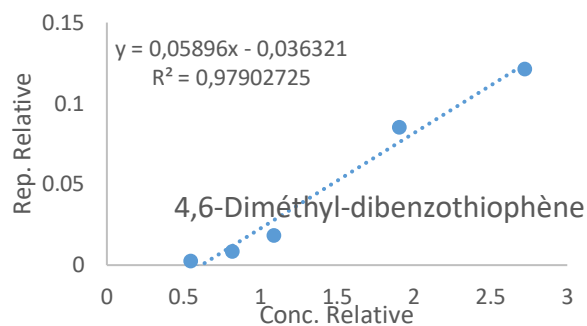
Composés non soufrés : Calibration FID pour les composés majeurs

Mélanges de calibration ASTM D3710 et de composés Alkyl aromatiques. Standard interne : l'écicosane ($n\text{-C}_{20}\text{H}_{42}$).



Composés soufrés.Mélange de composés soufrés. Standard interne : décanethiol ($n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}\text{S}$).





ANNEXE 5 : Identification des composés soufrés lourds.

L'identification de certains composés soufrés lourds, produits par pyrolyse du mélange n-Butybenzène-H₂S, et observés par GC-FID-FPD, a été réalisée par interprétation des spectres de masses obtenus par impact électronique (EI 70eV) lors d'analyses par GC-MS. Dans un premier temps les spectres obtenus sont comparés aux spectres de bases de données commerciales (NIST 14 et Wiley 2008). Ces bases de données contiennent peu de composés soufrés. De ce fait, les scores obtenus lors des comparaisons avec les spectres des composés soufrés à identifier sont très faibles et ne permettent pas de valider une identification automatique.

Il est donc nécessaire d'interpréter ces spectres pour proposer des identifications de composés en adéquation avec l'expérimentation réalisée. La méthodologie utilisée pour l'identification de ces molécules est la suivante :

- Nettoyage du spectre de masse du composé à identifier. Pour cela le signal chromatographique est déconvolué permettant une soustraction des spectres du bruit de fond entourant le pic d'intérêt.
- Vérification de la présence de l'atome de soufre dans la structure de la molécule par quantification du rapport d'intensité entre le pic (M+2) et le pic moléculaire (M) dont le résultat doit être d'environ 4,4%. Ceci correspond à l'abondance relative de l'isotope stable ³⁴S par rapport à l'isotope ³²S dans la nature. Ce ratio est respecté pour tous les fragments du spectre de masse qui contiennent du soufre.
- Identification des ions présents dans le spectre de masse ou des fragments neutres par interprétation de la fragmentation de la molécule suspectée. L'hypothèse émise est que la masse moléculaire de cette dernière correspond au fragment le plus lourd qui serait le pic moléculaire. Les spectres de masse de composés soufrés obtenus dans les mêmes conditions analytiques (impact électronique), présents dans les bases de données ou repérés lors de l'étude bibliographique, contiennent tous l'ion moléculaire.
- Formulation de possibles structures constituées uniquement par atomes de carbone (C), hydrogène (H) et soufre (S). La présence de soufre dans le fragment étant confirmée par le ratio isotopique (M/(M+2)) et par le fait que les pics identifiés ont été détectés par un détecteur FPD qui confirme la présence du soufre.

Les structures proposées dans cette annexe sont des hypothèses et devront être vérifiées par comparaison avec les spectres des composés purs ou par d'autres types d'analyse.

Pour cette annexe, 5 composés inconnus ont été sélectionnés. Ils possèdent les ions moléculaires m/z 188 et m/z 202 et sont repérés dans le chromatogramme suivant (Figure 1).

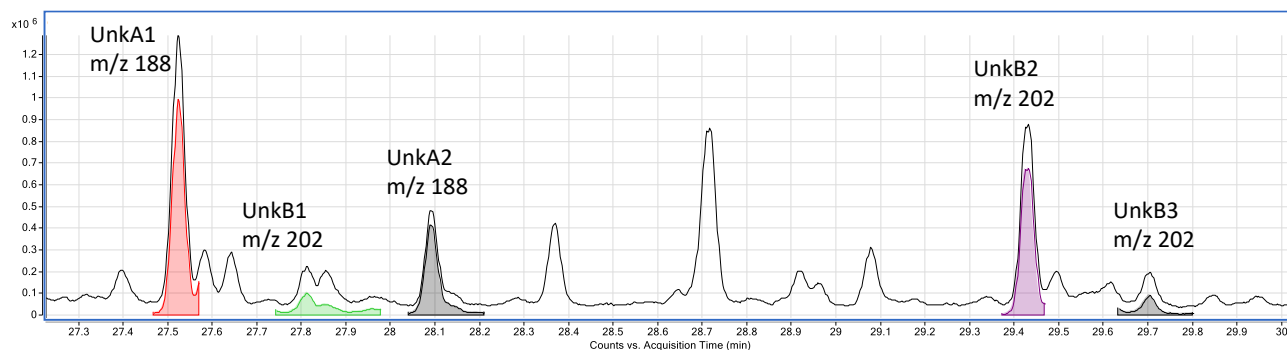


Figure 1 : Portion du chromatogramme de l'extrait de pyrolyse injecté en GC/MS. Repérage des pics à identifier.

Composé 1 (UNKA1) [Temps de rétention : 27,5 min]

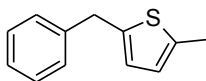
Le spectre de masse correspondant à ce composé montre un ion moléculaire m/z 188 (Figure 2). Le ratio isotopique $M+2 / M$ confirme la présence d'un atome de soufre dans la molécule. Ainsi, en faisant l'hypothèse qu'il contient en plus du carbone et de l'hydrogène, la formule brute serait $C_{12}H_{12}S$.

Le nombre d'insaturations (Ni) de cette molécule est égal à 7.

$$Ni = \frac{2nC + 2 - nH + nN - nX}{2}$$

Avec nC le nombre d'atomes de carbone, nH celui d'atomes d'hydrogène, nN celui d'atomes d'azote et nX celui d'atomes d'halogène.

L'interprétation du spectre (Figure 2), détaillée par la suite, permet de proposer la structure suivante comme étant la plus probable. Le composé UnkA1 serait du 2-benzyl-5-méthylthiophène. Ce composé contient bien 5 insaturations avec deux cycles et 5 doubles liaisons.



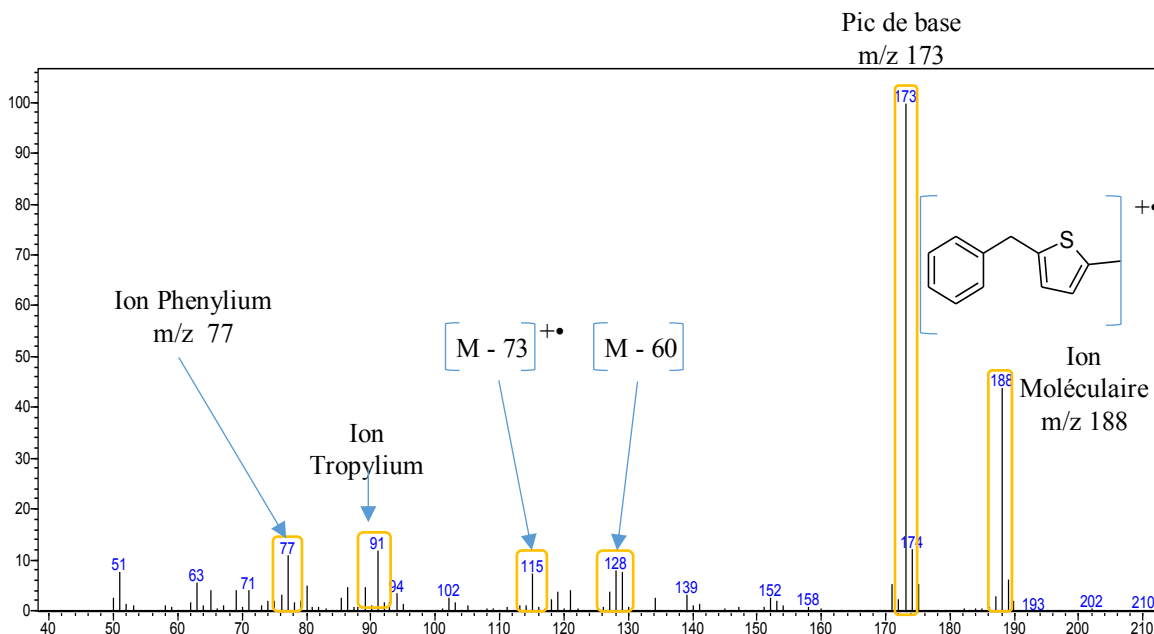


Figure 2. Spectre de masse du composé UNKA1 : 2-Benzyl-5-méthylthiophène.

Dans la Figure 2, on observe le radical-cation m/z 188 correspondant à l'ion moléculaire. Celui-ci représente 40% de l'ion majoritaire m/z 173. La différence entre les deux ions correspond à l'élimination d'un radical méthyle de la structure. Ce point est appuyé par le fait que le ratio isotopique M/(M+2) de l'ion 173 atteste toujours de la présence de l'atome S dans la structure (Figure 3).

Ensuite, parmi les pics les plus importants, on observe les ions m/z 77 et m/z 91 dont les intensités relatives ne dépassent pas 15% de l'intensité du pic de base. L'ion m/z 77 correspond à l'ion phénylium et montre la présence de cycles aromatiques dans la structure. La présence de l'ion m/z 91, correspondant à l'ion tropylium (cycle instable à 7 carbones formé lors de la fragmentation), confirme la présence d'un cycle aromatique avec au moins un substituant aliphatique. Des ions à m/z 128 et m/z 115 sont également observés, ils sont issus de la perte d'une molécule d'éthanethial et de 2-propanethial. Plusieurs mécanismes de fragmentation et/ou réarrangement sont possibles, en raison de la faible intensité des ions dans ce spectre, aucune structure ne sera proposée (Figure 3).

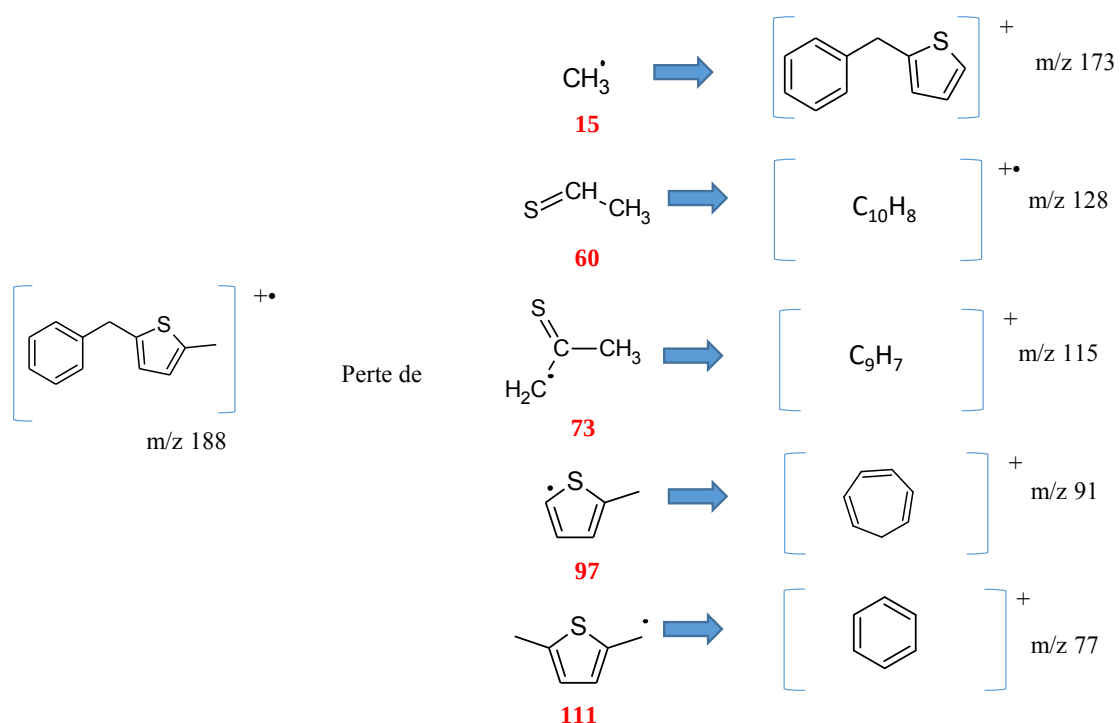
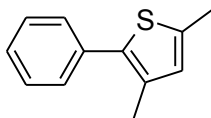


Figure 3. Proposition de fragmentation pour le composé UNKA1 : 2-Benzyl-5-methylthiophene

Composé 2 (UNKA2) [Temps de rétention : 28,1 min]

Le spectre de masse obtenu est proche de celui du composé UnkA1. L'ion moléculaire est le même avec un ratio du massif isotopique $M/(M+2)$ attestant de la présence de l'atome de soufre. La formule brute est donc la même soit $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}$.

L'interprétation du spectre (Figure 4), détaillée par la suite, permet de proposer la structure suivante comme étant la plus probable. Le composé UnkA2 serait du 3,5-diméthyl-2-phénylthiophène.



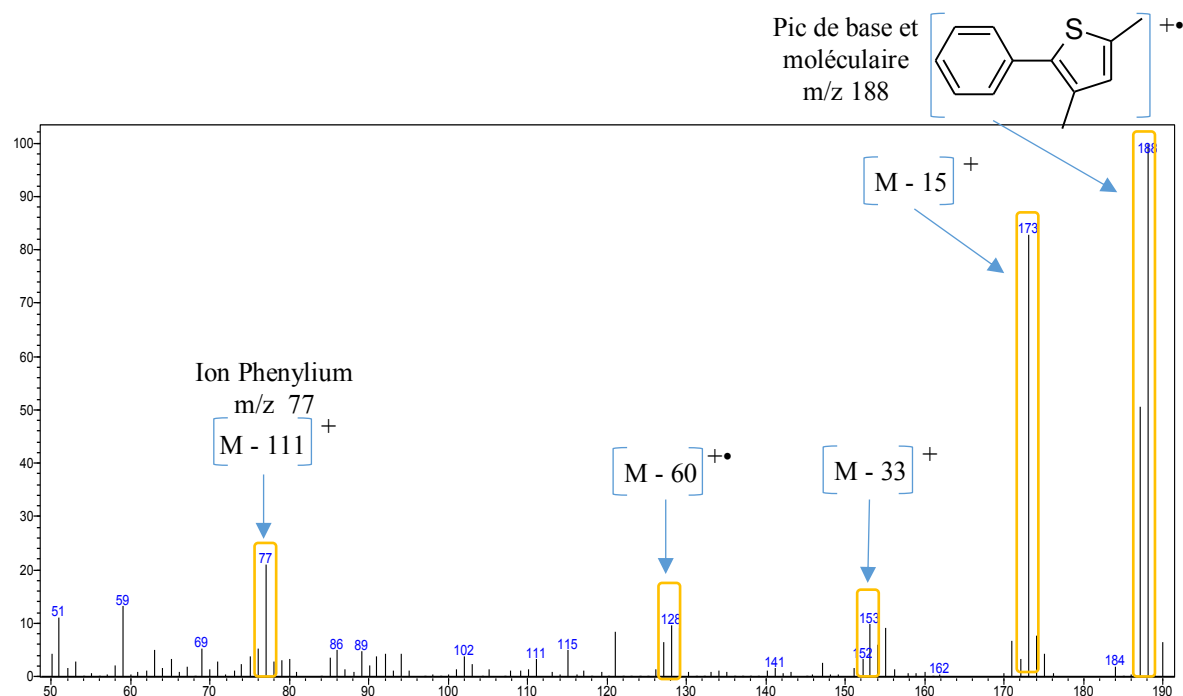


Figure 4 : Spectre de masse du composé UNKA2 : 3,5-diméthyl-2-phénylthiophène

Dans la Figure 4, on observe l'ion moléculaire m/z 188 qui est aussi le pic de base. Ceci suggère que le composé recherché a une structure compacte et stable.

