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
Ecole doctorale Ressources, Procédés, Produits et Environnement
Laboratoire GeoRessources UMR 7359
Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux UMR 7360

Thèse

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Lorraine en Géosciences

Réactivité des hydrocarbures en réponse à une injection de CO_2/O_2 dans des conditions de réservoirs pétroliers déplétés : modélisations expérimentale et numérique

par Claire PACINI-PETITJEAN

Composition du jury :

Khalil HANNA	PR - ENS de Chimie de Rennes	Rapporteur
Nicolas GASCOIN	PR - INSA, Centre Val de Loire	Rapporteur
Vincent LAGNEAU	PR - MINES ParisTech	Examinateur
Grégoire BEASSE	Air Liquide	Examinateur
Valérie BURKLE-VITZTHUM	MdC HDR - LRGP	Examinateur
Jacques PIRONON	DR - CNRS GéoRessources	Co-Directeur de thèse
Pierre FAURE	CR - CNRS LIEC	Directeur de thèse
Danielle MOREL	Total	Invitée
Aicha EL KHAMLICHI	Ademe	Invitée

Soutenance publique le 11 mars 2015

REMERCIEMENTS

Je remercie M. Jacques Pironon, directeur du laboratoire GeoRessources (UMR 7359), ainsi que M. Laurent Falk, directeur du LRGP (Laboratoire Réactions et Génie des Procédés – UMR 7274), de m'avoir accueillie au sein de leur laboratoire respectif.
Je tiens également à remercier Pierre Faure, Jacques Pironon et Valérie Burkle-Vitzthum, pour la formation qu'ils m'ont permis d'acquérir. L'intérêt constant, les précieux conseils, les discussions fructueuses et la disponibilité dont ils firent constamment preuve à mon égard, m'ont permis de pouvoir aujourd'hui soutenir cette thèse.

Ce travail a été financé par la Chaire industrielle CTSC et TOTAL. Je tiens à remercier toutes les personnes impliquées dans ces groupes pour la confiance qui m'a été accordée, mais aussi pour les nombreux échanges qui ont eu lieu au cours de ces années de recherche.

Je souhaite également exprimer ma gratitude aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail : merci à M. Khalil Hanna et à M. Nicolas Gascoin qui ont bien voulu juger ce travail en tant que rapporteurs de cette thèse. Merci également à M. Vincent Lagneau et M. Grégoire Beasse, qui ont accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont apporté leur aide scientifique durant la thèse : M. Pranay Morajkar, Mme Irina Panfilova et M. Pierre-Alexandre Glaude pour leurs aides et conseils lors des différentes modélisations.

Un grand merci à Cécile et Jean-Claude Recolin pour la relecture assidue de ce manuscrit, leurs commentaires avisés et corrections d'orthographes et de grammaires.

Que tous, personnels permanents et thésards, soient remerciés pour avoir su créer une ambiance chaleureuse et amicale durant mes années passées au laboratoire, mes collègues doctorants Marine, Ogier, Bérénice, Robin, et les plus anciens Coralie, Olivia ; puis enfin les permanents, Yann, Seyed, Laurence, Gilles, Delphine, Catherine et Raymond pour toutes ses discussions constructives ; enfin Aurélien pour toutes ses heures passées devant le système expérimental à se demander si ça fonctionnerait un jour.

Je tiens tout particulièrement à remercier tous les membres de ma petite famille qui m'ont toujours épaulée et encouragée durant toutes ces années. Plus particulièrement, mes parents qui m'ont permis de réaliser toutes ces années d'études, c'est grâce à eux que je suis arrivée jusqu'ici. Je n'oublie pas mes amis, Jen, Laet (mes blondes), Jonathan et Romain. Enfin, mes remerciements vont à Régis, mon mari, pour sa présence à mes côtés et son soutien permanent.

A mon grand-père de cœur,

SOMMAIRE

INTRODUCTION **1**

CHAPITRE 1 **11**

1. Captage, transport et stockage du co_2 **17**

1.1 Contexte **17**

1.2 Captage, Transport, Stockage du CO_2 – CTSC **19**

1.2.1 Captage du CO_2 19

1.2.2 Transport du CO_2 22

1.2.3 Stockage du CO_2 23

2. Récupération assistée de pétrole - EOR **24**

2.1 Phases de production d'un réservoir pétrolier **24**

2.2 Récupération tertiaire – EOR **25**

2.2.1 EOR chimiques 25

2.2.2 EOR thermiques - Combustion *in situ* 26

2.2.3 EOR par injection de gaz 26

3. Oxydation des hydrocarbures **28**

3.1 Modèles cinétiques d'oxydation **28**

3.2 Oxydation à basse température (250 – 600 °C) **29**

3.2.1 Mécanisme d'oxydation d'après Battin-Leclerc (Battin-Leclerc 2008) 30

3.2.2 Flammes froides 31

3.2.3 Auto-inflammation 32

4. Risques liés à l'injection de CO_2 dans des réservoirs pétroliers déplétés **33**

4.1 Risques du stockage de CO_2 lors du CTSC **33**

4.2 Risques de l'EOR **33**

4.3 Etude préliminaire – « Oxidation of *n*-hexadecane and crude oil in response to injection of a CO_2/O_2 mixture under depleted reservoir conditions: Experimental and kinetic modeling preliminary » **34**

5. Conclusions sur les risques de l'oxydation des hydrocarbures dans le cadre de l'EOR et du CTSC **58**

CHAPITRE 2 **65**

1. Nature des réactifs utilises **71**

1.1 Pyrolyse confinée **71**
1.2 Expérience d'oxydation en réacteur haute pression **71**
1.3 Etat de phase des différents mélanges étudiés **72**

2. Dispositifs expérimentaux **74**

2.1 Pyrolyse confinée **74**
2.2 Expériences d'oxydation **75**
2.2.1 Partie expérimentale 76
a. Le réacteur 76
b. La vanne de prélèvement Rolsi 76
c. L'enregistreur 77
2.2.2 Partie analytique 77
a. Principe de la chromatographie en phase gazeuse 77
b. Analyse *on-line* - µGC 78
c. Analyse des composés liquides en fin d'expérience - GC-MS 80
d. Analyse des composés liquides en fin d'expérience – FTIR 81

3. Développements techniques et analytiques **83**

3.1 Couplage Rolsi - µGC **83**
3.1.1 Utilisation d'un programme pré-run (logiciel Soprane) 83
3.1.2 Optimisation de la pression de la ligne de transfert 84
3.1.3 Optimisation de la quantité d'échantillon analysée par le µGC 85
a. Durée de pompage du µGC 85
b. Temps d'ouverture de la vanne Rolsi 85
3.2 Répétabilité des mesures µGC et calcul des erreurs **86**
3.3 Calibrage du µGC **88**
3.4 Calibrage du GC-MS **90**

4. Protocoles expérimentaux **93**

4.1. Protocole de pyrolyse confinée **93**
4.1.1 Pré-conditionnement des capsules 93
4.1.2 Remplissage des capsules 94
4.1.3 Estimation des quantités de matière chargées dans les capsules 95
4.2 Protocole des expériences d'oxydation **95**

CHAPITRE 3 **101**

1. Validation du dispositif expérimental **107**
1.1 Expérience de contrôle sous azote **107**
1.2 Tests de catalyse du titane pour les réactions d'oxydation **108**

2. Validation du protocole expérimental **112**
2.1 Pyrolyse confinée sous atmosphère de CO_2 ou N_2 **112**
2.2 Expérience d'oxydation sous atmosphère $CO_2 + O_2$ vs. $N_2 + O_2$ **115**

3. Conclusions **117**

CHAPITRE 4 **121**

1. Génération automatique sous EXGAS **127**
1.1 Type de mécanisme généré **127**
1.2. Paramètres choisis lors de la génération automatique du mécanisme d'oxydation à basse température du *n*-octane **128**
1.2.1 Choix des réactifs 128
1.2.2 Mécanisme primaire 129
1.2.3 Mécanisme secondaire 131

2. Modification et validation du mécanisme primaire d'oxydation du *n*-octane à BT – HP **134**

3. Détermination des chemins réactionnels du mécanisme secondaire d'oxydation du *n*-octane à BT – HP **160**

4. Conclusions **184**

CHAPITRE 5 **189**

1. Pilote de CSTC de Lacq-Rousse – France **197**
1.1 Structure du gisement de Rousse **197**
1.1.1 La roche couverture 200
1.1.2 La roche réservoir 200
1.1.3 Réactivité de la roche réservoir de Lacq-Rousse au cours de l'injection de CO_2 201
1.2 Composition du gaz naturel de Rousse **202**

2. Oxydation du méthane **202**
2.1 Simulation numérique – Mécanisme d'oxydation du méthane utilisé **203**
2.2 Résultats – Simulations expérimentales et numériques **203**
2.3 Discussions et conclusions **205**
2.3.1 Méthane – Composé très stable 205
2.3.2 Comparaison de l'oxydation du méthane et du *n*-octane 205

3. Oxydation du mélange méthane + *n*-octane **206**
3.1 Construction d'un mécanisme réactionnel d'oxydation du mélange binaire méthane + *n*-octane **207**
3.2 Résultats expérimentaux **208**
3.3 Expérimentation vs. Modélisation **211**
3.4 Discussions **213**
3.4.1 Effet de la concentration en oxygène 213
3.4.2 Effet de la présence de méthane 213
3.4.3 Divergences entre simulation expérimentale et simulation numérique 214

4. Application a un site de stockage similaire à celui de Rousse **215**
4.1 Conditions des simulations numériques **215**
4.2 Résultats **216**
4.3 Discussions et conclusions **216**

5. Conclusions **217**

CHAPITRE 6 **223**

1. Intérêts de la modélisation dynamique **229**

2. Modèle statique **231**
2.1 Conditions et paramètres de la modélisation **231**
2.2 Résultats du modèle statique **232**

3. – Modèle dynamique **233**
3.1 Conditions et paramètres de la modélisation **233**
3.1.1 Modèle mathématique 235
3.1.2 Description du système pétrolier modélisé 236
3.1.3 Transport de matière et transfert d'énergie thermique 237
3.1.4 Paramètres de la modélisation dynamique 237
3.2 Modèle dynamique avec enthalpie de réaction constante **239**
3.3 Modélisation dynamique avec variation de l'enthalpie au cours de l'oxydation **240**
3.3.1 Calcul de la variation de l'enthalpie 240
3.3.2 Résultats de la modélisation avec variation de l'enthalpie au cours de l'oxydation 241
3.3.3 Influence de la conductivité thermique 242
3.3.4 Influence de la capacité thermique 243

4. Conclusions **245**

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES **249**

ANNEXES **259**

INTRODUCTION

Les émissions de CO_2 anthropiques sont essentiellement produites par la combustion de matières organiques fossiles. L'augmentation actuelle de la concentration atmosphérique en CO_2, semble contribuer au réchauffement climatique global de la Terre. La nécessité de réduire les émissions de gaz à effet de serre, principalement le CO_2, s'est imposée à l'échelle internationale afin de lutter contre le réchauffement climatique ; le but étant de stabiliser la concentration atmosphérique du CO_2 (IPCC 2014).

Face aux problèmes environnementaux liés au réchauffement climatique, et avant une transition vers des énergies alternatives, plusieurs solutions ont été envisagées : (i) limiter les émissions atmosphériques de CO_2 par des procédés de géo-séquestration, (ii) augmenter l'efficacité et le rendement de la combustion de matière organique avec la mise en œuvre de technique d'oxy-combustion, et (iii) remplacer les énergie fossiles par d'autres énergies moins émettrices en CO_2.