La différence entre le pic de base et le deuxième pic majoritaire (m/z 173) montre la perte d'un radical méthyle lors de l'ionisation. On note toujours la présence de l'ion m/z 77 correspondant à l'ion phénylium mais l'absence de l'ion m/z 91. Ce point confirme la présence d'un radical phényle dans la molécule (Figure 5).

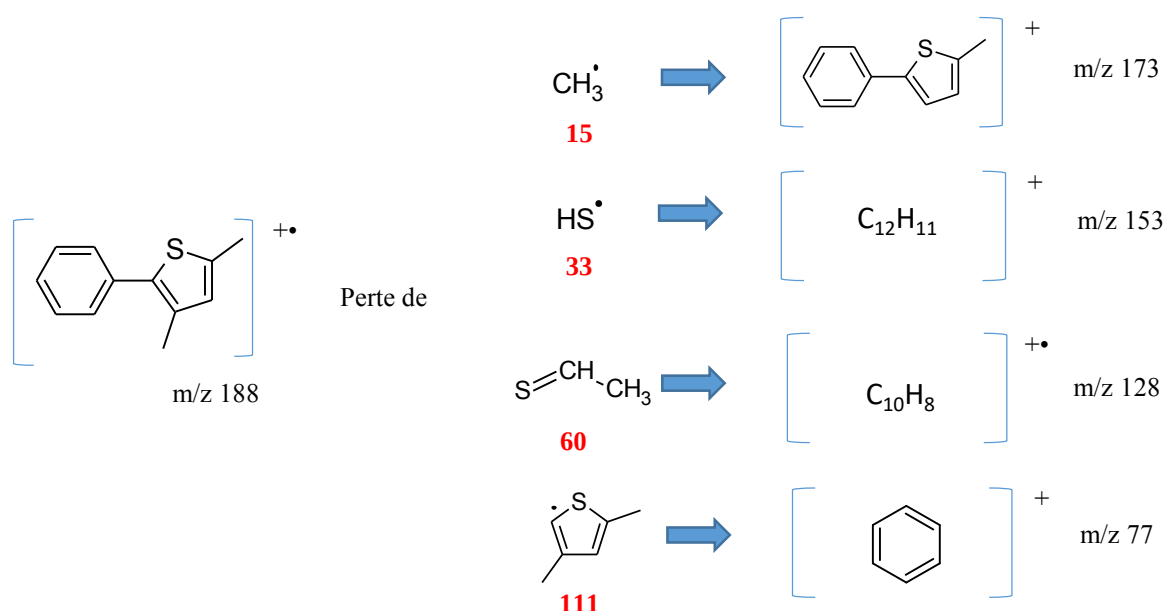


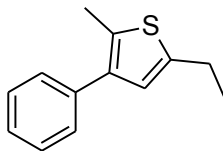
Figure 5 : Proposition de fragmentation pour le composé UNKA2 : 3,5-diméthyl-2-phénylthiophène

Composé 3 (UNKB1) [Temps de rétention : 27,8 min]

Le spectre de masse correspondant à ce composé montre un ion moléculaire m/z 202 (Figure 6). Le ratio isotopique $M/(M+2)$ confirme la présence d'un atome de soufre dans la molécule. Ainsi, en faisant l'hypothèse qu'il contient en plus du carbone et de l'hydrogène, la formule brute serait $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{S}$.

Le nombre d'insaturations (Ni) de cette molécule est égal à 7.

L'interprétation du spectre, détaillée par la suite, permet de proposer la structure suivante comme étant la plus probable. Le composé UnkB1 serait le 2-éthyl-5-méthyl-4-phénylthiophène. Ce composé contient bien 7 insaturations avec deux cycles et 5 doubles liaisons.



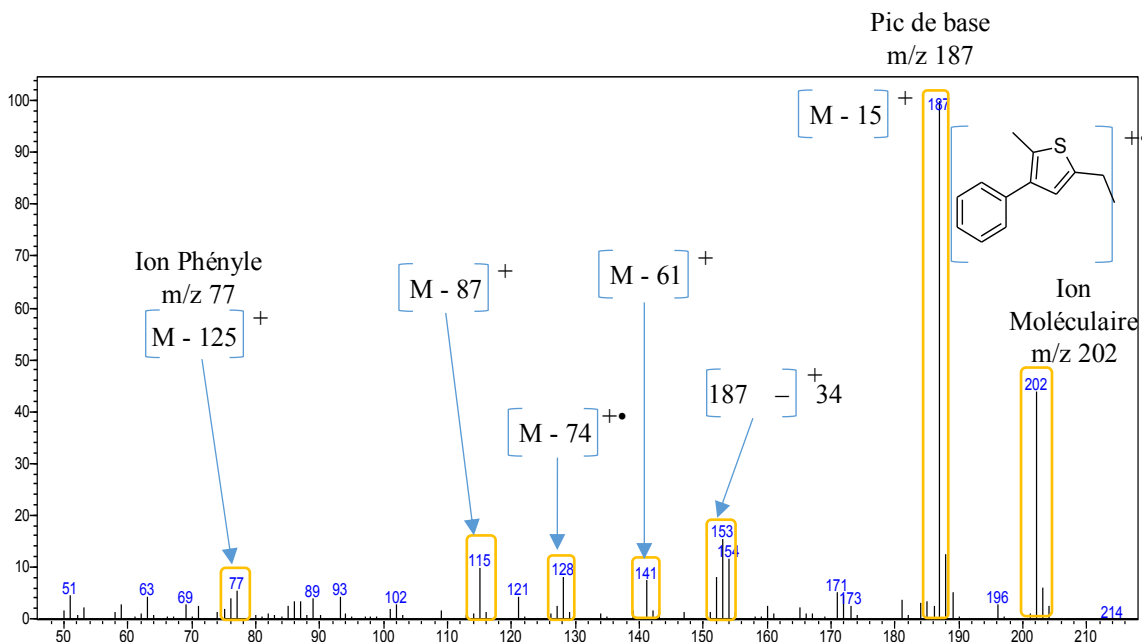


Figure 6 : Spectre de masse du composé UNKB1 : 5-Ethyl-2-méthyl-3-phénylthiophène

L'ion moléculaire de ce composé est m/z 202 et son pic de base est m/z 187 ce qui suggère une ionisation majoritaire par élimination d'un radical méthyle. Le ratio isotopique M/(M+2) pour ces deux ions atteste de la présence de l'atome S dans la structure.

L'ion moléculaire représente 45% du pic de base. Les autres ions présents sont beaucoup plus faibles (autour de 10%). Parmi les pics principaux, on retrouve l'ion m/z 77 issu correspondant à l'ion phénylium caractérisant la présence d'un cycle aromatique. L'absence de l'ion m/z 91 confirme que ce cycle n'est pas substitué par une chaîne aliphatique.

La présence de l'ion m/z 153 est due à la fragmentation secondaire du pic de base. On observe l'élimination d'une molécule de H₂S (34).

Les identifications des fragments ou des neutres perdus sont proposées dans la Figure 7. Plusieurs mécanismes de fragmentation et/ou réarrangement sont possibles donc pour les ions les moins évidents et en raison de leur faible intensité certaines structures ne sont pas proposées.

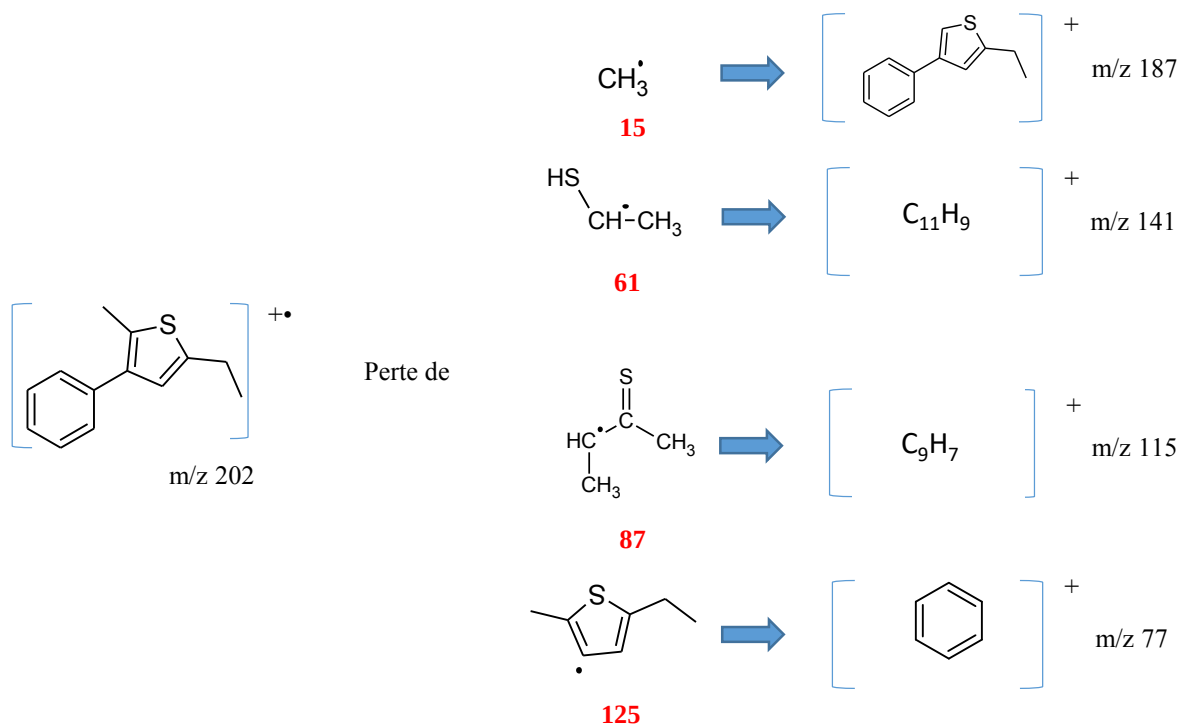
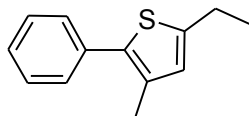


Figure 7 : Proposition de fragmentation pour le composé UNKB1 : 5-Ethyl-2-méthyl-3-phénylthiophène

Composé 4 (UNKB2) : [Temps de rétention : 29,4 min]

Le spectre de masse obtenu (Figure 8) est proche de celui du composé UnkB1. L'ion moléculaire est le même avec un ratio du massif isotopique $M/(M+2)$ attestant de la présence de l'atome de soufre. La formule brute est donc la même soit $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{S}$.

L'interprétation du spectre, détaillée par la suite, permet de proposer la structure suivante comme étant la plus probable. Le composé UnkB2 serait du 2-éthyl-4-méthyl-5-phénylthiophène.



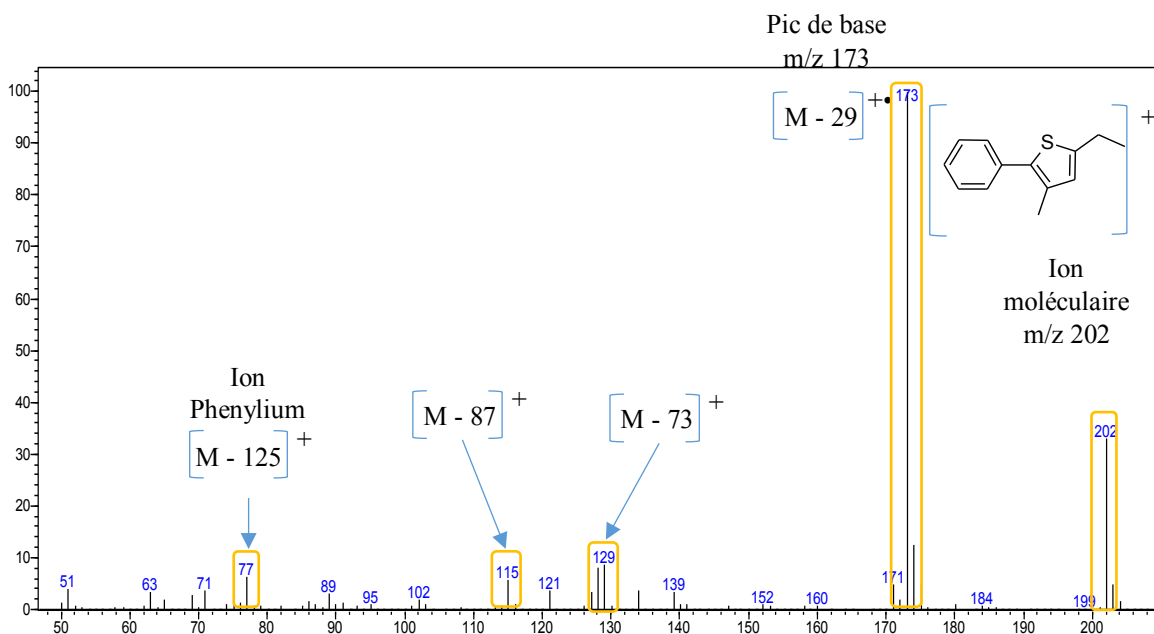


Figure 8 : Spectre de masse du composé UNKB2 : 3-Méthyl-5-éthyl-2-phénylthiophène

L'ion moléculaire de ce composé est m/z 202 et son pic de base est m/z 173. La différence entre les deux ions indique la perte d'un radical éthyle. Parmi les pics principaux, on retrouve l'ion m/z 77 correspondant à l'ion phénylium caractérisant la présence d'un cycle aromatique. L'absence de l'ion m/z 91 confirme que ce cycle n'est pas substitué par une chaîne aliphatique. La présence des ions m/z 115 et m/z 129 suggère la perte des radicaux propanethial (73) et 2-Butanethione (87) respectivement (Figure 9).