Ainsi, la géo-séquestration du CO_2 a été envisagée comme une solution prometteuse. En effet, cette technique permettant de réduire les émissions de gaz à effet de serre, peut être réalisée sur différents sites géologiques de stockage : aquifères salins, veines de charbon, champs de gaz ou de pétrole déplétés,…(Figure 1). Parmi ces catégories, la géo-séquestration dans des réservoirs pétroliers déplétés pourrait être relativement facile à mettre en œuvre, avec notamment l'utilisation des installations déjà en place (puits de production...). Deux approches de géo-séquestrations pouvant être complémentaires, sont détaillées : le **CTSC** (Captage, Transport, Stockage du CO_2) et l'**EOR** (Enhanced Oil Recovery ou Récupération assistée de pétrole).

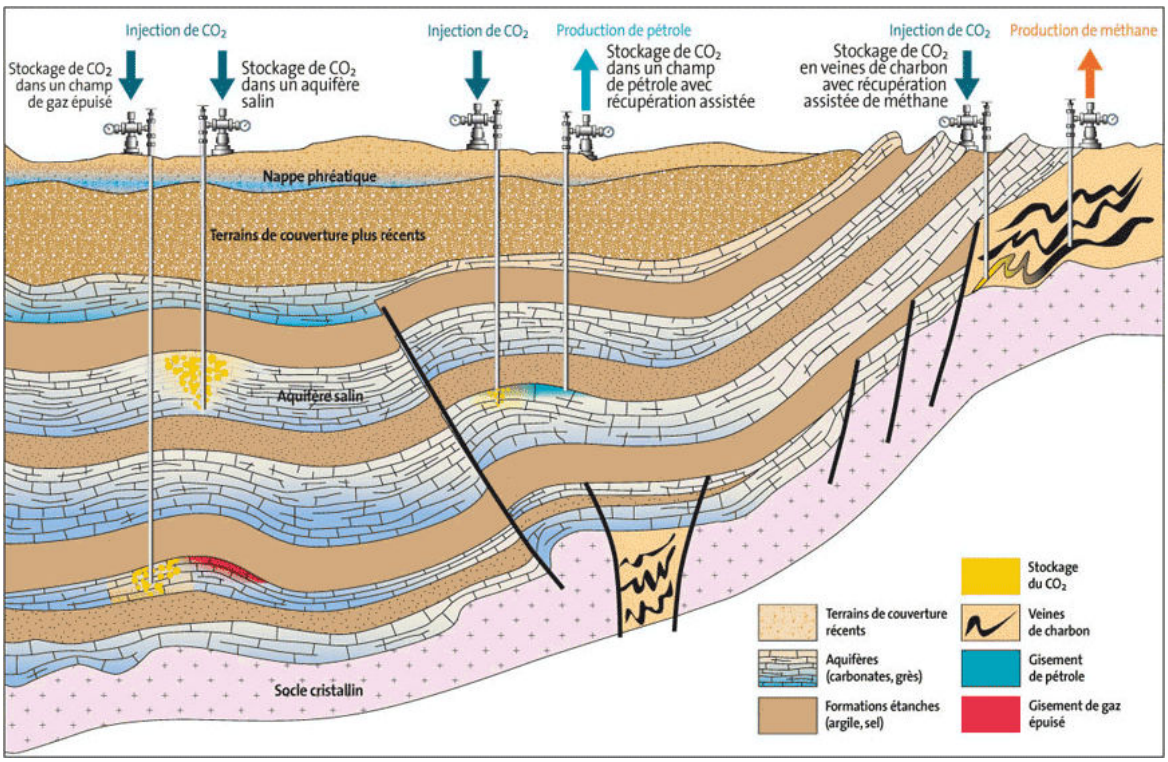


Figure 1 : Schéma présentant les différents types de géo-séquestrations possibles du CO_2 (IFP, Ademe, BRGM)

Le **CTSC** est divisé en plusieurs étapes : (i) le captage du CO_2 au niveau d'une source industrielle, (ii) le transport de la source vers un lieu de stockage, et (iii) le stockage pérenne dans une formation géologique profonde (Kaldi et al. 2009). Il serait susceptible de contribuer à hauteur de 20 % à la réduction des émissions mondiales de CO_2 d'ici à 2050 (Metz et al. 2005).
Les procédés d'**EOR** sont utilisés pour produire du pétrole additionnel dans le cas de réservoirs en fin de vie. Ces techniques permettent d'augmenter l'écoulement de l'huile dans le réservoir, en modifiant les propriétés (viscosité, densité...) de l'huile et/ou ses interactions avec les roches (Jacquard 1991). Parmi ces techniques, l'**EOR par injection de CO_2** semble être une solution prometteuse, et permettrait un stockage partiel du CO_2 injecté. En effet, l'EOR via injection de CO_2 peut permettre (i) d'augmenter la production d'huile (le CO_2 est sous forme supercritique dans les conditions de réservoirs) et (ii) le stockage définitif d'une partie de CO_2 injecté dans la formation géologique (environ 60 %) et ainsi contribuer à diminuer les émissions atmosphériques (Gozalpour et al. 2005).

Lorsque le CO_2 est issu de procédés industriels et ensuite destiné au CTSC et/ou à l'EOR, la première étape importante correspond au captage du CO_2. Il existe différents types de captages : captage en pré-combustion, captage en post-combustion et captage après oxy-combustion. Le processus d'oxy-combustion (combustion avec une concentration élevée en oxygène, 90-95 %) permet d'améliorer le rendement et l'efficacité de la combustion, et conduit à des gaz de combustion près de 10 fois plus riches en CO_2 que les fumées en post-combustion conventionnelle (Anheden et al. 2005, Gibbins et al. 2008). De plus, ce type de captage permet de réduire la production de gaz azotés (principalement N_2O et NO_x, gaz très agressifs vis à vis des installations). D'autres impuretés peuvent être présentes dans les fumées de combustion (eau, argon, azote, SO_2 mais surtout l'oxygène ($\leq$ 7 %)) en fonction des types d'hydrocarbures brûlés et des procédés. L'eau est généralement retirée des fumées par condensation, mais une purification complète du CO_2 n'est pas envisagée en raison de son coût énergétique et financier (Li et al. 2009, Wang et al. 2012), et implique alors une teneur particulièrement élevée en O_2 dans le gaz capté.

Ces impuretés peuvent modifier les propriétés thermodynamiques du CO_2, et donc affecter les différentes étapes des processus de CTSC et/ou d'EOR (Wang et al. 2011, Mikunda 2012). Plusieurs études ont été réalisées sur les conséquences de l'injection d'impuretés associées au CO_2 sur les installations du CTSC et de l'EOR (ciments et aciers des puits), et sur les roches réservoirs et de couverture (Renard et al. 2011, Wang et al. 2011, Wang et al. 2012, Corvisier et al. 2013, Sterpenich et al. 2013, Lu et al. 2014, Renard et al. 2014). En revanche, peu d'études ont été réalisées afin d'évaluer l'impact des gaz co-injectés avec le CO_2 sur les hydrocarbures encore présents dans le réservoir (réservoir pétrolier ou gazéifère). Lorsque le CO_2 est capté par oxy-combustion, l'oxygène présent en proportion élevée, peut induire l'oxydation des hydrocarbures, jusqu'à l'auto-inflammation (Cox et al. 1985, Walker et al. 1997, Albahri 2003, Biet et al. 2008).

Les propriétés d'explosivité des hydrocarbures sont utilisées depuis de nombreuses années dans le cadre d'EOR par combustion *in situ* (Pratz 1982). Ces processus qui nécessitent une phase d'ignition, présentent des risques significatifs et de nombreuses incertitudes. Les inflammations sont difficiles à maîtriser et à contrôler au sein d'un réservoir d'hydrocarbures, et doivent être évitées dans les pipelines, les puits, et en surface, en raison d'un risque élevé d'explosion. Ces risques peuvent également exister pour des compositions de gaz similaires (présence d'oxygène) lors de procédés de CTSC.

Plusieurs modèles prédictifs d'oxydation des hydrocarbures ont été développés et peuvent être utilisés pour contrôler et limiter les risques d'inflammation. Toutefois, ces modèles utilisent des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures bien connus pour des températures élevées, supérieures à 250 °C, et des conditions de pressions faibles, proches de la pression atmosphérique (Warnatz 1983, Battin-Leclerc 2008, Battin-Leclerc 2008, Biet et al. 2008). Ces conditions correspondent à celles des moteurs à explosion. Mais aucune donnée de la littérature ne permet de valider ces modèles (paramètres cinétiques et chemins réactionnels) en conditions de réservoirs pétroliers (température ≤ 200 °C, pression comprise entre 10 et 1000 bar).

L'objectif de cette thèse (Figure 2) est donc d'étudier la réactivité et les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures en conditions de réservoirs pétroliers afin (i) d'estimer la stabilité du système pétrolier ou gazier sur le long terme et ainsi limiter les risques environnementaux liés à de potentielles fuites de CO_2, dans le cas du CTSC, (ii) de déterminer la limite de l'auto-inflammation pour débuter une combustion *in situ* et la contrôler, et prédire l'évolution de la composition des hydrocarbures, dans le cas d'EOR. Un système pétrolier ne peut être résumé aux hydrocarbures seuls. Toutefois, même si la nature des minéraux, la présence d'eau et les propriétés spécifiques de porosité-perméabilité sont des paramètres qui peuvent impacter la réactivité du système, dans le cadre de ce travail de thèse, seuls les effets de la nature des hydrocarbures, la température, la pression et le temps seront considérés. Il s'agit donc d'une première phase de travail qu'il faudra ensuite compléter pour pouvoir prendre en compte l'ensemble de ces paramètres.

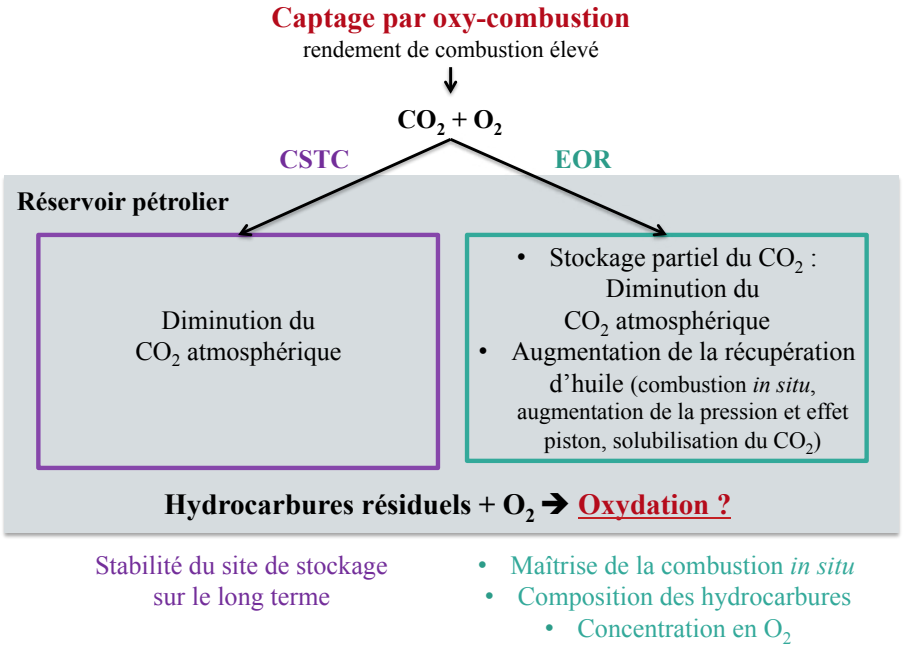


Figure 2 : Schéma présentant les axes de recherche de la thèse

Ce travail s'articule en 6 chapitres. Le chapitre 1 synthétise les informations bibliographiques disponibles sur le stockage du CO_2 et décrit les risques liés à la présence d'oxygène lors d'injection de CO_2 dans des réservoirs pétroliers (conditions de basse température – haute pression), lors du CTSC et d'EOR.