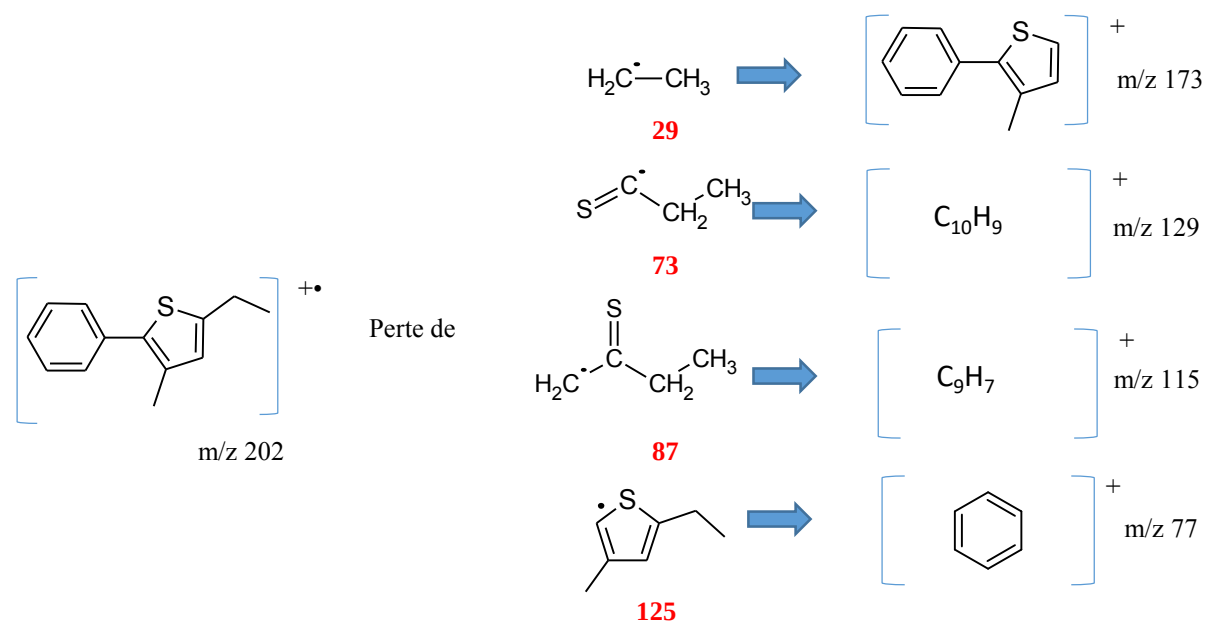
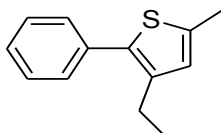


Figure 9 : Proposition de fragmentation pour le composé UNKB2 : 3-Méthyl-5-éthyl-2-phénylthiophène

Composé 5 (UNKB3) : [Temps de rétention : 29,7 min]

Le spectre de masse obtenu est proche de celui du composé UnkB1. L'ion moléculaire est le même avec un ratio du massif isotopique $M/(M+2)$ attestant de la présence de l'atome de soufre. La formule brute est donc la même soit $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{S}$.

L'interprétation du spectre, détaillée par la suite, permet de proposer la structure suivante comme étant la plus probable. Le composé UnkB3 serait 2-méthyl-4-éthyl-5-phénylthiophène.



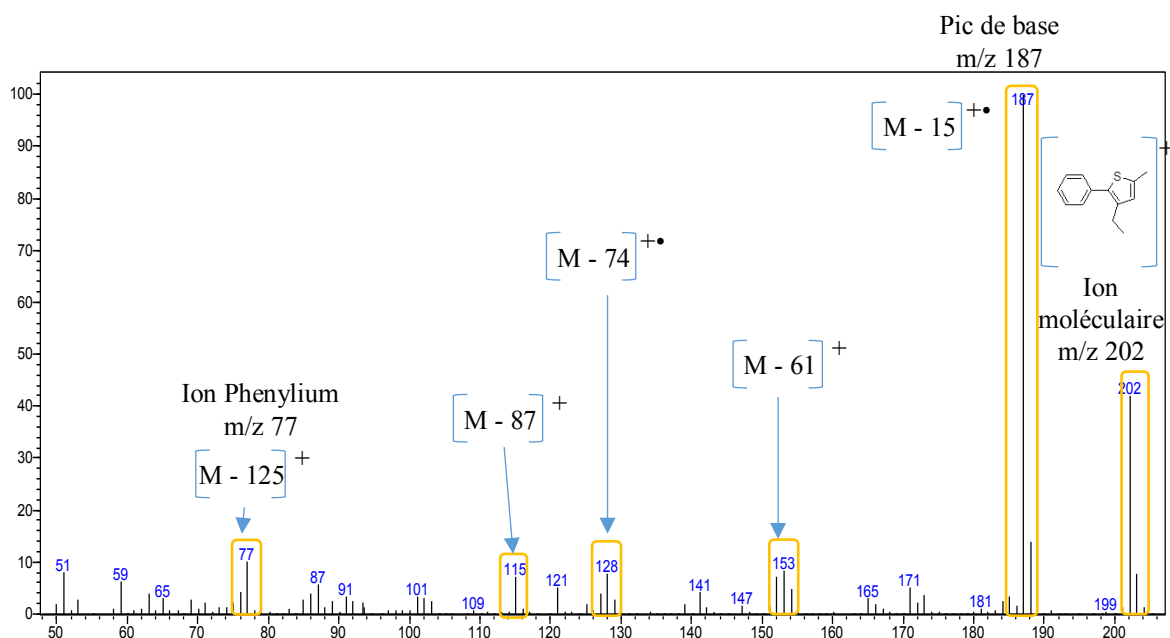


Figure 10 : Spectre de masse du composé UNKB3 : 2-methyl-4-ethyl-5-phenylthiophene

La Figure 10 montre un pic moléculaire à m/z 202 et un pic de base à m/z 187. La différence entre les deux pics montre la perte d'un radical éthyle par ionisation. La présence de l'ion phénylium (m/z 77) suggère la présence d'un cycle aromatique dans la structure du composé cible. Les pics majeurs m/z 115, m/z 128 et m/z 153 sont formés par élimination des radicaux soufrés comprenant de 2 à 4 carbones dans leur structure (Figure 11).

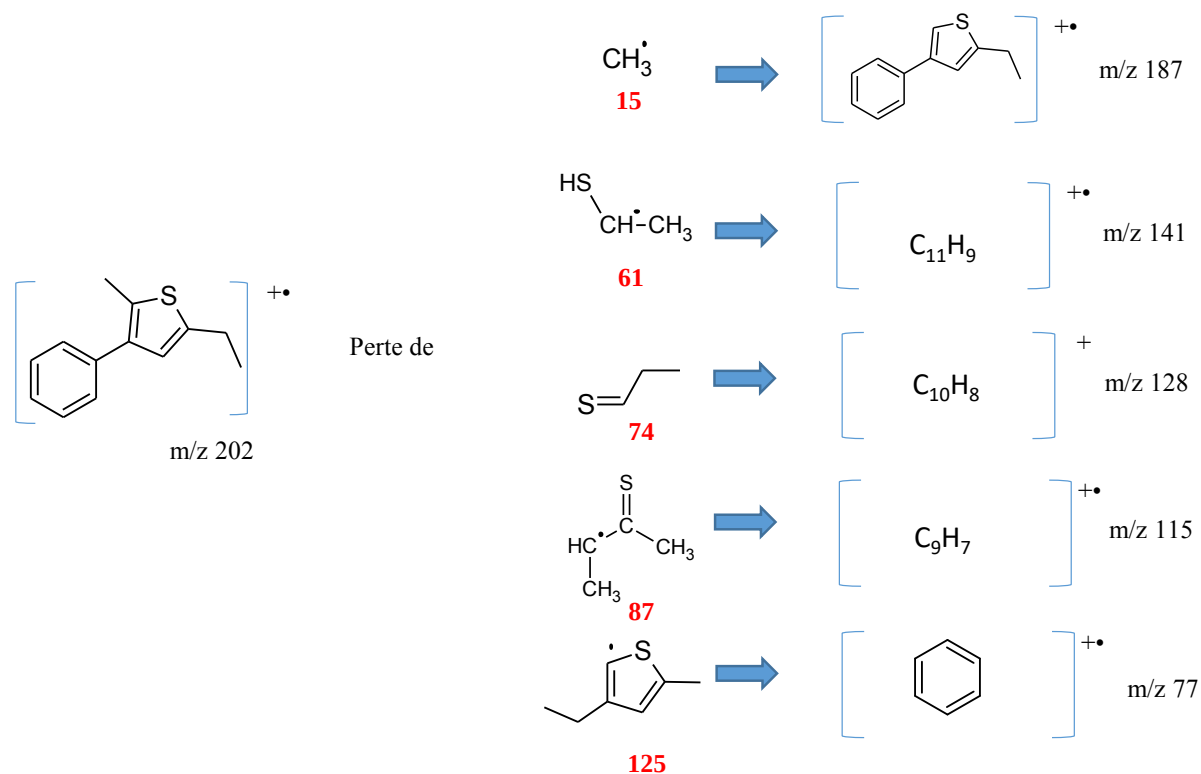


Figure 11 : Proposition de fragmentation pour le composé UNKB3 : 2-méthyl-4-éthyl-5-phénylthiophène

Conclusion

Le chromatogramme suivant (Figure 12) résume les identifications des 5 pics inconnus du chromatogramme.

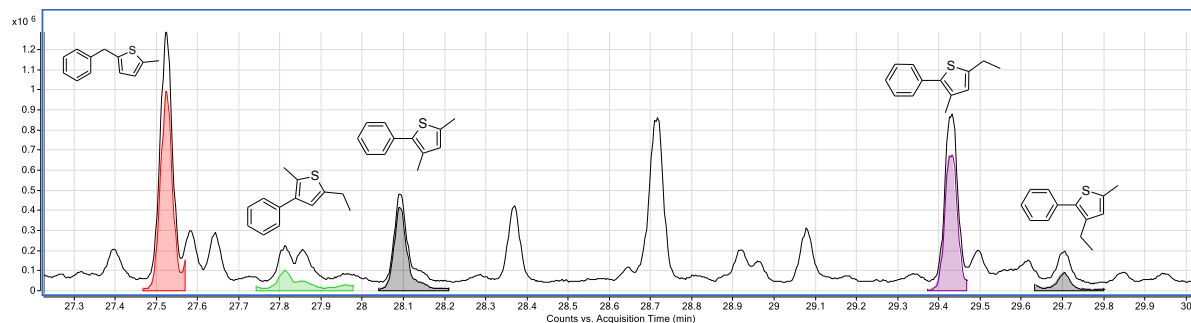


Figure 12 : Portion du chromatogramme de l'extrait de pyrolyse injecté en GC/MS. Structures proposées pour les pics inconnus.

Les structures proposées sont des hypothèses réalisées en s'appuyant sur l'interprétation des spectres de masse de chacun des composés et en proposant des mécanismes de fragmentation.

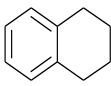
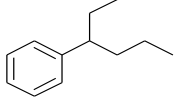
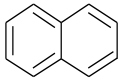
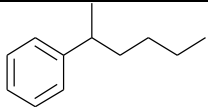
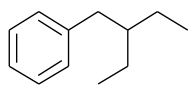
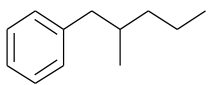
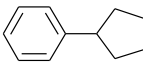
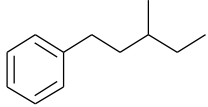
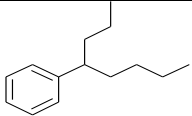
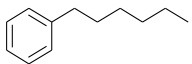
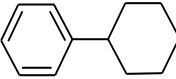
ANNEXE 6 : Produits de pyrolyse en présence et en absence de H₂S

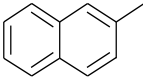
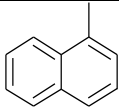
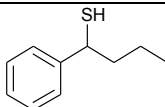
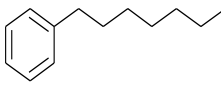
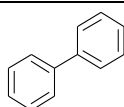
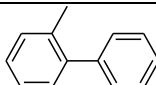
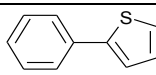
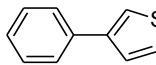
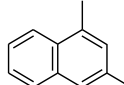
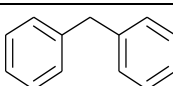
Le tableau ci-dessous montre la présence (X) de chaque produit de réaction dans chacune des conditions de pyrolyse pour les systèmes de n-butylbenzène pur, et pour le mélange n-butylbenzène H₂S.

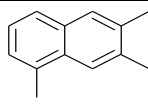
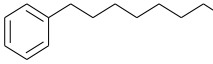
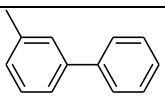
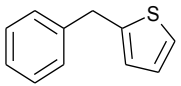
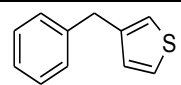
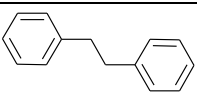
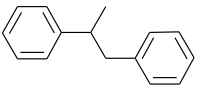
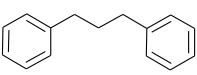
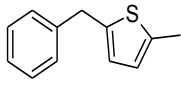
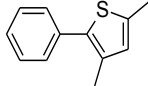
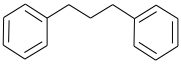
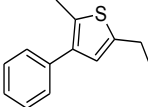
[illegible]

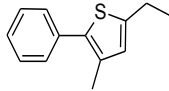
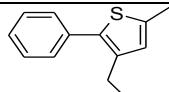
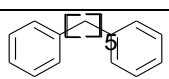
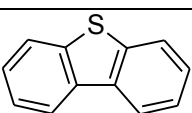
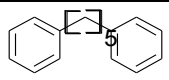
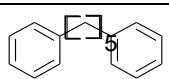
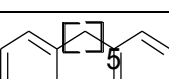
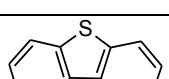
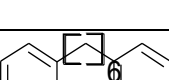
[illegible]

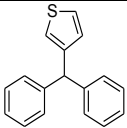
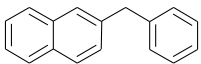
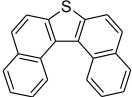
[illegible]

Composé	Structure	n-Butylbenzène									n-Butylbenzène - H ₂ S (80% mole-20% mole)								
		3 Jours			7 Jours			15 Jours			3 Jours			7 Jours			15 Jours		
		310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C
1,2,3,4-Tetrahydronaphtalène				X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Benzène, (1-éthylbutyl)-				X			X		X	X		X	X		X	X		X	X
Naphtalène				X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Benzène, (1-méthylpentyl)-				X		X	X		X	X			X			X			X
Benzène, (2-éthylbutyl)-				X		X	X		X	X			X	X	X	X		X	X
Benzène, (2-méthylpentyl)-							X		X	X	X			X		X		X	X
Benzène, cyclopentyl-							X					X	X	X	X	X	X	X	X
Benzène, (3-méthylpentyl)-				X		X	X		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1-Propylbutylenzène,		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
n-Hexylbenzène				X		X	X		X	X		X	X		X	X		X	X
Benzène, (1,1-diéthylpropyl)/IsoC7Benzen							X			X		X	X		X	X	X	X	X
Benzène, Cyclohexyl										X			X			X	X	X	X