Les différents dispositifs expérimentaux ainsi que les méthodes et techniques employées sont présentés dans le chapitre 2.

Le dispositif et le protocole expérimental sont validés dans le chapitre 3.

Puis un modèle cinétique détaillé de l'oxydation du *n*-octane est construit à partir des résultats expérimentaux, et de nouveaux chemins réactionnels de l'oxydation des *n*-alcanes sont établis (chapitre 4).

Le chapitre 5 concerne l'étude d'un site de stockage de CO_2 similaire à celui du pilote de Lacq-Rousse opéré par Total de 2010 à 2013, par modélisations expérimentale et numérique. Ce chapitre décrit l'effet de la présence de méthane sur l'oxydation du *n*-octane ainsi que le couplage du mécanisme d'oxydation du mélange binaire méthane + *n*-octane.

Cette étude du pilote de Lacq-Rousse est complétée par la modélisation dynamique du stockage de $CO_2 + O_2$, qui a permis de souligner l'importance des propriétés thermiques des roches du réservoir (conductivité et capacité thermique) sur la cinétique de l'oxydation et l'apparition d'une auto-inflammation (Chapitre 6).

Pour conclure, une synthèse des résultats obtenus et des avancées réalisées grâce à ces travaux est présentée, ainsi que leurs limites. Ce manuscrit propose ensuite des perspectives afin de poursuivre ce travail et notamment de mieux prendre en compte la complexité des systèmes géologiques.

REFERENCES

Albahri, T. A. (2003). Flammability characteristics of pure hydrocarbons. Chemical Engineering Science **58**(16): 3629-3641.

Anheden, M., Yan, J. and De Smedt, G. (2005). Denitrogenation (or oxyfuel concepts). Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP **60**(3): 485-495.

Battin-Leclerc, F. (2008). Combustion chemistry. Progress in Energy and Combustion Science **34**(440-498).

Battin-Leclerc, F. (2008). Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. Progress in Energy and Combustion Science **34**(4): 440-498.

Biet, J., Hakka, M. H., Warth, V., Glaude, P.-A. and Battin-Leclerc, F. (2008). Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes. Energy & Fuels **22**(4): 2258-2269.

Corvisier, J., Bonvalot, A.-F., Lagneau, V., Chiquet, P., Renard, S., Sterpenich, J. and Pironon, J. (2013). Impact of co-injected gases on CO_2 storage sites: Geochemical modeling of experimental results. Energy Procedia **37**(0): 3699-3710.

Cox, R. A. and Cole, J. A. (1985). Chemical aspects of auto-ignition of hydrocarbon–air mixtures. Combustion Flame **60**: 109–123.

Gibbins, J. and Chalmers, H. (2008). Carbon capture and storage. Energy Policy **36**(12): 4317-4322.

Gozalpour, F., Ren, S. R. and Tohidi, B. (2005). CO_2 EOR and storage in oil reservoir. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP **60**(3): 537-546.

IPCC (2014). Renewable energy sources and climate change mitigation, special report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. C. U. Press.

Jacquard, P. (1991). Improved oil recovery in the global energy perspective. 6th European Sympsium On IOR.

Kaldi, J. G., Gibson-Poole, C. M. and Payenberg, T. H. D. (2009). Geological input to selection and evaluatin of CO_2 geosequestration sites. Carbon Dioxide sequestration in geological media - State of the science : AAPG Studies in Geology **59**: p. 5 - 16.

Li, H., Yan, J. and Anheden, M. (2009). Impurity impacts on the purification process in oxy-fuel combustion based CO_2 capture and storage system. Applied Energy **86**(2): 202-213.

Lu, J., Mickler, P. J., Nicot, J.-P., Yang, C. and Romanak, K. D. (2014). Geochemical impact of oxygen on siliciclastic carbon storage reservoirs. International Journal of Greenhouse Gas Control **21**(0): 214-231.

Metz, B., Davidson, O., de Connick, H. C., Loos, M. and Meyer, L. A. (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, prepared by Working Group III of the IPCC. New York, Cambridge University Press: 442.

Mikunda, T. (2012). CO_2 storage: Do impurities matter? Carbon Capture Journal.

Pratz, M. (1982). Thermal recovery, Vol. 7.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P., Lescanne, M. and Randi, A. (2011). Geochemical study of the reactivity of a carbonate rock in a geological storage of CO_2 : Implications of co-injected gases. Energy Procedia **4**(0): 5364-5369.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P. and Randi, A. (2014). Geochemical effects of an oxycombustion stream containing SO_2 and O_2 on carbonate rocks in the context of CO_2 storage. Chemical Geology **382**(0): 140-152.

Sterpenich, J., Dubessy, J., Pironon, J., Renard, S., Caumon, M.-C., Randi, A., Jaubert, J.-N., Favre, E., Roizard, D., Parmentier, M., Azaroual, M., Lachet, V., Creton, B., Parra, T., Ahmar, E. E., Coquelet, C., Lagneau, V., Corvisier, J. and Chiquet, P. (2013). Role of impurities on CO_2 injection: Experimental and numerical simulations of thermodynamic properties of water-salt-gas mixtures (CO_2 + co-injected gases) under geological storage conditions. Energy Procedia **37**(0): 3638-3645.

Walker, R. W., Morley, C. and Pilling, M. J. (1997). Comprehensive chemical kinetics: low-temperature combustion and auto-ignition.

Wang, J., Ryan, D., Anthony, E. J., Wigston, A., Basava-Reddi, L. and Wildgust, N. (2012). The effect of impurities in oxyfuel flue gas on CO_2 storage capacity. International Journal of Greenhouse Gas Control **11**(0): 158-162.

Wang, J., Ryan, D., Anthony, E. J., Wildgust, N. and Aiken, T. (2011). Effects of impurities on CO_2 transport, injection and storage. Energy Procedia **4**(0): 3071-3078.

Warnatz, J. (1983). Hydrocarbon oxidation at high temperatures. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **87**(11): 1008-1022.

CHAPITRE 1 :

Synthèse bibliographique

TABLE DES MATIERES

1. Captage, transport et stockage du CO_2 17
1.1 Contexte 17
1.2 Captage, Transport, Stockage du CO_2 – CTSC 19
1.2.1 Captage du CO_2 19
1.2.2 Transport du CO_2 22
1.2.3 Stockage du CO_2 23

2. Récupération assistée de pétrole - EOR 24
2.1 Phases de production d'un réservoir pétrolier 24
2.2 Récupération tertiaire – EOR 25
2.2.1 EOR chimiques 25
2.2.2 EOR thermiques – Injection de vapeur et Combustion *in situ* 26
2.2.3 EOR par injection de gaz 26

3. Oxydation des hydrocarbures 28
3.1 Modèles cinétiques d'oxydation 28
3.2 Oxydation à basse température (250 – 600 °C) 29
3.2.1 Mécanisme d'oxydation d'après Battin-Leclerc (Battin-Leclerc 2008) 30
3.2.2 Flammes froides 31
3.2.3 Auto-inflammation 32

4. Risques liés à l'injection de CO_2 dans des réservoirs pétroliers déplétés 33
4.1 Risques du stockage de CO_2 lors du CTSC 33
4.2 Risques de l'EOR 33
4.3 Etude préliminaire – « Oxidation of *n*-hexadecane and crude oil in response to injection of a CO_2/O_2 mixture under depleted reservoir conditions: Experimental and kinetic modeling preliminary » 34

1. Introduction 37

2. Materials and methods 39
2.1 Experimental 39
2.1.1 Reagents 39
2.1.2 Pyrolysis Protocol 41
2.1.3 Oxidation Protocol 41
2.1.4 Analytical 43
2.2 Modeling 43

3. Results 44
3.1 Confined pyrolysis 44
3.2 Oxidation 45
3.2.1 Control experiment (experiment n°5) 45
3.2.2 Model compound – *n*-hexadecane 46
3.2.3 Crude Oil 47

3.3 Modeling – *n*-hexadecane 49
3.3.1 423 K, 20 MPa - Artificial air 49
3.3.2 473 K, 20 MPa - Artificial air 50
4. Discussion 51
4.1 Effect of CO_2 on hydrocarbons during pyrolysis and oxidation 51
4.2 Experimental pressure and temperature effects on crude oil 51
4.3 *n*-Hexadecane: experimental vs. modeling oxidation 51
4.4 Model compound vs. real crude oil (experiment n°1, 2, 3, 4) 52
5. Conclusions 52
5. Conclusions sur les risques de l'oxydation des hydrocarbures dans le cadre de l'EOR et du CTSC 58

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure I. 1 : Principe de l'effet de serre (illustration adaptée de Rohde R. A.). 17
Figure I. 2 : Répartition des émissions de CO_2 en France en 2010 (Inventaire CCNUCC, 2014). Les chiffres français sont différents des données mondiales car l'électricité produite provient principalement du nucléaire. 18
Figure I. 3 : Schéma du principe de la post-combustion. 20
Figure I. 4 : Schéma du principe de la pré-combustion. 20
Figure I. 5 : Schéma du principe de l'oxy-combustion. 21
Figure I. 6 : Exemple de flammes froides multiples lors de l'oxydation du *n*-butane en réacteur fermé (Buda 2006). 32
Figure I. 7 : Exemple d'auto-inflammation lors de l'oxydation du *n*-butane en réacteur fermé (Buda 2006). 32

Ce chapitre décrit les risques liés à la présence d'O_2 lors d'injection de CO_2 dans des réservoirs pétroliers (conditions de basse température – haute pression), lors du **Captage Transport, Stockage du CO_2 (CTSC)** et de la **récupération assistée de pétrole (EOR – Enhanced Oil Recovery)**.

Le CTSC et l'EOR sont tout d'abord explicités, puis le modèle **d'oxydation des hydrocarbures à basse température** de Battin-Leclerc est présenté en détail, jusqu'à l'apparition de phénomènes explosifs tel que les flammes froides et l'auto-inflammation.

Enfin, une étude préliminaire initiée dans le cadre de mon Master 2 et publiée dans 'International Journal of Greenhouse Gas Control' (IJGGC), est présentée afin de démontrer (i) les risques de l'oxydation des hydrocarbures en conditions de réservoirs pétroliers, et (ii) la nécessité de développer un outil prédictif de la stabilité d'un système pétrolier en contexte d'injection de CO_2 en présence d'O_2.

1. CAPTAGE, TRANSPORT ET STOCKAGE DU CO_2

1.1 Contexte

Le rayonnement solaire est principalement composé de rayons de hautes températures et de faibles longueurs d'ondes (ultra-violets visibles, et proche infrarouge). Lorsque qu'ils atteignent l'atmosphère terrestre, une partie est directement réfléchie vers l'espace, les rayons incidents sont, eux, absorbés par la surface de la Terre. En retour, la Terre émet un rayonnement de basse température et de longueurs d'ondes élevées, qui est en grande partie absorbé par les **Gaz à Effet de Serre (GES)** (vapeur d'eau, CO_2, CH_4, SOx et NOx). Ce phénomène réchauffe l'atmosphère, et entraîne un rayonnement vers la Terre permettant de réchauffer sa surface, c'est l'**effet de serre** (Figure I. 1).

L'effet de serre est donc un processus naturel qui confère à la Terre une température de surface nettement supérieure à une situation sans GES. Il a en effet été calculé que la température du globe ne dépasserait pas les -18 °C sans effet de serre (Metz et al. 2005).

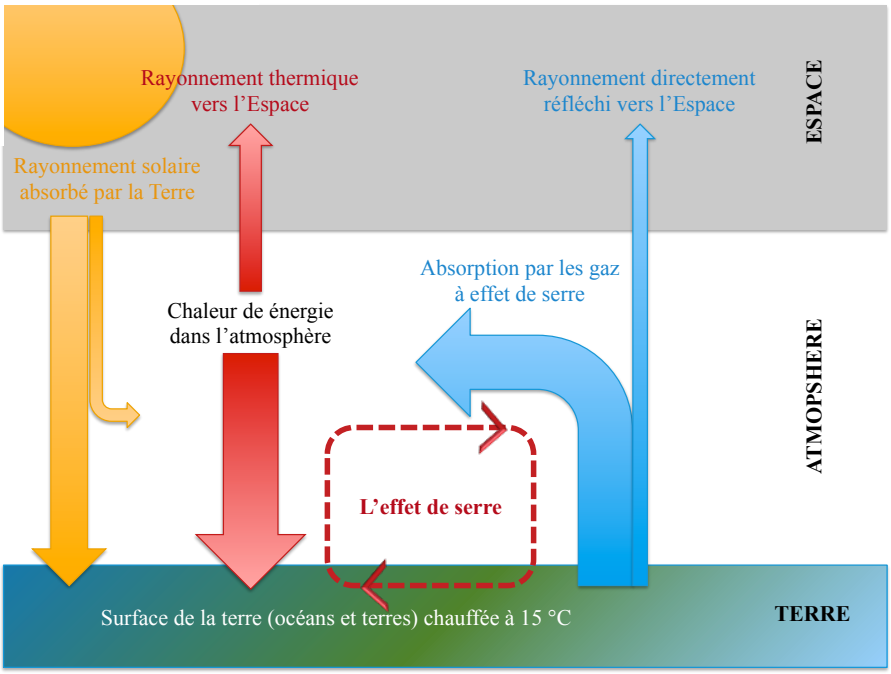


Figure I. 1 : Principe de l'effet de serre (illustration adaptée de Rohde R. A.).

L'augmentation actuelle de la concentration atmosphérique en CO_2, semble contribuer à renforcer l'effet de serre et pourrait entraîner un déséquilibre si cette concentration continuait de croître. L'hypothèse d'un lien entre la température moyenne du globe et le taux de CO_2 dans l'atmosphère, a été formulée pour la première fois en 1895 par Svante Arrhenius (Arrhenius 1896). Il a démontré que l'augmentation de la concentration atmosphérique du CO_2 risquait d'accroître très significativement la température de la Terre et entraîner un réchauffement climatique.

Actuellement, 80 % des émissions de GES sont des émissions de CO_2, qui proviennent pour les trois quarts de la combustion de matière organique fossile (charbon, pétrole, gaz naturel). De plus, 94 % des besoins énergétiques mondiaux sont assurés par la combustion de matière organique fossile (Figure I. 2). Les scientifiques du GIEC ont établi divers scénarios, prenant en compte à la fois l'évolution démographique, les émissions de GES et la consommation d'énergie ; ils démontrent que la proportion d'énergie apportée par la combustion de matière organique fossile pourrait augmenter de 3 % d'ici à 2030. Ainsi le réchauffement climatique pourrait s'accentuer au cours des décennies à venir (Metz et al. 2005, Koornneef et al. 2012).

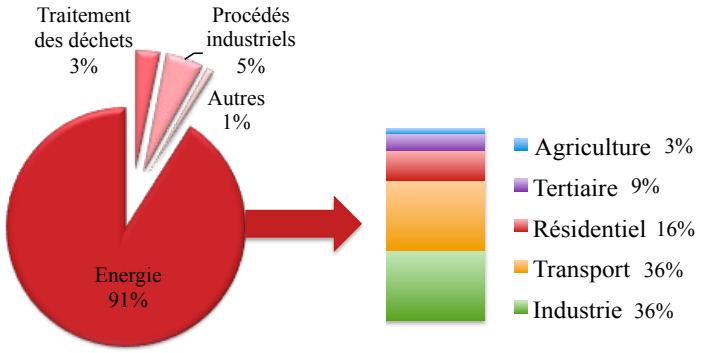


Figure I. 2 : Répartition des émissions de CO_2 en France en 2010 (Inventaire CCNUCC, 2014). Les chiffres français sont différents des données mondiales car l'électricité produite provient principalement du nucléaire.

Les inquiétudes suscitées sur la scène internationale par l'évolution du climat ont conduit à adopter en 1992 la Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques (CCNUCC) et le protocole de Kyoto en 1998, dont l'objectif ultime est de « stabiliser » les concentrations de CO_2 dans l'atmosphère (Kyoto 1992, CCNUCC 1998).

Différentes solutions pour réduire les émissions atmosphériques de CO_2 ont donc été envisagées :

- Maîtriser la consommation d'énergie en modifiant les comportements
- Développer des énergies à faible teneur en carbone
- Développer des énergies renouvelables
- Améliorer l'efficacité et le rendement de la combustion de la matière organique fossile, notamment en développant l'**oxy-combustion**
- Valoriser le CO_2, en réalisant de la **récupération assistée de pétrole (EOR - Enhanced Oil Recovery)**
- Stocker le CO_2 industriel **(Captage, Transport, Stockage du CO_2 – CTSC)**

Parmi ces différentes solutions, mes travaux s'inscrivent dans l'étude des trois dernières propositions. Elles sont décrites plus précisément dans les paragraphes suivants.

1.2 Captage, Transport, Stockage du CO_2 – CTSC

Le CTSC est une solution qui semble présenter un grand potentiel de réduction des émissions atmosphériques de CO_2. L'application du CTSC permettrait de diminuer de 20 % les émissions mondiales de CO_2 industriel (Metz et al. 2005). En effet, une industrie qui réalise du captage de CO_2 peut réduire ses émissions d'environ 80 à 90 %, comparée à une industrie sans captage (Metz et al. 2005). Cette technique se divise en plusieurs étapes : (i) le captage du CO_2 au niveau d'une source industrielle, (ii) le transport du CO_2 de la source au lieu de stockage, principalement par pipeline, et (iii) le stockage pérenne du CO_2 dans des réservoirs géologiques profonds (Kaldi et al. 2009).

1.2.1 Captage du CO_2

Le but du captage est de produire un flux concentré de CO_2 comprimé qui puisse être acheminé aisément vers un lieu de stockage. De nombreuses études ont été effectuées sur les procédés de captage du CO_2, car le captage correspond à l'étape la plus pénalisante en terme de coût et d'énergie sur l'ensemble de la chaîne CTSC. En effet, il représente 70 % du coût total du CTSC à lui seul (Renner 2013). Il est pourtant essentiel pour au moins deux raisons :

- Les fumées de combustion contiennent en moyenne entre 3 et 15 % de CO_2 ; séparer le CO_2 permet de réduire les quantités à comprimer et à transporter.
- Les sites géologiques adaptés au stockage de CO_2 sont limités ; stocker uniquement le CO_2 permet d'optimiser les capacités de stockage.

Trois procédés de captage se démarquent : (i) la post-combustion qui correspond au captage du CO_2 dans les fumées de combustion à l'aide d'un solvant chimique, (ii) la pré-combustion qui implique une « décarburation » du combustible avant la combustion, le captage s'effectue donc en amont de la chaîne de combustion, et (iii) l'oxy-combustion qui consiste en l'enrichissement en oxygène du comburant avant la combustion pour concentrer les fumées en CO_2.

a. Captage par post-combustion

La post-combustion est réalisée à l'air. Le CO_2 est isolé des fumées de combustion en aval de la chambre de combustion par des lavages aux solvants. Les solvants dérivés des amines sont les plus utilisés, comme par exemple le mono-éthanolamine (MEA).

Le principe repose sur l'utilisation de deux colonnes : une colonne d'absorption permettant de séparer le CO_2 des autres constituants gazeux à l'aide d'un solvant et, une colonne de régénération permettant de récupérer le CO_2 sous forme gazeux et de régénérer le solvant (Figure I. 3) (Charpentier et al. 1997, Gibbins et al. 2008). Des taux de récupération du CO_2 supérieurs à 90 % peuvent être atteints. Cette technologie a l'avantage de pouvoir être adaptée aux installations existantes.

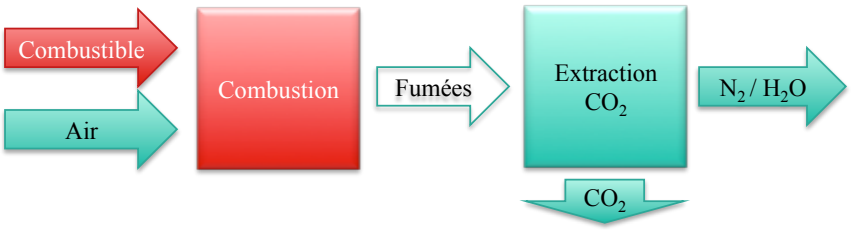


Figure I. 3 : Schéma du principe de la post-combustion.

b. Captage par pré-combustion

Le procédé de pré-combustion implique de « décarburer » le combustible avant la combustion. Le captage s'effectue donc en amont de la combustion.

Le combustible est traité dans un premier réacteur (réacteur catalytique), avec de la vapeur d'eau et de l'air ou de l'oxygène, de manière à produire du gaz de synthèse (syngas) composé essentiellement de monoxyde de carbone (CO) et d'hydrogène (H_2). La réaction du CO avec l'eau dans un second réacteur (réacteur de conversion, water-gas shift), permet d'obtenir davantage d'H_2 et de convertir le CO en CO_2 (R1). Le gaz de synthèse est alors très riche en CO_2 et H_2. Les deux composants ainsi obtenus, peuvent être séparés en un flux H_2 et un flux CO_2, par séparation physique (adsorption à l'aide de membranes ou cryogénisation) (Figure I. 4) (Gibbins et al. 2008).

Bien que les étapes de conversion du combustible soient plus complexes et plus coûteuses que dans les systèmes en post-combustion, les concentrations élevées de CO_2 qu'il est possible d'obtenir dans le réacteur de conversion (15 à 60%), facilitent ensuite la séparation du CO_2. L'hydrogène est ensuite utilisé pour produire de l'énergie, sans émission de CO_2. Cependant l'efficacité énergétique de l'hydrogène reste inférieure à celle du gaz naturel.

(R1)

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$

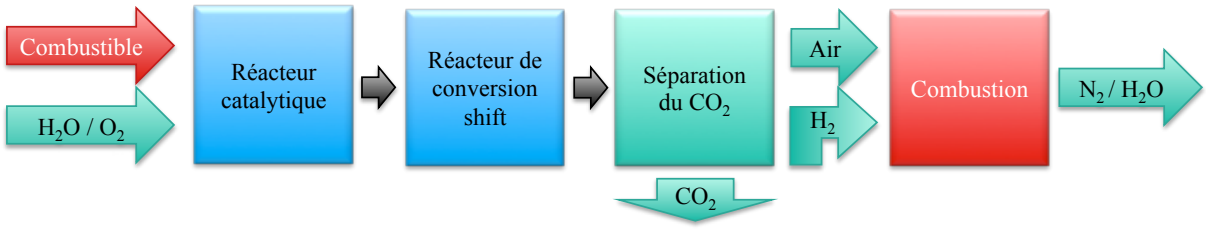


Figure I. 4 : Schéma du principe de la pré-combustion.

c. Captage par oxy-combustion

L'oxy-combustion est réalisée avec de l'air enrichi en oxygène (entre 90 et 95 %). Ce procédé conduit à la production de fumées présentant une concentration en CO_2 nettement plus élevée (environ 90 %) que dans le cas d'une combustion classique à l'air, facilitant alors sa récupération en aval de la chambre de combustion. En effet, les fumées de combustion sont essentiellement composées d'eau et de CO_2 ; la vapeur d'eau étant isolée du flux gazeux par condensation (Gibbins et al. 2008).