Composé	Structure	n-Butylbenzène									n-Butylbenzène - H ₂ S (80% mole-20% mole)								
		3 Jours			7 Jours			15 Jours			3 Jours			7 Jours			15 Jours		
		310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C
Benzène, 1,1'-(1-méthyl-1,2-éthanediyl)bis-			X	X		X	X	X	X	X		X	X		X	X		X	X
Naphtalène, 2-méthyl-				X									X			X	X	X	X
Naphtalène, 1-méthyl-				X		X	X	X	X	X			X		X	X	X	X	X
Benzène, 1-(1,1-diméthyléthyl)-3-éthyl-5-méthyl-/isoc7sh				X			X		X	X						X			X
Benzène, (3-méthylpentyl)-/isoc7			X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
n-Heptylbenzène/ Iso-C7Bebzène				X		X	X		X	X			X			X			X
Biphényl							X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1,1'-Biphényl, 2-méthyl-											X	X	X	X	X	X	X	X	X
2-Phényl-thiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
3-Phényl thiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-		X	X			X	X	X	X
1,3-Diméthylnaphtalène												X	X	X	X	X	X	X	X
Diphénylméthane												X	X		X	X	X	X	X

Composé	Structure	n-Butylbenzène									n-Butylbenzène - H ₂ S (80% mole-20% mole)								
		3 Jours			7 Jours			15 Jours			3 Jours			7 Jours			15 Jours		
		310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C
Naphtalène, 2,3,6-triméthyl-							X			X			X						X
iso-Octylbenzène				X			X			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
1,1'-Biphényl, 3-Méthyl												X	X		X	X		X	X
2-Phényl-méthylthiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-			X			X		X	X
3-Phényl-méthylthiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-			X			X			X
Bibénzyl							X			X			X		X	X		X	X
Benzène, 1,1'-(1-méthyl-1,2-éthanediyl)bis-							X			X			X			X	X		X
Benzène, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis- / Benzène, 1-méthyl-4(phénylméthyl)			X	X		X	X	X	X	X		X	X			X		X	X
UNKA1 : 2-Benzyl-5-méthylthiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-						X		X	X
UNKB1 : 2-Ethyl-5-méthyl-4-phénylthiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-						X			X
Benzène, 1,1'-(1,3-propanediyl)bis-												X	X			X		X	X
UNKA2 : 3,5-Diméthyl-2-phénylthiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-			X			X		X	X

Composé	Structure	n-Butylbenzène									n-Butylbenzène - H ₂ S (80% mole-20% mole)								
		3 Jours			7 Jours			15 Jours			3 Jours			7 Jours			15 Jours		
		310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C
Benzène, 3-butenyl-											X	X		X	X		X	X	X
UNKB2 : 2-Ethyl-4-méthyl-5-phénylthiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-			X			X		X	X
UNKB3 : 2-Méthyl-4-éthyl-5-phénylthiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-			X			X			X
Biar-C5				X		X	X	X		X			X			X	X	X	X
Biar-C4/DBT											X	X	X	X	X	X	X	X	X
Biar-C5		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X
Biar-C5												X	X			X		X	X
Biar-C5												X	X		X	X	X	X	X
Biar-C6			X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Décylbenzène/ Biar-C5												X	X	X	X	X		X	X
Dibenzothiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-									X
Biar-C6			X	X	X		X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X

Composé	Structure	n-Butylbenzène									n-Butylbenzène - H ₂ S (80% mole-20% mole)								
		3 Jours			7 Jours			15 Jours			3 Jours			7 Jours			15 Jours		
		310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C	310°C	330°C	350°C
Sulf. Unk. 6: 3- (diphenylmethyl)thiophene		-	-	-	-	-	-	-	-	-						X			X
Thioxantene		-	-	-	-	-	-	-	-	-	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Triar			X	X	X	X	X	X	X	X		X	X	X	X	X	X	X	X
Triar											X	X	X	X	X	X	X	X	X
TriarC1											X	X	X	X	X	X	X	X	X
TriarC1												X	X	X	X	X	X	X	X
TriAr terpenyl													X		X	X	X		X
Dinaphthothiophène		-	-	-	-	-	-	-	-	-						X			X

ANNEXE 7 : Article supplementary material

Supplementary Material 1

Yield of the major products (mol / initial mol of butylbenzene) and standard deviations (n.d.: non detected).

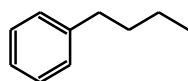
Products	583 K			603 K			623 K		
	3 days	7 days	15 days	3 days	7 days	15 days	3 days	7 days	15 days
Methane	n.d.	n.d.	1.55×10 ⁻⁴ ±10%	n.d.	1.81×10 ⁻⁴ ±40%	3.46×10 ⁻³ ±44%	7.98×10 ⁻⁴ ±7%	1.58×10 ⁻³ ±19%	2.99×10 ⁻² ±62%
Ethane	7.26×10 ⁻⁵ ±9%	1.89×10 ⁻⁴ ±28%	1.68×10 ⁻⁴ ±45%	8.21×10 ⁻⁴ ±29%	1.75×10 ⁻³ ±56%	6.40×10 ⁻³ ±9%	5.25×10 ⁻³ ±9%	3.14×10 ⁻² ±6%	5.30×10 ⁻² ±41%
Propane	1.26×10 ⁻³ ±17%	7.47×10 ⁻⁴ ±21%	2.83×10 ⁻⁴ ±29%	1.80×10 ⁻³ ±29%	2.41×10 ⁻³ ±13%	3.56×10 ⁻³ ±5%	3.33×10 ⁻³ ±2%	7.85×10 ⁻³ ±24%	1.88×10 ⁻² ±23%
Butane	1.81×10 ⁻⁵ ±16%	1.94×10 ⁻⁵ ±15%	n.d.	3.73×10 ⁻⁵ ±9%	1.43×10 ⁻⁴ ±12%	4.22×10 ⁻⁴ ±20%	4.07×10 ⁻⁴ ±29%	2.30×10 ⁻³ ±9%	4.75×10 ⁻³ ±9%
Pentane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	1.35×10 ⁻⁴ ±18%	7.25×10 ⁻⁴ ±41%	9.14×10 ⁻⁴ ±30%	5.39×10 ⁻³ ±5%	1.05×10 ⁻² ±21%
Toluene	7.25×10 ⁻⁴ ±24%	2.28×10 ⁻³ ±23%	4.80×10 ⁻³ ±19%	6.83×10 ⁻³ ±12%	2.25×10 ⁻² ±22%	3.67×10 ⁻²	1.70×10 ⁻² ±51%	1.09×10 ⁻¹	2.58×10 ⁻¹
Ethylbenzene	2.53×10 ⁻⁵ ±49%	9.03×10 ⁻⁵ ±52%	5.90×10 ⁻⁴ ±11%	6.27×10 ⁻⁴ ±52%	1.71×10 ⁻³ ±33%	4.88×10 ⁻³ ±15%	5.92×10 ⁻³ ±14%	1.62×10 ⁻² ±1%	3.77×10 ⁻²
Styrene	1.42×10 ⁻³ ±1%	1.93×10 ⁻³ ±41%	1.44×10 ⁻³ ±1%	1.56×10 ⁻³ ±2%	2.57×10 ⁻³ ±3%	1.88×10 ⁻³ ±6%	2.27×10 ⁻³ ±3%	3.00×10 ⁻³ ±2%	2.19×10 ⁻³ ±4%
Isobutylbenzene	3.36×10 ⁻⁴ ±25%	8.37×10 ⁻⁴ ±31%	1.38×10 ⁻³ ±10%	1.69×10 ⁻³ ±10%	5.32×10 ⁻³ ±50%	1.12×10 ⁻² ±15%	n.d.	3.02×10 ⁻²	4.48×10 ⁻²
Butenylbenzene	8.89×10 ⁻⁴ ±12%	1.70×10 ⁻³ ±33%	1.47×10 ⁻³ ±1%	1.35×10 ⁻³ ±35%	9.93×10 ⁻⁴ ±18%	1.23×10 ⁻³ ±20%	1.53×10 ⁻³ ±34%	2.51×10 ⁻³ ±5%	3.48×10 ⁻³ ±4%
Methylindane	1.30×10 ⁻³ ±35%	1.05×10 ⁻³ ±98%	7.65×10 ⁻⁴ ±87%	5.51×10 ⁻⁴ ±1%	2.90×10 ⁻³ ±87%	2.11×10 ⁻³ ±36%	2.58×10 ⁻³ ±7%	4.51×10 ⁻³ ±5%	1.11×10 ⁻² ±6%
Isoheptylbenz.	5.06×10 ⁻³ ±1%	1.11×10 ⁻³ ±29%	1.72×10 ⁻³ ±15%	2.81×10 ⁻³ ±13%	2.45×10 ⁻² ±3%	2.45×10 ⁻² ±6%	3.96×10 ⁻² ±6%	5.39×10 ⁻² ±4%	5.52×10 ⁻² ±5%

Selectivity of the major products (mol / mol of butylbenzene cracked, in %) (n.d.: non detected)

Products	583 K			603 K			623 K		
	3 days	7 days	15 days	3 days	7 days	15 days	3 days	7 days	15 days
Methane	n.d.	n.d.	0.8	n.d.	0.2	3.3	0.6	0.5	4.8
Ethane	1.0	1.3	0.8	3.7	2.2	6.2	3.9	9.6	8.5

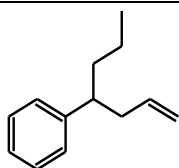
Propane	18	5.0	1.4	8.2	3.1	3.4	2.5	2.4	3.0
Butane	0.3	0.1	n.d.	0.2	0.2	0.4	0.3	0.7	0.8
Pentane	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.2	0.7	0.7	17	17
Toluene	10.4	15.2	24.0	31.1	28.9	35.3	12.6	33.3	41.5
Ethylbenzene	0.4	0.6	2.9	2.9	2.2	4.7	4.4	5.0	6.1
Styrene	20.3	12.9	7.2	7.1	3.3	1.8	1.7	0.9	0.4
Isobutylbenzene	4.8	5.6	6.9	7.7	6.8	10.8	n.d.	9.2	7.2
Butenylbenzene	12.7	11.3	7.4	6.1	1.3	1.2	1.1	0.8	0.6
Methylindane	18.6	7.0	3.8	2.5	3.7	2.0	1.9	1.4	1.8
Isoheptylbenz.	13.0	7.4	8.6	12.8	31.4	23.6	29.4	16.5	8.9

Supplementary Material 3.

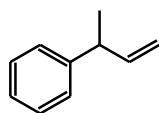


n-butylbenzene

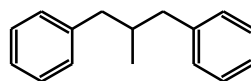
Structure and nomenclature of the species included in the kinetic model



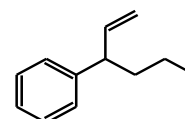
P1



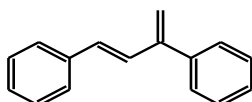
P2



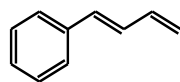
P3



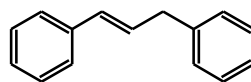
P4



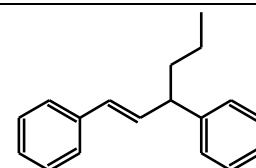
P5



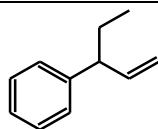
P6



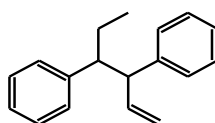
P7



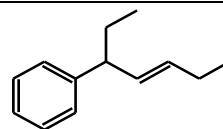
P8



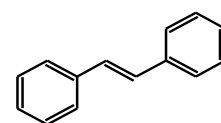
P9



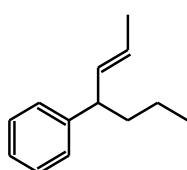
P10



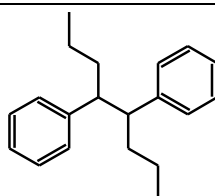
P11



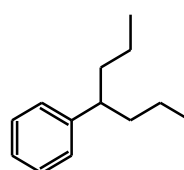
P12



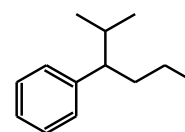
P13



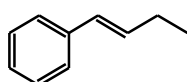
P14



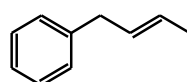
C13H20-1



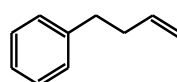
C13H20-2



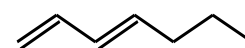
PHC4H7Z1



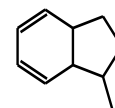
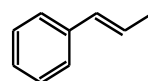
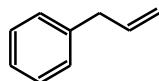
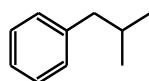
PHC4H7Z2

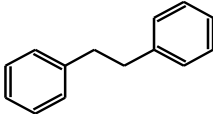
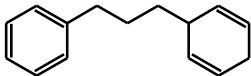
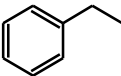
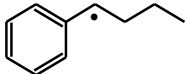
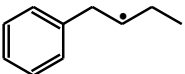
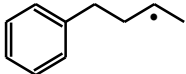
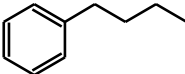
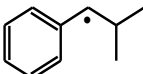
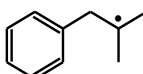
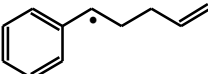
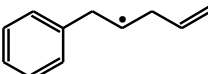
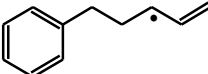
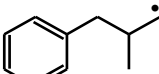
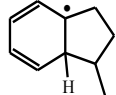
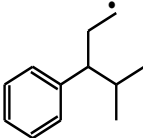
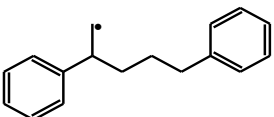
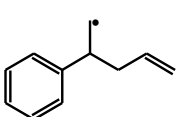
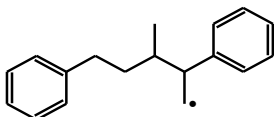
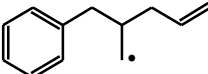
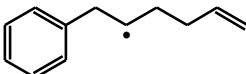
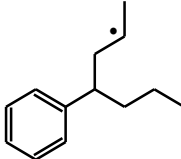
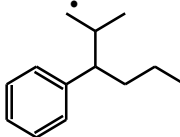