Les fumées de combustion peuvent être également recyclées dans la chambre de combustion afin de stabiliser sa température. En effet, au cours de l'oxy-combustion, la concentration élevée d'oxygène peut entraîner une augmentation importante de la température dans la chambre de combustion.

Figure I. 5 : Schéma du principe de l'oxy-combustion.

Les avantages de l'oxy-combustion :

Dans le cas d'un procédé de captage par oxy-combustion, l'efficacité de la combustion est très importante et supérieure à la combustion classique à l'air. En effet, l'enrichissement en oxygène en amont de la chambre de combustion, permet de diminuer la concentration en azote du comburant. Ainsi lors de la combustion, il n'y a pas de phénomène de dilution lié à la présence d'azote, ce qui permet d'atteindre des températures de combustion très élevées et donc de diminuer les pertes d'énergie (rendement thermique de la combustion considérablement amélioré, et diminution importante du volume des fumées générées). De plus, le procédé d'oxy-combustion permet de limiter les émissions de gaz azotés (NO_x, N_2O) qui sont responsables via la formation d'oxydants photochimiques, de la pollution par l'ozone de la troposphère (Anheden et al. 2005).

Les inconvénients de l'oxy-combustion :

L'étape essentielle et la plus consommatrice en énergie de l'oxy-combustion, est la séparation de l'oxygène et de l'azote, principalement par cryogénisation. Cette étape entraîne une pénalité en énergie importante. Si on ajoute à cette dernière la pénalité liée à la compression du CO_2 avant son transport et stockage, on atteint une pénalité énergétique équivalente à celle d'un système sans captage de CO_2. Ainsi, ce procédé prometteur nécessite des améliorations techniques et des réductions de coûts importantes au niveau de la séparation de l'air (Anheden et al. 2005).

De plus, malgré la forte concentration en CO_2 dans les fumées de combustion, des pourcentages relativement élevés d'impuretés sont observés : eau, argon (Ar, 0-5 %), azote (N_2, 0-15 %), oxygène (O_2, 0-7 %), dioxyde de soufre (SO_2, 0-1,5 %) (Li et al. 2009, Wang et al. 2012). Cependant, une purification complète du CO_2 avant son stockage n'est pas envisagée, car elle représente un coût et une consommation en énergie trop important (Anheden et al. 2005, Wang et al. 2012).

d. Conclusions sur le captage du CO_2

Actuellement, en terme d'efficacité et de coût, le captage par post-combustion, avec régénération des solvants est le plus compétitif (Renner 2013). Néanmoins, si on se concentre uniquement sur l'efficacité de combustion ainsi que sur la proportion relative en CO_2 en sortie de chambre de combustion, l'oxy-combustion est plus performante (90 % de CO_2 dans les fumées de combustion en sortie de chambre de combustion) (Gibbins et al. 2008).

Le développement du captage par oxy-combustion permettrait d'augmenter l'efficacité et le rendement de la combustion de la matière organique fossile. De récentes études ont en effet démontré que le captage par oxy-combustion pouvait être très efficace en terme de coût et d'énergie. Le pilote de Callide (Australie, Air Liquide) en oxy-combustion dans une centrale au charbon a permis le développement à la fois, (i) de la séparation de l'air pour la concentration en oxygène, et (ii) de la purification du CO_2 en aval de la chambre de combustion. Ainsi la mise en place de traitements spécifiques des fumées à permis d'obtenir un CO_2 de pureté supérieure à 99,99 %, avec des concentrations en oxygène de l'ordre de 3 ppm. Les émissions de polluants (SO_X, NO_X, CO) ont également été réduites.

Ce projet encore à l'échelle du pilote, est prometteur pour l'industrialisation du captage par oxy-combustion, comme un processus de récupération du CO_2 efficace en terme de coût et d'énergie, mais aussi au niveau environnemental avec une réduction importante des émissions de polluants.

1.2.2 Transport du CO_2

Si l'installation de production n'est pas située directement sur une formation géologique adaptée, le CO_2 capté doit être transféré jusqu'à une zone de stockage. Le coût du transport varie entre 0,5 et 10 €/t de CO_2 sur 100 km, en fonction du type de transport (Renner 2013).

Le CO_2 est le plus souvent acheminé par pipeline sous forme gazeuse, compressé à une pression supérieure à 80 bar. Le CO_2 peut également être acheminé en phase liquide par voie maritime, routière ou ferroviaire dans des citernes isothermes, dans ce cas il est compressé à environ 10 bar (Metz et al. 2005).

1.2.3 Stockage du CO_2

Plusieurs options de stockage sont envisagées comme (i) les veines de charbon inexploitables (140 à 400 milliards de tonnes de stockage possible de CO_2), (ii) les aquifères salins (4 000 à 10 000 milliards de tonnes), ou (iii) les réservoirs pétroliers déplétés (réservoir dont la production d'hydrocarbures est relativement faible, après un pic pétrolier, et dont la pression est limitée) (huile et gaz) (600 à 800 milliards de tonnes) (Bachu 2000, Kaldi et al. 2009).

Une formation géologique apte au stockage doit remplir certaines conditions essentielles (Bachu 2008) :

- Profondeur de plus de 800 m de roche (isolement de l'atmosphère, pour garantir le confinement pérenne du CO_2).
- Température et pression proches du point critique du CO_2 : 31,3 °C, 73,9 bar (le CO_2 injecté doit être supercritique dans la formation, en effet il sera alors plus dense et occupera ainsi moins de volume).
- Formation de grand volume.

Parmi les différentes options de stockage, les réservoirs de pétrole et de gaz déplétés présentent un avantage majeur. En effet ces sites de stockage ont prouvé leur potentiel de confinement par la rétention des hydrocarbures pendant des millions d'années. De plus, ces systèmes pétroliers déjà exploités, ont été largement étudiés (capacité de stockage, piège structural et stratigraphique...) (Kaldi et al. 2009). Enfin, la pression limitée d'un réservoir d'hydrocarbures déplété, permet l'injection de CO_2 à pression modérée, ce qui implique une diminution des coûts de compression du CO_2. Le stockage dans les réservoirs pétroliers déplétés est donc techniquement et énergétiquement favorable.

2. RECUPERATION ASSISTEE DE PETROLE - EOR

Outre son stockage dans des formations géologiques, le CO_2 peut également être capté pour être valorisé, par exemple pour usages chimiques ou alimentaires, pour la production de pétrole de synthèse mais également pour réaliser de la récupération assistée de pétrole (EOR).

2.1 Phases de production d'un réservoir pétrolier

Durant la « vie » d'un réservoir pétrolier, 2 à 3 phases de production d'huile se succèdent :

- ***Phase primaire de récupération (Satter et al. 2008) :***

Il s'agit de la phase de production initiale où l'écoulement du pétrole se fait naturellement, lié à une différence de pression entre le réservoir et le puits de production. Ainsi, le pétrole est drainé vers le puits de production puis vers la surface. Des pompes peuvent être utilisées par la suite pour maintenir la production de pétrole. Cette première phase s'arrête lorsque la pression du réservoir devient trop faible. Au cours de cette phase, 5 à 25 % de pétrole (initial, en place avant la production) peuvent être récupérés, en fonction du pétrole, des caractéristiques géologiques et de la pression initiale du réservoir.

- ***Phase secondaire de récupération (Dake 1978, Lyons et al. 2004, Satter et al. 2008) :***

Cette phase débute quand la production primaire devient trop faible. Des fluides (principalement de l'eau) sont injectés dans le réservoir, au niveau d'un puits d'injection, pour augmenter la pression et créer un écoulement artificiel du pétrole vers le puits de production. Au cours de cette phase 6 à 30 % de pétrole peuvent être récupérés.

- ***Phase tertiaire de récupération (Lake 1989, Jacquard 1991) :***

Ces techniques correspondent à des processus de récupération assistée de pétrole ou EOR (Enhanced Oil Recovery). Elles sont utilisées lorsque les réservoirs arrivent en fin de vie. 5 à 15% de pétrole peuvent être récupérés pour les huiles légères à intermédiaires, et beaucoup moins pour les huiles lourdes. Ces processus permettent d'améliorer l'écoulement de l'huile dans le réservoir en modifiant ses propriétés physiques et chimiques et ses interactions avec la roche réservoir.

Il faut noter que la tendance actuelle est de considérer l'EOR plus tôt dans le développement des réservoirs pétroliers, voire dans certains cas, dès leur mise en production.

2.2 Récupération tertiaire – EOR

Il existe trois principales techniques de récupération assistée de pétrole – EOR :

- Techniques chimiques (injection d'additifs) (Lake 1989).
- Techniques thermiques (principalement par injection de vapeur et dans une moindre mesure par combustion *in situ*) (Lake 1989, Castanier et al. 2003).
- Par injection de gaz (CO_2, N_2, gaz hydrocarboné) (Lake 1989, Jacquard 1991, Van Dyke 1997).

Ces techniques peuvent être combinées : solvant et vapeur, tensio-actifs et polymères, etc. Par ailleurs, il existe certaines techniques beaucoup plus confidentielles en terme d'application quoiqu'identifiées il y a plusieurs dizaines d'années, comme par exemple l'injection de bactéries.
Enfin une technique émergente consiste à optimiser la composition ionique de l'eau, et fait l'objet de nombreux programmes de recherche en 2015.
La décision de mettre en œuvre une technique EOR est bien évidemment liée à des critères techniques : adéquation entre les propriétés du réservoir pétrolier et la méthode EOR, mais aussi au contexte technico-économique mondial et local.

Globalement la production de pétrole par techniques EOR ne représente que ~ 5 % de la production mondiale. La technique la plus largement utilisée est l'injection de vapeur (~ 62 %) suivie par l'injection de gaz (25 %) et en dernier l'injection de produits chimiques (13 %, majoritairement en Chine).

Les trois principaux processus d'EOR vont être brièvement décrits.

2.2.1 EOR chimiques

Les techniques de récupération assistée de pétrole chimiques consistent en l'injection d'eau et d'additifs, principalement des polymères et dans une moindre mesure des tensio-actifs.
Les polymères sont utilisés pour viscosifier l'eau injectée dans les réservoirs d'huile visqueuse, afin d'améliorer le balayage de l'huile par l'eau.
En abaissant la tension interfaciale entre l'huile et l'eau d'injection, les tensio-actifs réduisent très significativement le piégeage capillaire. A l'échelle microscopique, la récupération peut être de quasi 100%. L'injection de tensio-actifs se fait généralement en association avec les polymères pour combiner une excellente efficacité à petite échelle avec un balayage à grande échelle amélioré.

2.2.2 EOR thermiques – Injection de vapeur et Combustion *in situ*

L'**injection de vapeur** est une des premières techniques EOR mise en œuvre (dès 1930) et demeure la plus largement utilisée à l'heure actuelle. L'essentiel de l'énergie transmise au réservoir par cette technique, est lié à la condensation de la vapeur injectée (enthalpie de condensation). La viscosité de l'huile peut être réduite de plusieurs ordres de grandeur grâce à cet apport de chaleur, amenant des gains de production très significatifs.

La **combustion *in situ*** est une technique de récupération assistée du pétrole très ancienne. Mise en œuvre depuis 90 ans, cette technique reste néanmoins peu utilisée et comporte certains risques. Il s'agit d'injecter du gaz oxygéné (air ou air enrichi en oxygène) pour générer une combustion dans le réservoir. Une fraction de l'huile est consommée par cette combustion et la chaleur générée réchauffe l'huile restante en abaissant sa viscosité. La qualité de l'huile peut également être modifiée (craquage, oxydation…). Les gaz de combustion générés in situ, combinés à la réduction de la viscosité de l'huile facilitent le transport de l'huile des injecteurs vers les producteurs. Cette technique peut être utilisée sur les huiles lourdes et très lourdes (Pratz 1982, Castanier et al. 2003) nécessitant alors un dispositif d'allumage afin d'initier la combustion. L'injection d'air ou d'air enrichi peut aussi être mise en œuvre dans les réservoirs d'huile légère, le mécanisme principal étant plutôt dans ce cas à rattacher à la technique d'injection de gaz, les effets thermiques étant moindres.

2.2.3 EOR par injection de gaz

Les techniques de récupération assistée de pétrole par injection de gaz correspondent à l'injection dans le réservoir de gaz à haute pression, de type hydrocarboné, CO_2 ou N_2. Le gaz se mélange avec l'huile, diminue sa viscosité et améliore son écoulement vers le puits de production. La quantité récupérée dépend des caractéristiques de l'huile, du gaz, ainsi que de la pression et de la température du réservoir.

Parmi ces processus, l'EOR via l'injection de CO_2 est une solution qui peut être très efficace. Déjà utilisée depuis environ 40 ans, notamment aux Etats Unis, elle connait un intérêt grandissant dans le contexte de réduction des émissions de CO_2. En effet, d'une part, le CO_2 possède l'avantage majeur d'être supercritique dans les conditions de réservoirs, et donc d'être fortement miscible dans les hydrocarbures (Gozalpour et al. 2005), d'autre part une partie significative du CO_2 reste piégée dans le réservoir.

La récupération assistée de pétrole par injection de CO_2 se fait via deux processus, déplacement miscible ou immiscible, dépendant de la température, de la pression et des caractéristiques de l'huile (Van Dyke 1997, Lyons et al. 2004).

- ***Déplacement miscible :***

Le CO_2 injecté se mélange complètement dans l'huile, pour former un fluide à faible viscosité. 4 à 12 % de pétrole supplémentaire peuvent être récupérés par ce processus, mais les conditions de réservoirs doivent être adéquates (réservoir profond à au moins 1200 m de profondeur, densité de l'huile supérieure à 22 °API, soit une masse volumique inférieure à 0,922 kg/L à 15 °C).

- ***Déplacement immiscible :***

Si la pression du réservoir est trop faible et la densité de l'huile trop élevée, le CO_2 ne se mélange pas complètement à l'huile, mais entraîne une augmentation de son volume, diminue sa viscosité et augmente sa mobilité. C'est principalement le cas des huiles visqueuses et/ou lourdes ; le CO_2 et l'huile forment alors deux phases bien distinctes. Le gain reste en général plus modeste, mais peut représenter 18 % de la fraction déjà produite avant injection de CO_2.

Le processus de déplacement miscible ou quasi miscible est le plus commun dans les différents cas d'EOR au CO_2. L'injection de CO2 peut provoquer une précipitation des asphaltènes de l'huile (fractions organiques présentes dans les pétroles dont la masse moléculaire est très élevée, insoluble dans le *n*-heptane, (Boussingault 1837), qui entraîne une diminution de la perméabilité de la roche réservoir et ainsi du taux de récupération de l'huile.

Dans les deux cas de déplacement (miscible ou immiscible), une partie du CO_2 injecté reste piégé dans le réservoir (environ 60 %). En cas de déplacement immiscible, la proportion de CO_2 stockée peut être plus importante (Gozalpour et al. 2005).

Sachant que l'étape de captage du CO_2 est la plus énergivore et donc la plus coûteuse, réaliser de l'EOR couplée au CTSC permettrait (i) d'augmenter la récupération de l'huile mais également (ii) de stocker une partie du CO_2 injecté. La production supplémentaire d'huile réalisée via l'EOR pourrait compenser en partie ou intégralement le coût du captage (Bachu 2004, Kuuskraa et al. 2011, Attavitkamthorn et al. 2013).

Finalement injecter du CO_2 dans un réservoir d'hydrocarbures déplété peut conduire à, (i) **augmenter la production d'huile (EOR)** et/ou (ii) à **diminuer les émissions atmosphériques par géo-séquestration du CO_2 (CTSC)**.

Excepté dans certains cas d'EOR où le CO_2 provient de gisements naturels ou d'usine de gazéification (exemple de Weyburn – Canada, (Cantucci et al. 2009)), EOR et CTSC nécessitent tous deux une première étape de capture du CO_2. Or le mode de captage définit la nature et la concentration des impuretés qui accompagnent le CO_2 (De Visser et al. 2008).

3. OXYDATION DES HYDROCARBURES

Les impuretés (N_2, O_2, Ar, SO_X, NO_X...) associées au CO_2, peuvent modifier les propriétés thermodynamiques du CO_2, et ainsi affecter les différentes étapes de l'EOR et du CTSC (compression, transport, injection...) (Wang et al. 2011, Mikunda 2012). De nombreux auteurs se sont déjà penchés sur les conséquences des impuretés sur les installations de l'EOR et du CTSC, particulièrement les interactions avec les matériaux du puits d'injection, les roches du réservoir et de la couverture (Renard et al. 2011, Wang et al. 2011, Wang et al. 2012, Belgodere et al. 2013, Corvisier et al. 2013, Sterpenich et al. 2013, Lu et al. 2014, Renard et al. 2014). En revanche, peu d'études se sont intéressées aux conséquences de l'injection d'impuretés avec le CO_2 sur les hydrocarbures résiduels. Notamment, après un captage par oxy-combustion, le CO_2 est associé à de l'oxygène en proportion importante (jusqu'à 7 % (Li et al. 2009)). Les hydrocarbures contenus dans le réservoir, peuvent alors subir des processus d'oxydation. Dans des conditions de réservoirs pétroliers, basse température – haute pression (BT – HP, < 200 °C, 10 à 1000 bar), on parle d'une oxydation à basse température.

3.1 Modèles cinétiques d'oxydation

L'oxydation des hydrocarbures est complète si l'apport en oxygène est suffisant et si la durée réactionnelle est suffisante. Cette réaction exothermique conduit à la formation de CO_2 et d'eau (R2) (Emanuel et al. 1984).

(R2)

$$C_nH_m + (n + \frac{m}{4})\, O_2 \rightarrow n\, CO_2 + \frac{m}{2}\, H_2O$$

Pour comprendre et décrire précisément le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures, il est nécessaire d'étudier les produits intermédiaires (identification et abondance relative). La majorité des données de la littérature, sur l'oxydation à basse température des hydrocarbures, concerne des travaux (i) ne simulant pas des conditions de réservoirs pétroliers (BT – HP) et/ou (ii) n'analysant pas l'intégralité des composés oxygénés formés.

Par exemple, Khansari et al. ont étudié l'oxydation à basse température d'une huile lourde en présence d'oxygène par ATG (Analyse Thermo-Gravimétrie), à pression atmosphérique. Ils proposent un schéma réactionnel arbitraire, non validé par comparaison avec des données expérimentales précises. En effet, la nature des produits oxygénés est proposée uniquement par comparaison avec des ratios de groupes fonctionnels obtenus par analyse élémentaire (C, H, O) et reste donc très hypothétique. Ce type d'interprétation basé sur des analyses élémentaires ne peut pas être appliqué de façon fiable sur des composés issus d'une huile. En effet, cette approche a été élaborée initialement pour des charbons, matrice solide et très complexe (Krevelen 1961) très différente d'une huile même lourde**.** Puisque les produits de l'oxydation n'ont pas été déterminés mais supposés, le modèle thermodynamique proposé n'est pas satisfaisant (Khansari et al. 2014a, Khansari et al. 2014b).

La compréhension et la maîtrise des phénomènes d'oxydation requièrent la détermination d'un modèle cinétique détaillé, composé d'un ensemble de réactions élémentaires appelé mécanisme réactionnel, auxquelles sont associés des paramètres cinétiques fondamentaux qui ne sont donc pas des variables d'ajustement. L'oxydation des hydrocarbures a été largement étudiée, surtout en phase gazeuse ou supercritique ; elle s'effectue par le biais de réactions radicalaires et de nombreux modèles cinétiques ont été écrits, mais pour le moment aucun ne s'applique en l'état, aux conditions de réservoirs pétroliers (BT – HP).

Ces modèles d'oxydation dépendent de la température et sont classés en trois catégories, (i) modèles à température et pression atmosphériques dans un contexte environnemental (contamination aux hydrocarbures et barrières géologiques) (Elie et al. 2000, Faure et al. 2003) (ii) modèles cinétiques de basse température (300 – 650 °C), (iii) modèles cinétiques de haute température (> 650 °C) à faible pression (Warnatz 1983, Battin-Leclerc 2008, Battin-Leclerc 2008, Biet et al. 2008).

La plupart des réservoirs pétroliers ont une température inférieure à 200 °C ; la chimie de l'oxydation des hydrocarbures dans des conditions de réservoirs se rapproche donc du modèle cinétique à basse température. La première étude de l'oxydation à basse température des *n*-alcanes a été réalisée par Knox et al. en 1967 (Knox et al. 1967), suivis par Fish en 1968 (Fish 1968). Depuis, les mécanismes cinétiques détaillés d'oxydation des *n*-alcanes ont beaucoup évolué, notamment au niveau de la précision des paramètres cinétiques, facteur pré-exponentiel, coefficient de température et énergie d'activation (Battin-Leclerc 2008).

En plus de la température, la pression est un autre paramètre influençant la cinétique des réactions d'oxydation (de 10 bar pour les réservoirs déplétés à 1000 bar pour les réservoirs profonds - pour des raisons économiques les projets d'EOR au CO_2 sont limités à une pression de 350 bar maximum). Dans les modèles d'oxydation à basse température, la nature des réactions élémentaires ainsi que leurs paramètres cinétiques, ont été validés à des pressions inférieures ou égales à 30 bar (Battin-Leclerc 2008). Il n'y a aucune validation des modèles cinétiques dans des conditions de réservoirs pétroliers dans la littérature.

3.2 Oxydation à basse température (250 – 600 °C)

Au cours du processus d'oxydation à basse température, de nombreux composés oxygénés, composés intermédiaires d'oxydation des hydrocarbures, sont produits ; comme des peroxydes, des aldéhydes, des cétones, des alcools, des acides carboxyliques (Faure et al. 2003, Shahbazi et al. 2007, Niu et al. 2011)... Leur potentielle accumulation dans le réservoir peut entraîner la formation de flammes froides et/ou l'apparition d'une auto-inflammation.

3.2.1 Mécanisme d'oxydation d'après Battin-Leclerc (Battin-Leclerc 2008)

Ici sont décrites les réactions d'oxydation des alcanes linéaires, branchés ou cycliques.