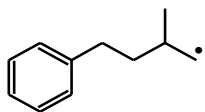
PHC4H7Z3



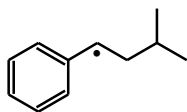
C7H12Z13



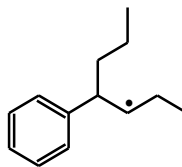
PHiC4H9	PHC3H5Z	PHCHCHCH3	CH3ind
			
toluène	bibenzyl	biArC3	PHC2H5
			
PHC4H8-1	PHC4H8-2	PHC4H8-3	PHC4H8-4
			
PHiC4H8-1	PHiC4H8-2	PHC5H8Z4-1	PHC5H8Z4-2
			
PHC5H8Z4-3	PHiC4H8-3	C10H13#5	benzyle
			
IM1	IM2	IM3	IM4
			
IM5	IM6	IM7	IM8



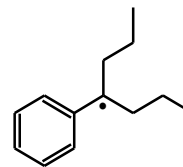
IM9



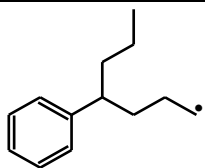
IM9-i5



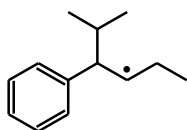
IM10



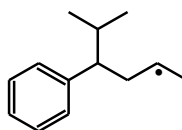
IM11



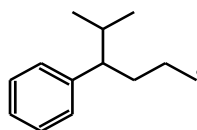
IM12



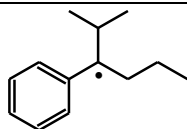
IM13



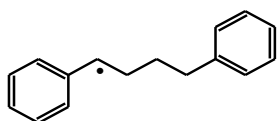
IM14



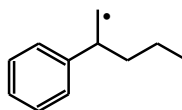
IM15



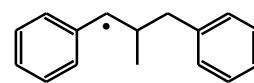
IM15-i5



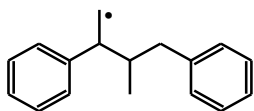
IM16



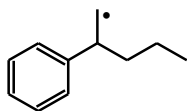
IM17



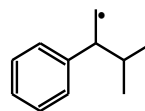
IM18



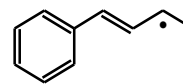
IM19



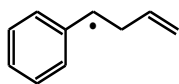
IM20



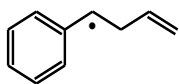
IM21



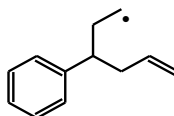
IM22



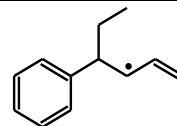
IM23



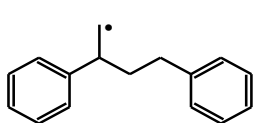
IM24



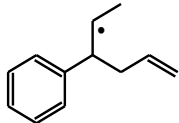
IM25



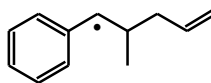
IM26



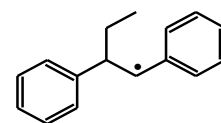
IM27



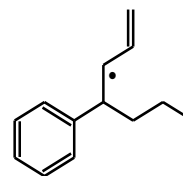
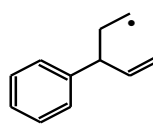
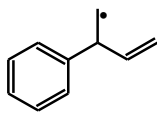
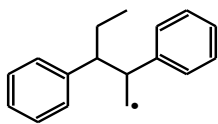
IM28



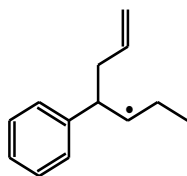
IM29



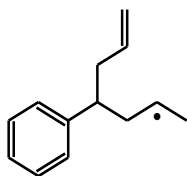
IM30



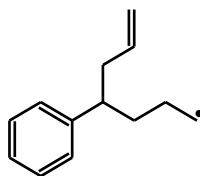
IM31



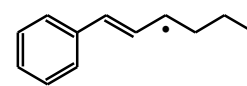
IM32



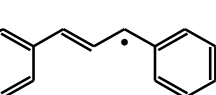
IM33



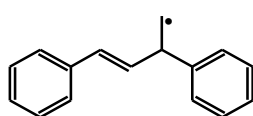
IM34



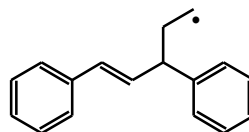
IM35



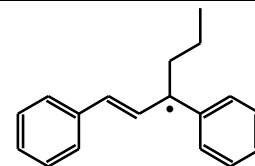
IM36



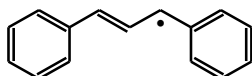
IM37



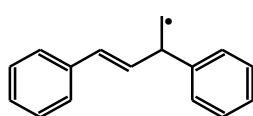
IM38



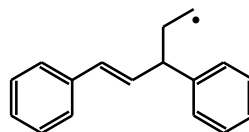
IM39



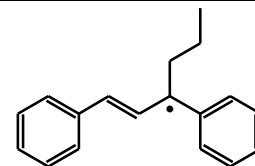
IM40



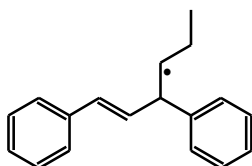
IM41



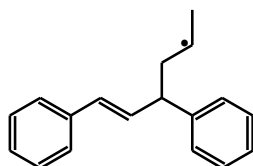
IM42



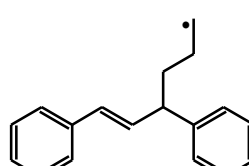
IM43



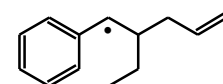
IM44



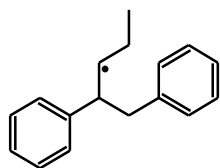
IM45



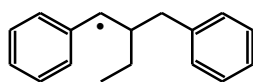
IM46



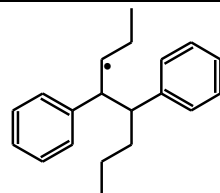
IM47



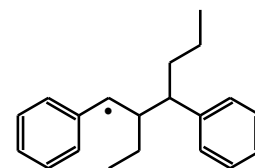
IM48



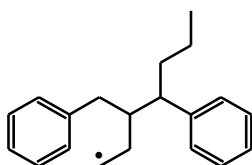
IM49



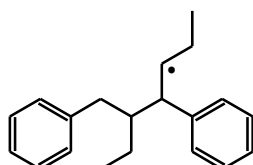
IM50



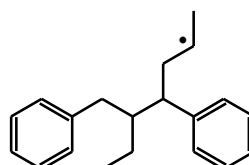
IM50-i5-1



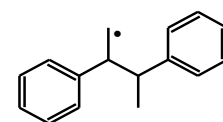
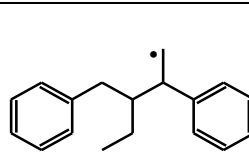
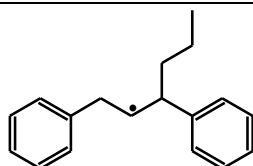
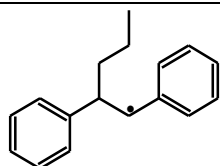
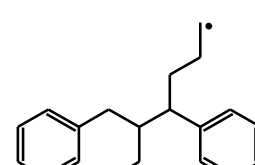
IM50-i5-2



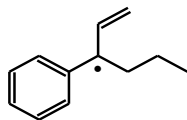
IM50-i6



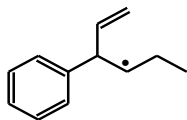
IM50-i7



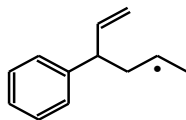
IM51



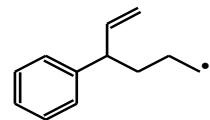
IM52



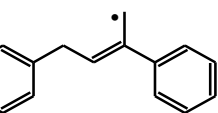
IM53



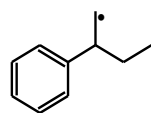
IM54



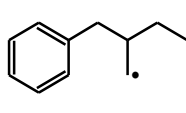
IM55



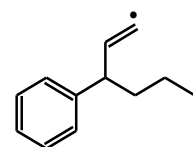
IM56



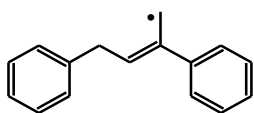
IM57



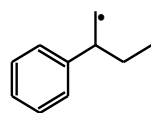
IM58



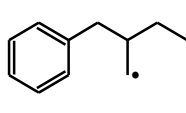
IM59



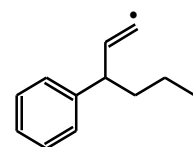
IM60



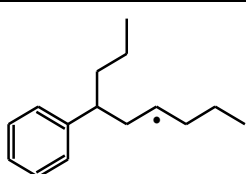
IM61



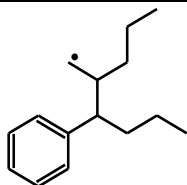
IM62



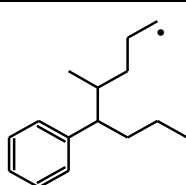
IM63



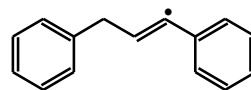
IM64



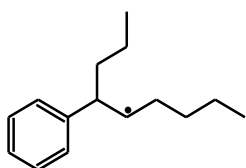
IM64-i6



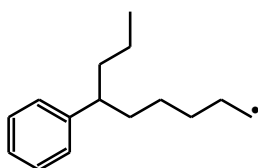
IM65



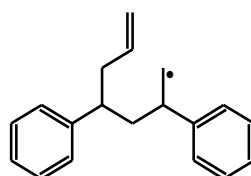
IM66



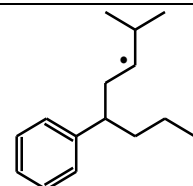
IM66-i6



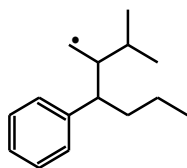
IM67



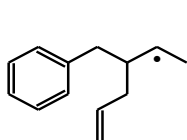
IM68



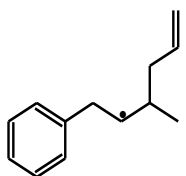
IM69



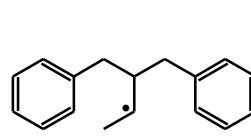
IM70



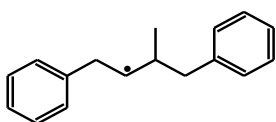
IM71



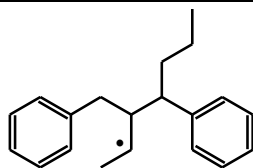
IM72



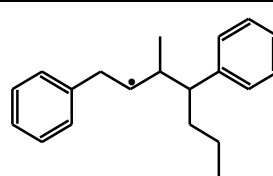
IM73



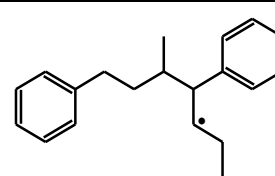
IM74

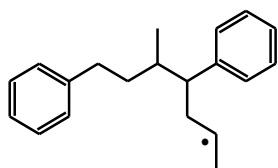


IM75

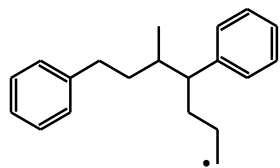


IM75-i5

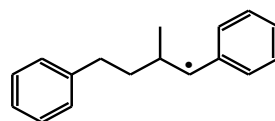




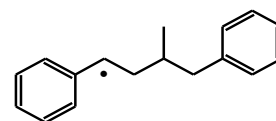
IM75-i6



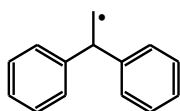
IM75-i7



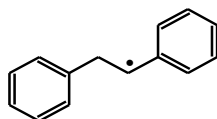
IM76



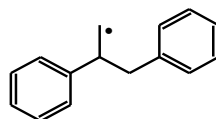
IM76-i5



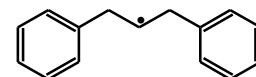
Im-biAr1



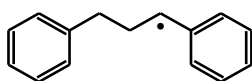
Im-biAr2



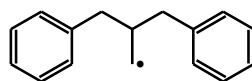
Im-biAr3



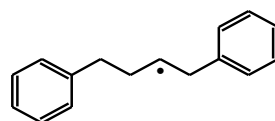
Im-biAr4



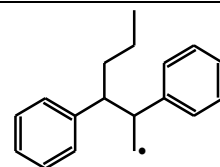
Im-biAr5



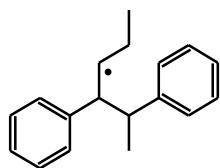
Im-biAr6



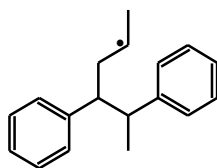
Im-biAr7



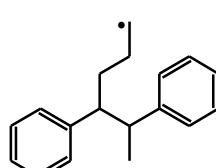
Im-biAr8



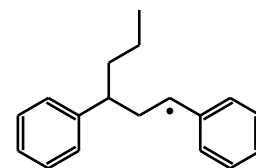
Im-biAr8-i5



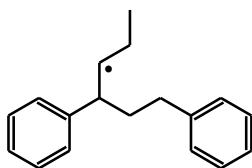
Im-biAr8-i6



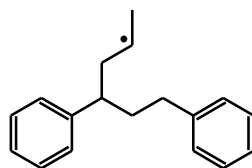
Im-biAr8-i7



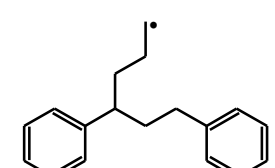
Im-biAr9



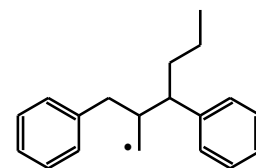
Im-biAr9-i5



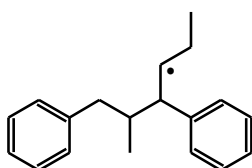
Im-biAr9-i6



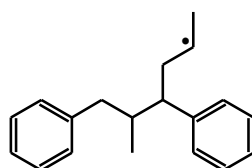
Im-biAr9-i7



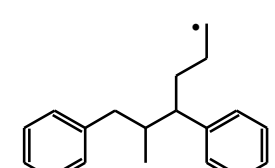
Im-biAr10



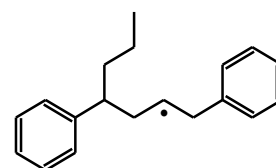
Im-biAr10-i5



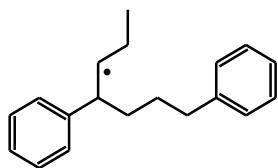
Im-biAr10-i6



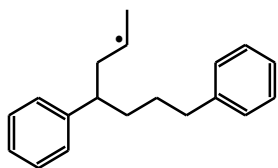
Im-biAr10-i7



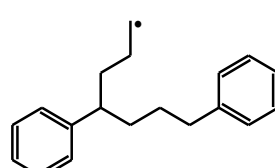
Im-biAr11



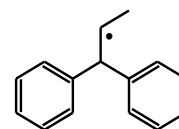
Im-biAr11-i5



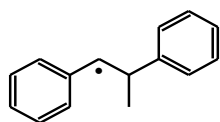
Im-biAr11-i6



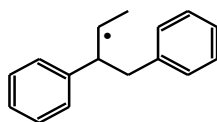
Im-biAr11-i7



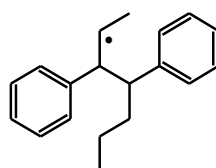
Im-biAr12



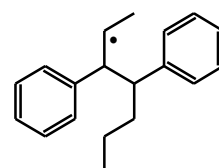
Im-biAr13



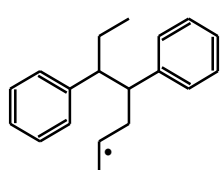
Im-biAr14



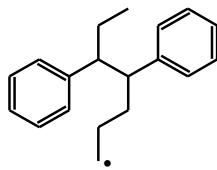
Im-biAr15



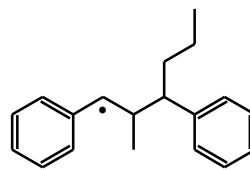
Im-biAr15-i5



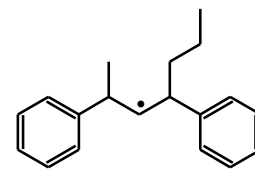
Im-biAr15-i6



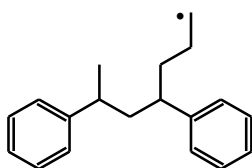
Im-biAr15-i7



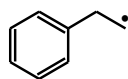
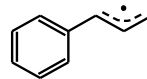
Im-biAr16



Im-biAr17



Im-biAr17-i6

PHCH₂CH₂PHC₃H₄Y

TRANSITION STATES GEOMETRIES

CARTESIAN COORDINATES (X, Y, Z)

Table 2. Kinetic parameters of the ipso-additions computed by theoretical calculations at the CBS-QB3 level of theory.

Ipso-addition	A ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	n	E ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)
ethylbenzene + $\bullet\text{CH}_3$ = toluene + n- $\bullet\text{C}_4\text{H}_9$	4.32×10^2	2.542	11322
ethylbenzene + $\bullet\text{C}_3\text{H}_5$ = allylbenzene + n- $\bullet\text{C}_4\text{H}_9$	1.06×10^5	2.192	25304

ethylbenzene + $\bullet\text{CH}_3 \leftrightarrow$ ethylbenzene $\text{CH}_3\bullet \rightarrow$ toluene + n- $\bullet\text{C}_4\text{H}_9$

TS1			TS2		
X	Y	Z	X	Y	Z
-1.741167	-0.359054	-0.784444	0.333468	-0.814970	2.203558
0.163391	1.148353	0.063923	1.469836	-0.392424	-1.079660
0.653128	-1.135657	-0.595149	-0.262816	-0.463940	1.132035
1.520349	1.392817	0.186739	-0.771870	1.150508	-0.610802
2.004605	-0.879968	-0.473757	-1.441747	-1.129200	0.850431
2.454692	0.380769	-0.058370	-1.947898	0.479552	-0.882415
-2.052081	-1.390186	-0.591530	-2.285636	-0.683008	-0.174830
-0.540573	1.952127	0.243847	1.779961	0.460624	-1.678625
0.314449	-2.108888	-0.937193	0.365753	-0.800567	1.950101
1.862041	2.386326	0.457640	-0.530121	2.061266	-1.149931
2.722798	-1.654999	-0.719915	-1.727252	-1.990583	1.445343
3.515832	0.580306	0.034324	-2.626042	0.867469	-1.635359
-0.330050	-0.162151	-0.224257	-3.210800	-1.205012	-0.388977
-1.664273	-0.270051	-1.875481	0.181806	0.634491	0.327009
-0.678618	-0.858610	1.820591	0.693803	-0.987646	-1.550464
-1.369092	-0.140561	2.249355	1.209725	1.590953	0.908980
-1.078757	-1.855151	1.663611	2.018059	1.058731	1.414403
-2.828182	0.602408	-0.299014	1.649104	2.227240	0.137224
-2.952566	0.566548	0.785380	2.561864	-1.157448	-0.392431
-2.612170	1.636370	-0.579811	3.264046	-0.501753	0.130134
-3.787971	0.339681	-0.751358			

2.158678 -1.875536 0.327557
3.151460 -1.735526 -1.118888

0.733758 2.244387 1.647578

TS1 TS2
ethylbenzene + •C₃H₅ ↔ ethylbenzeneC₃H₅• → allylbenzene + n-•C₄H₉

TS1							
	X	Y	Z				
6	2.123348	0.047771	-0.763862	1	-2.529852	-0.534394	-2.085309
6	0.493351	-0.953236	0.952371	1	-1.852108	-1.497301	2.047848
6	-0.252160	-0.562766	-1.335886	1	-3.356758	-1.463952	0.067050
6	-0.650266	-1.687839	1.186776	6	0.177198	0.227376	-0.116850
6	-1.385352	-1.300790	-1.088581	1	-1.388226	2.039217	0.688105
6	-1.615859	-1.854132	0.183574	6	1.680285	0.438558	-0.309505
1	2.099753	0.876675	-1.478727	1	1.833517	1.149275	-1.129617
1	1.234612	-0.855802	1.736730	1	2.118353	0.885435	0.587556
1	-0.069931	-0.165687	-2.330158	6	2.405058	-0.843555	-0.633312
1	-0.791420	-2.164542	2.151434	1	2.029462	-1.393880	-1.493806
1	-2.095758	-1.480183	-1.888720	6	3.438732	-1.327180	0.048681
1	-2.509484	-2.436552	0.373538	1	3.838758	-0.812792	0.917716
6	0.687459	-0.237203	-0.288064	1	3.924450	-2.253912	-0.235636
1	2.443941	-0.829658	-1.337631	6	-0.057489	3.247387	-0.590096
6	0.120001	1.676276	0.188899	1	1.011440	3.339047	-0.802535
1	0.903831	1.878294	0.911334	1	-0.574958	2.999166	-1.521434
1	0.296280	2.140976	-0.778171	1	-0.406552	4.246610	-0.291495
6	-1.233916	1.750123	0.686695				
1	-1.389774	1.461206	1.723335				
6	-2.303850	2.106841	-0.046773				
1	-2.204257	2.402538	-1.086424				
1	-3.302463	2.120131	0.373602				
6	3.181168	0.325724	0.308010				
1	2.929459	1.184015	0.935466				
1	3.329714	-0.536574	0.962466				
1	4.141948	0.540554	-0.167023				
TS2							
	X	Y	Z				
6	-0.341033	2.240117	0.485161				
6	-0.645259	0.079249	-1.280173				
6	-0.263971	-0.465371	1.058131				
6	-1.905154	-0.485600	-1.199498				
6	-1.523397	-1.026313	1.127374				
6	-2.370086	-1.019660	0.008816				
1	0.264367	2.311309	1.385753				
1	-0.285918	0.468043	-2.227729				
1	0.396200	-0.503656	1.918633				

Table 3. Kinetic parameters of sensitive H-transfers calculated by theoretical calculations at the CBS-QB3 level of theory ($C_6H_5\#$ stands for the aromatic cycle).

$RH + X\bullet \rightleftharpoons R\bullet + XH$	A ($cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$)	n	E ($cal.mol^{-1}$)
<u>$X\bullet$ = Phenyl radical</u>			
Allylic H	2.305×10^1	3.621	-860
Secondaryalkylic H	4.658×10^0	3.950	800
Primaryalkylic H	1.160×10^{-1}	4.187	4380
<u>$X\bullet$ = Benzyl radical</u>			
Allylic H	1.886×10^{-1}	3.931	9740
Secondaryalkylic H	7.357×10^{-1}	3.983	15060
Primaryalkylic H	3.504×10^{-1}	3.963	18550
<u>$X\bullet$ = $C_6H_5\#CHCH_3$</u>			
Allylic H	1.123×10^{-2}	4.226	10240
Secondaryalkylic H	9.112×10^{-2}	4.208	16310
Primaryalkylic H	1.639×10^{-1}	4.146	20070
<u>$X\bullet$ = $C_6H_5\#CH_2CH_2$</u>			
Allylic H	1.877×10^{-2}	4.299	4150
Secondaryalkylic H	6.176×10^{-3}	4.556	7540
Primaryalkylic H	1.291×10^{-3}	4.622	9880

Transition state geometries

$X\bullet$ = Phenyl radical

Allylic H

	X	Y	Z
6	2.380324	1.897746	0.387252
6	2.094427	0.562546	-0.292691
1	3.439633	2.162883	0.304203
1	2.260495	0.603763	-1.373060
1	2.129680	1.860059	1.451445
1	1.798528	2.704870	-0.065225

1	0.890429	0.391490	-0.205542
6	3.303945	-1.629814	-0.357449
1	3.748835	-2.476415	0.152886
1	3.335304	-1.640120	-1.442802
6	2.747837	-0.618649	0.315937
1	2.744554	-0.654427	1.405133
6	-0.644913	0.165952	-0.111709
6	-1.528316	1.217447	-0.266428
6	-2.897667	0.946148	-0.167266
6	-3.336473	-0.354322	0.079817
6	-2.417455	-1.392563	0.229290
6	-1.045705	-1.133493	0.132391
1	-1.182397	2.227694	-0.459588
1	-3.617014	1.750366	-0.283408
1	-4.398508	-0.559344	0.155337
1	-2.764118	-2.402983	0.420319
1	-0.321448	-1.933829	0.245444

Secondary alkylic H

6	-0.206407	-1.067278	1.767289
6	-0.792137	-1.697016	0.516773
1	-0.858073	-1.232976	2.634641
1	-0.822376	-2.788946	0.584822
1	-0.090752	0.014960	1.650221
1	0.774881	-1.485254	2.006516
1	0.039555	-1.512791	-0.414550
6	1.001333	-1.312384	-1.491138
6	1.564259	-2.430386	-2.082319
6	2.488026	-2.247971	-3.116037
6	2.824961	-0.960151	-3.531575
6	2.244074	0.150419	-2.920173
6	1.319393	-0.023914	-1.885692
1	1.299398	-3.431399	-1.756026
1	2.942303	-3.109685	-3.594393
1	3.541625	-0.821741	-4.333443
1	2.508767	1.151062	-3.246268
1	0.865705	0.838871	-1.408026
6	-2.116794	-1.121359	0.050573
1	-2.445480	-1.576415	-0.887376
1	-2.904570	-1.290914	0.795612
1	-2.046588	-0.040406	-0.107331

Primary alkylic H

6	-0.265561	-1.438236	1.718573
6	-0.855928	-1.849587	0.385564
1	-0.975688	-1.606188	2.537251

1	-1.068872	-2.916285	0.296059
1	-0.001119	-0.377273	1.729511
1	0.638423	-2.008429	1.949624
1	0.009290	-1.634634	-0.535336
6	0.978305	-1.390824	-1.544053
6	1.870537	-2.398496	-1.868691
6	2.820351	-2.156174	-2.865742
6	2.854785	-0.920563	-3.511271
6	1.944396	0.078147	-3.167184
6	0.991592	-0.156551	-2.171161
1	1.839105	-3.359386	-1.364613
1	3.530098	-2.931010	-3.136783
1	3.592233	-0.735758	-4.284413
1	1.974012	1.038135	-3.672277
1	0.279995	0.617474	-1.901148
1	-1.718650	-1.258957	0.072407

X• = Benzyl radical

Allylic H

6	-0.217790	-2.342593	1.728876
6	-0.969840	-1.776140	0.538738
1	-0.907236	-2.656779	2.521303
1	-1.568017	-2.517689	0.003532
1	0.460707	-1.598836	2.156668
1	0.377019	-3.215005	1.445073
6	0.985887	-1.382975	-1.321164
1	1.362607	-2.397791	-1.433174
6	1.934403	-0.396034	-0.817632
6	1.698066	0.984848	-0.974619
6	3.089859	-0.786778	-0.110953
6	2.578618	1.926328	-0.456476
1	0.813960	1.310550	-1.512682
6	3.969350	0.156535	0.404906
1	3.295090	-1.844259	0.021750
6	3.719718	1.519378	0.236165
1	2.377959	2.983179	-0.595388
1	4.855813	-0.169691	0.938058
1	4.407426	2.254944	0.637403
1	-0.008092	-1.552861	-0.360733
1	0.358594	-1.065231	-2.151751
6	-2.766713	-0.113918	0.064673
1	-3.202395	0.866535	0.216362
1	-3.275203	-0.774759	-0.630863
6	-1.655133	-0.497912	0.713502
1	-1.187244	0.204676	1.402084

Secondary alkyl H

6	-0.378517	-2.249555	1.560616
6	-1.023232	-1.597083	0.361087
1	-1.118900	-2.457857	2.346194
1	-1.660486	-2.272522	-0.214336
1	0.385721	-1.601938	2.001959
1	0.093516	-3.201010	1.299905
6	1.005457	-1.207921	-1.418166
1	1.348589	-2.227792	-1.590458
6	2.013153	-0.303971	-0.844825
6	1.913167	1.091069	-1.001728
6	3.084916	-0.800160	-0.079400
6	2.841676	1.948458	-0.422713
1	1.098754	1.499349	-1.591775
6	4.013222	0.057557	0.499455
1	3.187896	-1.872572	0.052668
6	3.897104	1.437693	0.333029
1	2.745269	3.019596	-0.564141
1	4.833610	-0.351032	1.079671
1	4.622239	2.106276	0.782724
1	0.027285	-1.390985	-0.550881
1	0.471083	-0.811461	-2.281200
6	-1.629252	-0.230789	0.576093
1	-2.010524	0.195039	-0.356298
1	-2.471035	-0.275422	1.281855
1	-0.896422	0.467525	0.992711

Primary alkyl H

6	-1.055000	-1.748625	0.114636
1	-1.650796	-2.432906	-0.488691
6	0.992174	-1.131424	-1.577262
1	1.342915	-2.117451	-1.881899
6	1.993626	-0.311041	-0.874110
6	1.912893	1.092893	-0.872403
6	3.033149	-0.908295	-0.139133
6	2.832481	1.864994	-0.170965
1	1.122242	1.578159	-1.435973
6	3.952195	-0.136646	0.562837
1	3.118976	-1.990309	-0.127346
6	3.857343	1.254910	0.551859
1	2.752650	2.946545	-0.190927
1	4.748319	-0.621113	1.117846
1	4.575633	1.856488	1.097086
1	0.024428	-1.425240	-0.763388
1	0.475336	-0.622533	-2.390818
6	-1.718807	-0.448820	0.489956
1	-2.145092	0.052835	-0.383843

1	-2.540279	-0.607471	1.201801
1	-1.012343	0.239397	0.962443
1	-0.522560	-2.257951	0.917176

$\underline{X\bullet} = \text{C}_6\text{H}_5\#\text{CHCH}_3$

Allylic H

6	2.023281	-1.700171	-1.048317
6	2.397471	-0.631597	-0.038707
1	2.866376	-1.932633	-1.710092
1	3.139757	-0.957031	0.694080
1	1.190122	-1.374299	-1.677587
1	1.727666	-2.630512	-0.556368
6	0.242849	-0.494694	1.631900
6	-0.936165	-0.209738	0.802839
6	-1.183278	1.110592	0.373344
6	-1.823646	-1.212476	0.366745
6	-2.260967	1.412566	-0.448550
1	-0.514604	1.901542	0.697359
6	-2.904849	-0.906981	-0.453441
1	-1.672342	-2.239033	0.678866
6	-3.130622	0.404681	-0.868280
1	-2.429008	2.438003	-0.759670
1	-3.577497	-1.697527	-0.768498
1	-3.974595	0.639875	-1.506583
1	1.305442	-0.548251	0.759521
1	0.582562	0.380819	2.187954
6	3.439568	1.632691	0.026260
1	3.530783	2.634967	-0.375176
1	4.044198	1.395533	0.896416
6	2.624378	0.721701	-0.532942
1	2.043529	1.013959	-1.407144
6	0.324176	-1.776860	2.432635
1	0.229875	-2.666482	1.803891
1	1.282145	-1.844787	2.954194
1	-0.468171	-1.827956	3.189626

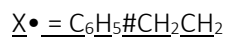
Secondary alkyl H

6	2.479395	-1.134979	-1.019680
6	2.763244	-0.077385	0.019067
1	3.312898	-1.227548	-1.731447
1	3.519926	-0.370624	0.750103
1	1.584785	-0.891190	-1.601319
1	2.328901	-2.119335	-0.568170
6	0.561431	-0.009936	1.641788
6	-0.649693	-0.082028	0.793784