A basse température (< 250 °C), la création des premiers radicaux est principalement due aux amorçages **bimoléculaires**, soit entre deux molécules organiques soit entre une molécule organique et l'oxygène (R3). En présence d'une concentration relativement importante d'oxygène, les amorçages avec l'oxygène sont dominants. Ces réactions sont définies par un transfert d'hydrogène, du réactif de départ vers l'oxygène. Les premiers radicaux alkyles R•, contenant le même nombre de carbone que le réactif initial RH, ainsi que des radicaux hydroperoxyle HO_2•, sont formés. L'énergie d'activation de cette réaction est de l'ordre de 200 $kJ.mol^{-1}$.

Des amorçages unimoléculaires peuvent également avoir lieu. Ils sont définis par la rupture homolytique d'une liaison C-C, C-H, C-O ou O-H, du réactif de départ. Ces réactions possèdent une forte énergie d'activation, entre 300 et 400 $kJ.mol^{-1}$; elles ne sont donc possibles qu'à haute température.

Ainsi à basse température en présence d'oxygène, les amorçages bimoléculaires avec l'oxygène sont prépondérants et permettent la création des premiers radicaux.

(R3)

$$RH + O_2 \rightarrow R\bullet + \bullet OOH$$

Le radical alkyle issu du réactif de départ, peut ensuite réagir par addition d'oxygène (R4), pour former un radical peroxyalkyle ROO•. Cette réaction consiste en l'addition d'un radical sur la double liaison de l'oxygène, et possède une énergie d'activation quasi nulle.

(R4)

$$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$$

Ce radical peroxyalkyle ROO• peut s'isomériser, via un état de transition cyclique permettant le transfert interne d'hydrogène, pour donner un radical hydroperoxyalkyle •QOOH (R5).

(R5)

$$ROO\bullet \rightarrow \bullet QOOH$$

Le radical hydroperoxyalkyle •QOOH peut alors se décomposer pour former des composés oxygénés de mêmes nombres de carbones que le réactif de départ (éthers cycliques, cétones, aldéhydes...) et des radicaux hydroxyles •OH (R6). Cette décomposition par β-scission se définit par la rupture d'une liaison en β du point radicalaire.

(R6)

$$\bullet QOOH \rightarrow R^1COR^2 \text{ (cétones)} + \bullet OH$$
$$\bullet QOOH \rightarrow R^1CO \text{ (aldéhydes)} + \bullet OH$$

Le radical hydroperoxyalkyle •QOOH peut également subir une seconde addition d'oxygène et former un radical hydroperoxyperoxyalkyle •OOQOOH (R7).

(R7)

$$\bullet QOOH + O_2 \rightarrow \bullet OOQOOH$$

Le radical hydroperoxyperoxyalkyle •OOQOOH peut lui aussi s'isomériser pour former un radical dihydroperoxyalkyle $\bullet U(OOH)_2$ (R8).

(R8)

$$\bullet OOQOOH \rightarrow \bullet U(OOH)_2$$

La décomposition de ce dernier radical entraîne la formation de composés de types hydroperoxydes (cétohydroperoxyalcanes, hydroperoxyalcénes...) (R9).

(R9)

$$\bullet U(OOH)_2 \rightarrow R_1COR_2OOH \text{ (cétohydroperoxyalcanes)}$$

La décomposition de ces composés hydroperoxydes conduit à la production de radicaux hydroxyles •OH qui vont rapidement réagir par métathèse avec le réactif de départ pour former de nouveaux radicaux alkyles (R10).

(R10)

$$RH + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O$$

En effet, l'énergie de liaison O-OH est très faible, et les composés hydroperoxydes peuvent facilement se décomposer et entraîner une multiplication du nombre des radicaux •OH, et de ce fait entraîne une augmentation de la vitesse de réaction.

La multiplication des radicaux, la forte exothermicité des réactions d'oxydation, et l'augmentation exponentielle avec la température de la vitesse de la plupart des réactions élémentaires, expliquent l'augmentation de la réactivité liée à l'apparition de flammes froides, mais également de phénomènes transitoires violents, tels que les auto-inflammations.

3.2.2 Flammes froides

Les flammes froides correspondent à un type de combustion des hydrocarbures. Elles entraînent une augmentation rapide et transitoire de la cinétique d'oxydation. En effet, elles reflètent la consommation des peroxydes du système. La combustion s'arrête donc lorsque le système ne contient plus de péroxydes. Expérimentalement, les flammes froides peuvent être identifiées par une augmentation rapide de la température (quelques dizaines de degrés au-dessus de la température de consigne), et de la pression en réacteur fermé. Plusieurs flammes froides peuvent se succéder (Buda 2006, Battin-Leclerc 2008).

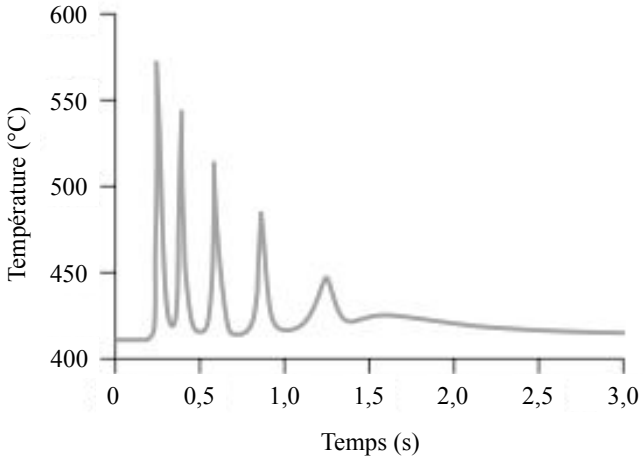


Figure I. 6 : Exemple de flammes froides multiples lors de l'oxydation du *n*-butane en réacteur fermé (Buda 2006).

3.2.3 Auto-inflammation

L'auto-inflammation est une combustion vive. Elle présente une cinétique très élevée, et se produit jusqu'à son terme (lorsque le système ne contient plus de réactifs), sans que l'on puisse arrêter la réaction à un stade intermédiaire. C'est la succession de flammes froides qui permet au système d'atteindre une température dite critique, et d'accéder à l'auto-inflammation.

La température d'auto-inflammation dépend des propriétés chimiques et physiques du réactif mais aussi de la pression et de la température du système, de la concentration en oxygène, du volume et de la forme du système (Albahri 2003).

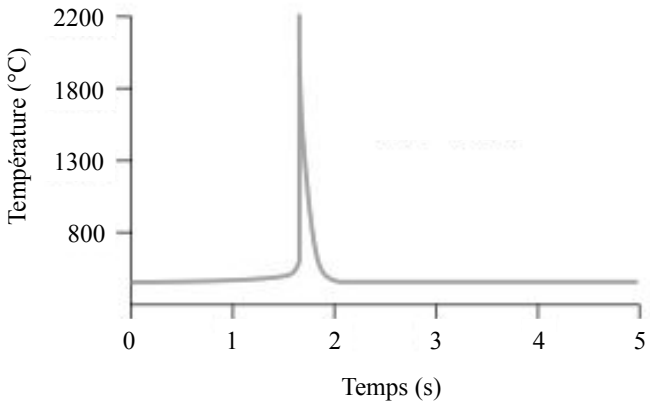


Figure I. 7 : Exemple d'auto-inflammation lors de l'oxydation du *n*-butane en réacteur fermé (Buda 2006).

4. RISQUES LIES A L'INJECTION DE CO_2 DANS DES RESERVOIRS PETROLIERS DEPLETES

Outre les risques inhérents à l'injection de CO_2, la présence d'oxygène, dans le cas d'un captage par oxy-combustion, peut entraîner l'oxydation dans le réservoir des hydrocarbures résiduels, et induire l'apparition de phénomènes tels que l'auto-inflammation (cf. § 3.2). Ces phénomènes d'auto-inflammation qui ne sont pas souhaités dans le cas d'un stockage, sont nécessaires dans le cas d'EOR via la combustion *in situ* mais présentent de nombreux risques.

4.1 Risques du stockage de CO_2 lors du CTSC

Les principaux risques du CTSC sont liés à des fuites de CO_2, massives ou diffuses. Le CO_2 est un gaz asphyxiant ; un relargage massif de CO_2 dans une vallée ou une zone urbanisée aurait des conséquences humaines et écologiques très importantes. De plus, des cas de fuites diffuses peuvent être possibles au niveau des puits d'injection ou d'observations, et au niveau du réservoir. Ces fuites peuvent être dues (i) à la variation de la perméabilité de la roche réservoir ou des matériaux de puits par dissolution de minéraux, et/ou (ii) à la formation ou la réactivation possible de failles liées à l'augmentation de la pression lors de l'injection du CO_2 comprimé (Renard et al. 2011, Belgodere et al. 2013, Jobard et al. 2013). De plus, l'injection de CO_2 en contexte de captage par oxy-combustion peut induire l'oxydation des hydrocarbures et entraîner la formation de nombreux composés oxygénés notamment des peroxydes. Leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi que leur potentielle accumulation, peuvent induire une auto-inflammation (augmentation de pression, de température...), et modifier les propriétés du réservoir. L'apparition de nouvelles fractures peut alors entraîner des fuites au niveau du site de stockage et créer des problèmes d'étanchéité.

Dans le cas de l'obligation légale de réversibilité du stockage dans un réservoir pétrolier déplété, il importe de quantifier l'évolution de la teneur en oxygène dans le réservoir. En effet, la production simultanée d'oxygène et d'hydrocarbures peut s'avérer explosive dans les puits et les installations de surface.

4.2 Risques de l'EOR

Dans le cas de l'EOR par injection de gaz (dans notre cas le CO_2), la présence d'oxygène (captage par oxy-combustion) peut entrainer l'apparition d'auto-inflammations. Dans ces conditions l'EOR par injection de gaz est associé à un second processus d'EOR par combustion *in situ.* Même si les propriétés d'explosivité des hydrocarbures en présence d'oxygène sont utilisées depuis plusieurs années dans le cadre de l'EOR par combustion *in situ,* ce processus requiert une phase d'ignition et présente des risques et des incertitudes significatives liées aux réactions d'oxydation. Ces réactions exothermiques sont en effet difficiles à maîtriser au sein du réservoir pétrolier, et doivent impérativement être évitées dans les pipelines, les puits et en surface pour exclure tout risque d'explosivité.

4.3 Etude préliminaire – « Oxidation of *n*-hexadecane and crude oil in response to injection of a CO_2/O_2 mixture under depleted reservoir conditions: Experimental and kinetic modeling preliminary »

Une étude préliminaire d'oxydation en conditions de réservoirs pétroliers (BT – HP) initié lors de mon travail de recherche de Master 2 (février à juin 2011), a été publiée dans IJGGC (International Journal of Greenhouse Gas Control). Ces travaux essentiellement qualitatifs ont permis de mettre en évidence, expérimentalement et via une simulation à partir d'un modèle cinétique détaillé en conditions de réservoirs déplétés, deux types d'oxydation dépendant de la température, (i) une oxydation lente et (ii) une oxydation forte ou auto-inflammation.