6	-1.188126	1.095281	0.240034
6	-1.279494	-1.297532	0.471696
6	-2.298729	1.061234	-0.594074
1	-0.725974	2.048087	0.479407
6	-2.392978	-1.331540	-0.362846
1	-0.899054	-2.225646	0.881536
6	-2.909466	-0.154942	-0.902174
1	-2.694258	1.985642	-1.001143
1	-2.861777	-2.282856	-0.590868
1	-3.777930	-0.183611	-1.550292
1	1.597336	-0.045846	0.846213
1	0.683462	0.985170	2.075952
6	2.919470	1.338659	-0.479486
1	3.042795	2.048179	0.343740
1	3.800821	1.438858	-1.129412
1	2.050612	1.650180	-1.068606
6	0.818910	-1.110041	2.657651
1	0.931209	-2.090176	2.185868
1	1.739050	-0.910563	3.212797
1	0.001411	-1.186998	3.383721

Primary alkyl H

6	2.977762	-0.388640	-0.589449
1	3.793427	-0.987873	-0.186665
6	0.953558	-0.974000	1.157319
6	-0.318553	-0.491544	0.565778
6	-0.748308	0.825959	0.807115
6	-1.107204	-1.288256	-0.281794
6	-1.910479	1.325209	0.231018
1	-0.159434	1.459758	1.463030
6	-2.271741	-0.789178	-0.858412
1	-0.811648	-2.309805	-0.490268
6	-2.680576	0.519019	-0.607301
1	-2.220290	2.343469	0.440093
1	-2.864422	-1.426600	-1.505810
1	-3.588909	0.905053	-1.055733
1	1.890157	-0.684152	0.327390
1	1.241726	-0.369266	2.020568
6	3.174158	1.104561	-0.558427
1	3.469108	1.451974	0.436355
1	3.961951	1.422875	-1.255099
1	2.260952	1.634656	-0.843458
1	2.575371	-0.797353	-1.515439
6	1.120616	-2.461107	1.425443
1	1.065583	-3.053909	0.508273
1	2.093621	-2.660264	1.881609
1	0.348350	-2.835364	2.106727



Allylic H

6	-0.350293	-2.456134	1.674907
6	-0.962282	-1.742915	0.477504
1	-1.118689	-2.752113	2.397678
1	-1.628791	-2.388291	-0.101278
1	0.360914	-1.809987	2.198905
1	0.182277	-3.360284	1.367861
6	1.106152	-1.437149	-1.299453
1	1.713809	-2.321991	-1.114537
1	0.000792	-1.579263	-0.343338
1	0.575270	-1.482910	-2.249465
6	-2.630011	0.087865	0.120788
1	-2.987478	1.088235	0.335418
1	-3.192130	-0.487513	-0.608639
6	-1.550199	-0.417886	0.730925
1	-1.028350	0.202795	1.459418
6	1.762223	-0.109052	-0.984141
1	1.010398	0.686549	-1.008404
1	2.171525	-0.129026	0.031181
6	2.874784	0.222608	-1.964727
6	2.602676	0.921919	-3.145632
6	4.189416	-0.192811	-1.726482
6	3.613839	1.198867	-4.062378
1	1.589464	1.257360	-3.344456
6	5.203643	0.082456	-2.640426
1	4.421014	-0.731895	-0.812926
6	4.919027	0.779027	-3.813239
1	3.383621	1.747601	-4.969157
1	6.217609	-0.242887	-2.434479
1	5.707929	0.996435	-4.524424

Secondary alkyllic H

6	-0.322454	-2.135368	1.586533
6	-1.002901	-1.591460	0.347151
1	-1.054140	-2.387115	2.366157
1	-1.603796	-2.347455	-0.165824
1	0.365732	-1.400677	2.017582
1	0.247246	-3.043395	1.369423
6	0.953619	-1.145175	-1.487294
1	1.396572	-2.132328	-1.625142

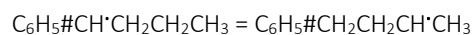
1	-0.041950	-1.370391	-0.550576
1	0.399001	-0.832102	-2.372770
6	-1.744467	-0.281939	0.520781
1	-2.150373	0.081628	-0.427516
1	-2.587020	-0.389186	1.217313
1	-1.089195	0.495651	0.927165
6	1.911724	-0.097384	-0.943454
1	1.364609	0.825761	-0.725578
1	2.338112	-0.443096	0.004005
6	3.038934	0.209860	-1.913176
6	2.899874	1.210386	-2.881399
6	4.230222	-0.523523	-1.884361
6	3.919208	1.471144	-3.793968
1	1.985113	1.794225	-2.916437
6	5.252288	-0.266328	-2.794883
1	4.359482	-1.300410	-1.136951
6	5.100146	0.732544	-3.754472
1	3.793399	2.254973	-4.533056
1	6.170108	-0.842712	-2.751817
1	5.895941	0.936252	-4.462042

Primary alkyl H

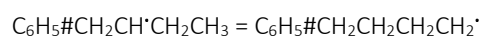
6	-0.920202	-1.009515	0.637155
1	-0.416155	-1.799655	1.195318
6	0.797524	-0.493137	-1.393693
1	0.753242	-1.394659	-2.006349
1	-0.061006	-0.748857	-0.374416
1	0.348700	0.357363	-1.908768
6	-2.247544	-1.406653	0.031368
1	-2.151936	-2.298033	-0.595687
1	-2.992593	-1.634076	0.804285
1	-2.661378	-0.606056	-0.588882
1	-0.934252	-0.075502	1.200408
6	2.164950	-0.211466	-0.790801
1	2.094825	0.638226	-0.103662
1	2.487117	-1.072188	-0.195397
6	3.211673	0.084916	-1.848989
6	3.432275	1.392834	-2.294623
6	3.957010	-0.947504	-2.429282
6	4.367448	1.662123	-3.290913
1	2.868876	2.208664	-1.852027
6	4.893071	-0.683039	-3.425893
1	3.805313	-1.968444	-2.092219
6	5.101119	0.624077	-3.861703
1	4.526943	2.683772	-3.618404
1	5.463949	-1.497273	-3.858972
1	5.831260	0.832364	-4.635623

Table 4. Kinetic parameters for unimolecular isomerizations of phenylbutyl radicals calculated by theoretical calculations at the CBS-QB3 level of theory.

Reaction	A (s ⁻¹)	n	E (cal.mol ⁻¹)
C ₆ H ₅ #CH [•] CH ₂ CH ₂ CH ₃ = C ₆ H ₅ #CH ₂ CH ₂ CH [•] CH ₃	9.108×10 ²	2.834	40730
C ₆ H ₅ #CH ₂ CH [•] CH ₂ CH ₃ = C ₆ H ₅ #CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ [•]	1.182×10 ¹	3.526	33950
C ₆ H ₅ #CH [•] CH ₂ CH ₂ CH ₃ = C ₆ H ₅ #CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ [•]	3.190×10 ⁴	2.169	27750

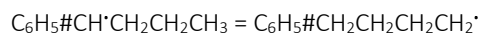


6	2.031820	0.326212	-1.142455
6	-0.439821	-0.267768	-0.358574
6	2.958168	-0.346953	-0.124784
6	-1.468461	-1.232652	-0.320762
6	-0.729369	1.008376	0.160024
6	3.395225	0.402225	1.103881
6	-2.718740	-0.936260	0.202519
6	-1.983855	1.303094	0.684608
6	-2.987017	0.336254	0.711159
1	2.392306	0.320454	-2.172864
1	1.801815	1.358938	-0.875573
1	1.734992	-1.124201	0.077859
1	3.673028	-1.054639	-0.542309
1	-1.272385	-2.225065	-0.714374
1	0.029167	1.781825	0.149265
1	2.547775	0.891766	1.594548
1	3.869633	-0.259728	1.832339
1	4.119766	1.191061	0.852733
1	-3.491113	-1.697828	0.211571
1	-2.179598	2.296999	1.072666
1	-3.963686	0.569469	1.119255
6	0.878082	-0.648463	-0.880671
1	0.861782	-1.491681	-1.569610



6	-0.754603	-0.760278	0.852977
6	0.631066	-0.310824	0.442299

6	-3.320560	-0.433720	0.374651
6	1.453969	-1.135918	-0.329559
6	1.108853	0.953379	0.804005
6	-3.548235	1.063846	0.593165
6	2.719365	-0.712021	-0.731683
6	2.372820	1.380904	0.406301
6	3.182971	0.548808	-0.364659
1	-0.953242	-0.455499	1.888227
1	-0.793087	-1.859426	0.853035
1	-3.948417	-0.877232	-0.399904
1	-3.428890	-1.029711	1.283893
1	1.101699	-2.122339	-0.615192
1	0.484162	1.607002	1.404576
1	-2.185323	1.110378	0.216316
1	-4.130586	1.602973	-0.149478
1	-3.658808	1.420491	1.614136
1	3.343721	-1.368573	-1.327821
1	2.727062	2.362928	0.700285
1	4.168164	0.879687	-0.673616
6	-1.856471	-0.227454	-0.040832
1	-1.661358	-0.281978	-1.111670



6	2.079447	-0.067418	1.071114
6	-0.366116	0.368849	0.233763
6	2.837819	-0.731085	-0.111096
6	-1.406875	1.299411	0.050512
6	-0.695749	-0.996840	0.163297
6	2.836161	0.291103	-1.232621
6	-2.711391	0.887658	-0.189382
6	-2.003072	-1.409280	-0.074956
6	-3.018657	-0.471929	-0.254106
1	2.774963	0.547301	1.650231
1	1.657716	-0.802009	1.762411
1	3.846761	-1.043056	0.178967
1	2.310030	-1.632320	-0.435955
1	-1.179503	2.359593	0.102508
1	0.074996	-1.745427	0.303599
1	3.565975	1.096472	-1.163804
1	2.652307	-0.042967	-2.250019
1	1.630263	0.914482	-0.706380
1	-3.493320	1.627634	-0.321638
1	-2.230280	-2.468998	-0.119344
1	-4.036624	-0.795460	-0.438836
6	1.013557	0.847662	0.448305
1	1.035975	1.875971	0.809276

Reaction	A (s ⁻¹)	n	E (cal.mol ⁻¹)
C ₆ H ₅ #CH·CH ₂ CH ₂ CH ₃ = styrene + C ₂ H ₅ ·	1.226×10 ¹⁴	0.257	36370
C ₆ H ₅ #CH ₂ CH·CH ₂ CH ₃ = 1-butene + phenyl	1.283×10 ¹²	0.722	39410
C ₆ H ₅ #CH ₂ CH·CH ₂ CH ₃ = allylbenzene + CH ₃ ·	2.451×10 ¹¹	0.811	29740
C ₆ H ₅ #CH ₂ CH ₂ CH·CH ₃ = propene + benzyl	1.250×10 ¹⁰	0.992	21480
C ₆ H ₅ #CHCH ₂ CH ₂ CH ₂ · = C ₂ H ₄ + C ₆ H ₅ #CH ₂ CH ₂ ·	2.627×10 ¹²	0.375	28860



6	1.781073	-0.055304	1.268716
6	-0.606315	-0.362969	0.514026
6	3.176802	-0.553626	-0.652471
6	-1.726638	-1.213243	0.565926
6	-0.733992	0.840173	-0.207767
6	4.379894	0.316271	-0.488671
6	-2.919516	-0.878512	-0.064476
6	-1.925193	1.173228	-0.838362
6	-3.026528	0.317937	-0.770938
1	1.844126	0.979245	0.955189
1	2.590835	-0.409088	1.893418
1	3.271720	-1.615695	-0.457618
1	2.431007	-0.284602	-1.391582
1	-1.651516	-2.147613	1.112991
1	0.108241	1.518605	-0.277390
1	4.920777	0.095599	0.436888
1	5.097260	0.173889	-1.312309
1	4.119096	1.379094	-0.483425
1	-3.766948	-1.552734	-0.005819
1	-1.997883	2.105292	-1.388325
1	-3.954677	0.581743	-1.264908
6	0.620983	-0.758278	1.196336
1	0.595361	-1.744241	1.654140

$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 = 1\text{-butene} + \text{phenyl}$

6	-1.552580	-1.117716	1.656822
6	0.425654	-0.167673	0.609121
6	-3.526279	-0.285205	0.311936
6	0.686301	-0.465544	-0.711130
6	1.255630	0.590817	1.407334
6	-3.452606	0.073163	-1.182618
6	1.868671	0.035135	-1.270140
6	2.434656	1.085703	0.835259
6	2.736277	0.806997	-0.497515
1	-1.550334	-0.226267	2.274740
1	-0.906870	-1.927928	1.971423
1	-4.531149	-0.672425	0.528938
1	-3.403250	0.618365	0.917482
1	0.003813	-1.066300	-1.303110
1	1.017041	0.803171	2.444824
1	-3.592734	-0.813997	-1.807688
1	-4.229789	0.794323	-1.449890
1	-2.482556	0.509908	-1.431676
1	2.108145	-0.178827	-2.306974
1	3.112689	1.686868	1.432754
1	3.650007	1.192939	-0.935324
6	-2.509648	-1.308411	0.725522
1	-2.539830	-2.257056	0.191052

$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\text{CH}_3 = \text{allylbenzene} + \text{CH}_3\cdot$

6	-0.818050	-1.016985	0.988217
6	0.461352	-0.381178	0.469932
6	-3.126112	-0.691319	-0.018397
6	1.507297	-1.172081	-0.015393
6	0.611047	1.009026	0.440341
6	-3.222093	1.444516	-0.943862
6	2.668971	-0.592318	-0.521255
6	1.771764	1.593216	-0.060533
6	2.804947	0.793654	-0.545635
1	-1.228361	-0.417634	1.806820
1	-0.569974	-1.998930	1.412199
1	-3.866958	-0.987111	-0.750608
1	-3.508913	-0.278874	0.908948
1	1.413444	-2.253509	0.008082
1	-0.187408	1.638952	0.818698
1	-2.812270	1.252999	-1.927047
1	-4.291666	1.607170	-0.878416
1	-2.598602	2.005017	-0.259437

1	3.469904	-1.223661	-0.890284
1	1.870570	2.673214	-0.069767
1	3.709599	1.246961	-0.934900
6	-1.866264	-1.192565	-0.079952
1	-1.548321	-1.718191	-0.977437

$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}\cdot\text{CH}_3 = \text{propene} + \text{benzyl}$

6	2.008424	-0.476837	-1.032000
6	0.898398	-0.124878	0.808295
6	-0.489728	-0.025633	0.432047
6	-1.061744	1.211986	0.060506
6	-1.315293	-1.170768	0.369428
6	4.279238	0.595224	-0.669118
6	-2.387491	1.298777	-0.340868
6	-2.640407	-1.079423	-0.032808
6	-3.186888	0.154809	-0.391112
1	1.439815	-1.373495	-1.249091
1	1.618104	0.432949	-1.477156
1	1.219960	-1.016990	1.332293
1	1.410785	0.783697	1.102096
1	-0.450231	2.107889	0.101142
1	-0.901578	-2.134036	0.650623
1	3.799360	1.517695	-1.006316
1	4.627873	0.754530	0.360565
1	5.179280	0.440594	-1.275830
1	-2.804574	2.262280	-0.613455
1	-3.255116	-1.972565	-0.065093
1	-4.222471	0.224460	-0.703388
6	3.350960	-0.574205	-0.763785
1	3.762582	-1.546160	-0.501005

$\text{C}_6\text{H}_5\#\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_6\text{H}_5\#\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$

6	1.614643	-0.614443	-0.607981
6	0.876446	0.030161	0.532032
6	-0.621863	0.078027	0.271546
6	3.864873	-0.533003	-0.089725
6	-1.195813	1.158418	-0.407592
6	-1.454540	-0.971518	0.674737
6	-2.562116	1.190796	-0.675058
6	-2.821519	-0.942860	0.409574
6	-3.380524	0.139005	-0.267674
1	1.534453	-1.692843	-0.715200
1	1.652473	-0.068474	-1.545406
1	1.063110	-0.521264	1.459430
1	1.251648	1.047269	0.683265

1	3.681514	-1.247388	0.705002
1	4.066071	-0.956111	-1.067047
1	-0.566027	1.984222	-0.723911
1	-1.027686	-1.816037	1.207060
1	-2.989081	2.039995	-1.197526
1	-3.451223	-1.763348	0.736171
1	-4.444826	0.164143	-0.472715
6	4.241720	0.737414	0.202540
1	4.177789	1.131367	1.210553
1	4.561495	1.426474	-0.571268

Table 6. Kinetic parameters for ring-closure reactions.

Reaction	A (s ⁻¹)	n	E (cal.mol ⁻¹)
<u>Tetraline-type</u>			
Ring-closure	8.296×10 ⁵	1.110	9870
β-scission	9.837×10 ¹⁰	0.833	28830

Tetraline-type

Ring-closure

6	0.918430	-0.845704	2.122282
6	0.762057	0.167548	0.963284
6	-0.623041	0.149736	0.361552
6	-0.360918	-0.947988	2.975811
6	-1.339827	1.308971	0.114971
6	-1.266136	-1.114327	0.173196

6	-2.644519	1.265805	-0.398366
6	-2.551228	-1.144855	-0.438430
6	-3.239298	0.031273	-0.681633
1	1.160748	-1.838798	1.727681
1	1.768043	-0.550412	2.744953
1	0.976526	1.177114	1.327858
1	1.515598	-0.047707	0.193893
1	-0.126236	-1.479353	3.909114
1	-0.677571	0.058887	3.268385
1	-0.877640	2.270650	0.317952
1	-3.180924	2.187558	-0.591785
1	-2.998801	-2.101395	-0.685329
1	-4.234092	-0.002722	-1.113082
6	-1.484756	-1.654068	2.257514
1	-2.497176	-1.316680	2.452615
1	-1.392935	-2.734165	2.164906
1	-0.639046	-1.993371	0.066626

β -scission

6	0.167738	0.696795	0.008459
6	0.096221	-0.721161	0.075290
6	-1.242972	-1.416567	0.199607
6	1.279664	-1.457072	0.113984
6	1.441162	1.301536	-0.119686
6	-1.076010	1.520204	-0.307441
6	-2.401681	-0.619604	-0.412352
6	2.525335	-0.837975	0.050695
6	2.603148	0.551594	-0.074144
6	-2.382714	0.828184	0.089580
1	-1.449287	-1.573715	1.267762
1	-1.180785	-2.413130	-0.248043
1	1.222947	-2.538803	0.190163
1	1.494820	2.380142	-0.228626
1	-3.352899	-1.100829	-0.165659
1	-2.317839	-0.627486	-1.506018
1	3.429827	-1.434987	0.080703
1	3.568620	1.039746	-0.146571
1	-3.233673	1.387133	-0.311197
1	-2.480883	0.834530	1.181383
1	-0.017702	0.940962	1.855501
1	-1.083419	1.701151	-1.390633
1	-0.998465	2.501496	0.168437

Table 7. Kinetic parameters for retroene reaction of *n*-butylbenzene computed at the CBS-QB3 level of theory (mol, cm³, s, cal).

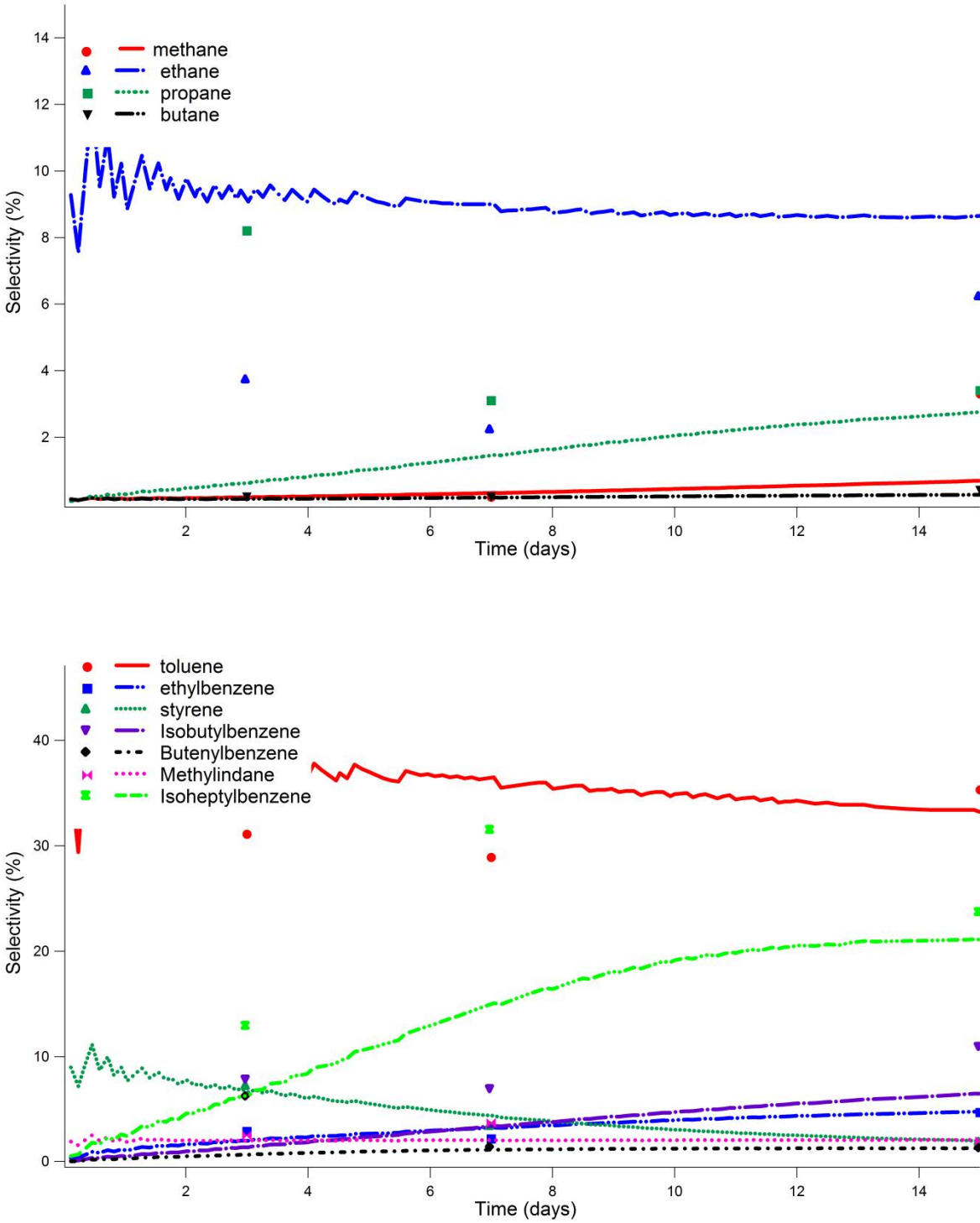
Reaction	A (s ⁻¹)	n	E (cal.mol ⁻¹)
TS _{H1}	1.052×10 ⁶	1.824	68160
TS _{H2}	1.583×10 ⁶	1.819	68060
global	2.617×10⁶	1.822	68100

TS _{H1}				
6	0	1.853110	3.067642	4.811037
6	0	2.059655	4.183765	2.860598
6	0	3.398690	3.954023	2.589396
6	0	2.712970	1.973494	4.840124
6	0	3.823027	2.567480	2.372066
6	0	4.417790	4.929612	2.824251
6	0	3.946035	1.952799	5.721450
6	0	5.242461	2.323953	2.128135
6	0	5.743307	4.624325	2.693210
6	0	6.161009	3.305364	2.323913
1	0	2.094708	3.951295	5.390543
1	0	0.799655	2.922479	4.608950
1	0	1.307020	3.546749	2.413513
1	0	1.723067	5.178243	3.133554
1	0	2.283771	1.000427	4.605709
1	0	3.477798	2.110636	3.497648
1	0	3.144215	1.960895	1.769038
1	0	4.113984	5.942308	3.071280
1	0	3.703994	1.589637	6.727155
1	0	4.729610	1.303045	5.320094
1	0	4.367738	2.955969	5.824896
1	0	5.553242	1.333190	1.813666
1	0	6.493251	5.393655	2.841352
1	0	7.216795	3.105893	2.176142

TS _{H2}				
6	0	2.353407	0.574149	-0.266649
6	0	0.709905	1.951652	0.384032
6	0	-0.374511	1.095157	0.279141
6	0	2.142342	-0.701167	0.247008
6	0	-0.403642	-0.079978	1.155079
6	0	-1.267421	1.107306	-0.838284
6	0	-1.531099	-0.999434	1.018439
6	0	-2.225730	0.146772	-0.997031
6	0	-2.373690	-0.911214	-0.042087
1	0	2.182827	0.764258	-1.318590
1	0	3.070611	1.232914	0.210258
1	0	1.184464	2.097981	1.346479
1	0	0.824464	2.770444	-0.318402

1	0	0.656211	-0.617359	0.741384
1	0	-0.080191	0.095767	2.183650
1	0	-1.192733	1.924896	-1.548780
1	0	-1.659230	-1.779379	1.761597
1	0	-2.909560	0.198559	-1.837271
1	0	-3.182895	-1.623362	-0.161768
6	0	2.836342	-1.177858	1.504829
1	0	3.827508	-1.589790	1.282500
1	0	2.977913	-0.355057	2.212356
1	0	2.268391	-1.961845	2.014899
1	0	1.844174	-1.478430	-0.454393

Supplementary Material 5. Experimental and simulation selectivity of the main products at 603K and 70 MPa.



Influence cinétique de H₂S sur la pyrolyse des hydrocarbures aromatiques aux pressions de réservoirs géologiques (700 bar) : étude expérimentale du système n-butylbenzène – H₂S comparée au n-butylbenzène pur

Mots-clés : pétrole, soufre, chimie, cinétique, géosciences, modélisation

La connaissance de la composition en hydrocarbures des gisements pétroliers est un enjeu majeur afin de déterminer la faisabilité et l'intérêt de l'exploitation de leurs réservoirs. La présence des gaz acides et des composés corrosifs peut marquer la différence entre un projet d'exploitation qui sera développé et un autre qui sera considéré comme non viable. Dans ce contexte la présence de H₂S joue un rôle majeur, du fait de sa toxicité et des investissements nécessaires pour séparer le H₂S, ainsi que pour réduire la concentration des composés soufrés aux valeurs requises par la législation. Bien qu'il soit accepté que les concentrations élevées en H₂S dans les réservoirs carbonatés de pétrole sont issues des réactions entre les hydrocarbures et les ions sulfates (SO₄²⁻) en phase aqueuse, l'influence de H₂S sur le craquage des hydrocarbures et la formation des composés soufrés est peu connue. Dans le cadre de cette thèse, l'influence de H₂S sur le craquage des hydrocarbures aromatiques dans les conditions des réservoirs pétroliers a été mise en évidence par l'étude de la maturation artificielle par pyrolyse confinée d'un composé modèle, le n-butylbenzène, en présence et en absence de H₂S. Ainsi, le n-butylbenzène pur, et le mélange n-butylbenzène – H₂S ont été pyrolysés dans les capsules en or à des températures entre 310 °C et 350 °C à pression constante de 700 bar pour des durées comprises entre 3 et 15 jours. Les résultats de la pyrolyse du n-butylbenzène pur ont permis la construction et la validation d'un modèle cinétique détaillé dont l'extrapolation aux températures et pressions géologiques (200 °C, 700 bar) montre que le temps de demi-vie moyen du n-butylbenzène est similaire à celle des alcanes. Certaines voies de formation des produits soufrés majeurs par les interactions entre le n-butylbenzène et le H₂S, des thiols et des phénylthiophènes, ont été proposées faisant ressortir l'importance de la réactivité de la chaîne aliphatique sur le craquage des composés alkyl-aromatiques dans les conditions expérimentales. La comparaison entre les deux systèmes expérimentaux en présence et en absence de H₂S a montré aussi l'effet accélérateur de H₂S sur le craquage de n-butylbenzène, et par extrapolation, sur le craquage des composés alkyl-aromatiques à chaîne aliphatique longue dans les conditions de pyrolyse.

Kinetic influence of H₂S on aromatic hydrocarbons pyrolysis at reservoir geologic pressures (700 bar): experimental study of n-butylbenzene - H₂S compared to pure n-butylbenzene

Keywords: oil, sulfur, chemistry, kinetics, geosciences, modeling

Understanding of hydrocarbon composition in oil reservoirs is a major issue in order to assess the feasibility and the implications of further extraction of buried resources. The presence of acidic gases as well as corrosive compounds can make the difference between an extraction project that will be developed and another that will be considered as unsustainable. In this context, the presence of H₂S plays a major role, due to H₂S toxicity and the economic investments needed to separate it and to reduce the concentration of related sulfur compounds to permitted levels required by current legislations. Although it is known that high concentrations in carbonate oil reservoirs are produced by the reaction between hydrocarbons and sulfate ions (SO₄²⁻) in the aqueous phase, the influence of H₂S on petroleum cracking and on the formation of sulfur compounds is little known. In this thesis, the influence of H₂S on the cracking of aromatic hydrocarbons under oil reservoir pressure and temperature conditions was studied by confined pyrolysis artificial maturation of a model compound (n-butylbenzene) with and without presence of H₂S. Thus, the pure n-butylbenzene and the n-butylbenzene-H₂S mixture were pyrolyzed in the gold capsules at temperatures between 310 °C and 350 °C at a constant pressure of 700 bar for periods from 3 to 15 days. The results of pure n-butylbenzene pyrolysis allowed the construction and validation of a detailed kinetic model whose extrapolation to geological temperatures and pressures (200 °C, 700 bar) shows that the average half-life of n-butylbenzene is similar to that of alkanes. Some formation pathways of the major sulfur-containing compounds H₂S (thiols and phenylthiophens) produced by interaction between n-butylbenzene have been proposed. These formation pathways highlight the control of the aliphatic chain reactions on the cracking of the alkyl-aromatic compounds at the experimental conditions of this study. Comparison of the two experimental systems in the presence and absence of H₂S also exposed the accelerating effect of H₂S cracking on n-butylbenzene and long-chain alkyl aliphatic compounds under pyrolysis conditions.