OXIDATION OF *N*-HEXADECANE AND CRUDE OIL IN RESPONSE TO INJECTION OF A CO_2/O_2 MIXTURE UNDER DEPLETED RESERVOIR CONDITIONS: EXPERIMENTAL AND KINETIC MODELING PRELIMINARY RESULTS

Claire PACINI-PETITJEAN[a], Pierre FAURE[b], Valérie BURKLE-VITZTHUM[c], Aurélien RANDI[a] and Jacques PIRONON[a]

[a] CNRS, Université de Lorraine, CREGU, UMR 7359 GeoRessources, BP 70239, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

[b] CNRS, Université de Lorraine, UMR 7360 LIEC, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

[c] CNRS, Université de Lorraine, UMR 7274 LRGP, Nancy, F-54001, France

RESUME

La géo-séquestration du CO_2 dans des réservoirs d'hydrocarbures, semble être une solution prometteuse pour réduire les émissions de gaz à effet de serre, provenant de la combustion de matière organique fossile. Cependant, les gaz résiduels de la combustion ne sont pas uniquement composés de CO_2 et peuvent être associés à des gaz annexes. Dans le cas de l'oxy-combustion, l'oxygène est considéré comme le gaz annexe majeur, qui peut être présent en proportion élevée ($\leq$ 7 %). L'oxygène injecté avec le CO_2, peut induire l'oxydation des hydrocarbures ; il est donc essentiel d'évaluer les conséquences de l'oxydation sur le stockage. Les mécanismes d'oxydation sont étudiés par une double approche : modélisations expérimentales et numériques. Dans un premier temps, la pyrolyse d'un hydrocarbure modèle (*n*-hexadécane) sous atmosphère de CO_2 démontre l'absence de réactions chimiques entre les hydrocarbures et le CO_2. Puis, les expériences d'oxydation sont réalisées sur (i) un *n*-alcane et (ii) une huile naturelle, par injection d'air dans un réacteur fermé. Les résultats expérimentaux et de modélisation montrent 2 types d'oxydation dépendant de la température : une oxydation modérée, et une auto-inflammation. Les simulations sont globalement en accord avec les expérimentations mais nécessitent une adaptation aux conditions de basse température – haute pression. Les résultats préliminaires obtenus au cours de ces travaux, soulignent les conséquences de l'oxydation sur (i) la composition de l'huile, (ii) sur les risques liés à une auto-inflammation en contexte d'injection de mélange de gaz (CO_2/O_2) dans un système pétrolier.

ABSTRACT

CO_2 capture and storage in hydrocarbon reservoir seems to be a good solution to reduce greenhouse gas emissions. However, combustion residual gases are not only composed of CO_2 but also associated with minor gases. In the case of oxy-combustion, the main minor gas is oxygen in elevated proportion (up to 7 %). O_2 injection can induce hydrocarbon oxidations and hence it is necessary to evaluate its consequences on the storage. Hydrocarbon oxidations were studied with a double approach: experiments and kinetic modeling. In a first step, pyrolysis of a model hydrocarbon (*n*-hexadecane) in CO_2 atmosphere reveals no chemical reactivity between hydrocarbons and CO_2. Experimental oxidations were then carried out by injecting artificial air in a closed reactor on (i) a pure *n*-alkane (*n*-hexadecane) and, (ii) a natural crude oil. Results of both experimental and numerical modeling showed two oxidation types depending on temperature: a low oxidation, and an auto-ignition. The simulation results were globally in agreement with experiments but need to be adapted to low–temperature – high-pressure conditions. The preliminary findings of this investigation emphasize on the oxidation consequences (i) on oil composition and (ii) risk (auto-ignition) in context of gas mixture injection (CO_2/O_2) in petroleum system.

KEYWORDS

Carbon dioxide, storage, hydrocarbons, oxidation product, pyrolysis, analysis, kinetic modeling

1. INTRODUCTION

Fossil organic matter (coal, crude oil, gas) combustion provides 85 % of global world energy needs. This combustion is considered as the major source of anthropogenic carbon dioxide (CO_2) in the atmosphere, leading to its continuous concentration increase. It is now accepted that this CO_2 production contributes to the earth global warming (Metz et al. 2005). CO_2 geological storage (CCS, CO_2 Capture and Storage) is considered as a viable option to reduce the emission of this major greenhouse gas. CO_2 geo-sequestration consists of the following steps: (i) CO_2 capture at the industrial source, (ii) transportation from the source to the storage location mainly by pipeline, and (iii) long-term storage in a deep geological reservoir. Among the different storage options, oil and gas fields have proved their potential of containment by the retention of hydrocarbons for millions years. Moreover, these sites, already exploited, present the advantage (i) to be widely studied (storage capacity, structural and stratigraphic patterns...) (Kaldi et al. 2009) and (ii) to be depleted. The limited pressure in a depleted reservoir due to the former hydrocarbon production, implies that CO_2 is injected at moderate pressure, which is technically and economically favorable.

Gas mixture derived from fossil organic matter combustion is mainly composed of CO_2 but also contain numerous minor gases. The compositions of these minor gases depend on the chemical characteristics of the combustible and on the CO2 capture processes. In particular, oxy-combustion capture process (combustion with elevated oxygen concentration: 90-95 %) allows a better combustion efficiency than the classic air combustion. In this case of capture, residual gases contain mainly CO_2 but also water vapor, and minor compounds (Ar 0-5 %, N_2 0-15 %, O_2 0-7 %, SO_2 0-1.5 %) (Li et al. 2009). Water is generally removed from gas mixture by condensation. A complete separation of CO_2 from the other minor gases is not desirable, because of a too important energetic consumption and cost (Anheden et al. 2005, Wang et al. 2012).

Several studies have already focused on consequences of gas impurities associated with CO_2 injection on CCS installations, wells, reservoirs and seals. On the other hand, few studies have examined the impacts of CO_2 and the minor gases on hydrocarbons remaining in depleted oil and gas reservoirs (Renard et al. 2011, Renard et al. 2011, Wang et al. 2011, Belgodere et al. 2013, Corvisier et al. 2013, Sterpenich et al. 2013, Lu et al. 2014). Especially, injection of O_2 associated with CO_2 after oxy-combustion capture can induce oxidation of the hydrocarbons contained in the oil reservoirs. As a consequence of the oxidation process, several oxygenated products such as peroxides, aldehydes, ketones, alcohols, and acids, can be produced (Shahbazi et al. 2007). The chemical properties of these oxygenated products, and their potential accumulation can induce auto-ignition, which can lead to the modification of the physical and chemical reservoir properties (fracturing, over pressure, higher temperature).

However, the majority of the studies do not replicate the reservoir conditions, and more importantly they do not take into account the analysis of all the oxygenated compounds produced. For example, Khansari et al. (Khansari et al. 2014, Khansari et al. 2014) investigate the oxidation of heavy oil (Lloydminster, Canada) in presence of oxygen in a thermo-gravimetric analysis (TGA) study to simulate low temperature oxidation (LTO), but at

atmospheric pressure. Based on a simple comparison of the functional group ratios approximated from the elemental analysis (C, H, and O), they proposed an arbitrary reaction scheme. Because, the products of the oxidation are not really determined but only assumed, the simulation of the TGA oil oxidation experiment could be systematically flawed.
On the other hand, some authors (Shahbazi et al. 2007, Gui et al. 2010, Niu et al. 2011) studied LTO on oils of different densities. They performed the analysis of main oxygenated compounds using gas chromatography, and proposed global oxidation reactions to explain the product distribution during LTO. However, since the oil consists of a complex mixture of numerous organic compounds, it is difficult to identify all the products after oxidation and, consequently, to propose a detailed kinetic model of oxidation. On the otherhand, the study of the oxidation of representative single hydrocarbons (model compounds) will identify products and their distribution in order to determine the reaction mechanisms of oxidation (Faure et al., 2003).

Oxidation chemistry of hydrocarbons and especially alkanes is well understood (Walker et al. 1997, Miller et al. 2005, Battin-Leclerc 2008) but concerns mainly high temperature – low pressure (HT-LP) conditions, especially for engine optimization. For example, several detailed oxidation kinetic models of *n*-alkanes (*n*-butane – *n*-decane) at intermediate temperatures (above 550 K) and at limited pressure (< 5 MPa) are already published (Pitz et al. 1986, Cord et al. 2012). Other studies focused on hydrocarbon oxidation at ambient temperature and pressure with emphasis on the environmental aspect (i.e. hydrocarbon contamination or geological barrier) (Elie et al. 2000, Faure et al. 2003). These works allow the determination of the major mechanisms occurring during oxidation of hydrocarbons, but these models need to be upgraded for long-term storage under conditions, i.e. low temperature (< 473 K) and high pressure (5 MPa to 20 MPa).
Most of the data available in the literature on hydrocabon oxidation concern mainly (i) real oil with only descriptive interpretation or (ii) more detailed simplified system but not compatible with reservoir conditions.

Oxidation mechanisms of hydrocarbons in a homogeneous phase are well described via free-radical chemistry. The hydrocarbon oxidation involves the production of peroxy radicals (Bahrini et al. 2012) leading to the formation of a high variety of intermediate oxygenated compounds (acids, ketones, alcohols…) until transformation into the final products, i.e., water and CO_2 (Walker et al. 1997). Oxidation reactions are mainly exothermic; the production and accumulation of peroxides with temperature increase until a critical value and can induce the auto-ignition of hydrocarbons (Pollard 1977, Pitz et al. 1986). Auto-ignition depends mainly on combustible type, temperature and oxygen proportion (Albahri 2003). As the auto-ignition can affect the petroleum system (fracturing) due to over pressure and higher temperature and especially its sealing properties in the context of CO_2/O_2 injection, oxidation needs to be better understood in the long term, under reservoir conditions.

To extrapolate processes to geological times, the combination of experiments and kinetic numerical modeling is used (Nguyen et al. , Burklé-Vitzthum et al. 2011). In this paper, we have selected a detailed kinetic model, generated by the software EXGAS (Battin-Leclerc et al. 2010). This detailed kinetic model compared to a global model (Khansari et al. 2014, Khansari et al. 2014), is not empirical and uses detailed free-radical reactions

representing what happens at the molecular scale. The detailed modeling gives the possibility to simulate the oxidation chemistry initially at the laboratory scale and then to extrapolate the results to geological times. Kinetic modeling was performed on a model compound, *n*-hexadecane, corresponding to an aliphatic structure, representative of a crude oil. Concurrently with numerical modeling, experiments in a closed reactor were carried out (i) on the same model compound (*n*-hexadecane) to validate the model, and (ii) on a crude oil, in order to simulate CO_2/O_2 storage in more representative conditions (complexity of a real crude oil composition) and (iii) to provide qualitative identification of the oxygenated products. Among these oxygenated products, CO_2 is one of the final products. Quantifying CO_2 production is essential. However, in order to measure CO_2 produced, our experiments need to be conducted in an atmosphere, initially free of CO_2. Before using a substitute for CO_2, it is necessary to ensure that no chemical reaction between CO_2 and hydrocarbons occurs under reservoir conditions as generally admitted but not yet confirmed in the scientific literature. Pyrolysis experiments (623 K and 70 MPa) carried out in CO_2 and N_2 atmospheres, aim to demonstrate that the energy necessary to open the C=O bonds in CO_2 is not attained at 623K and by consequence under reservoir conditions.

The main objectives of this study are (i) to confirm the absence of chemical reaction between CO_2 and hydrocarbons under reservoir conditions, and more precisely that CO_2 cannot oxidize hydrocarbons, (ii) to simulate the storage of CO_2 derived from oxy-combustion (CO_2/O_2 mixture) in an oil reservoir by using closed reactor (a) experiments and numerical simulation on a model compound (*n*-hexadecane), and (b) experiments on actual crude oil. In short, this paper aims to improve our knowledge on the chemical influence of O_2 on a petroleum reservoir in response to injection of a CO_2/O_2 mixture.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Experimental

2.1.1 Reagents

Pyrolysis and oxidation were carried out with a model compound, i.e., *n*-hexadecane (Sigma, purity 99+ %) in nitrogen atmosphere (Air Products, $H_2O < 2$ ppm; $O_2 < 3$ ppm; light hydrocarbons (as CH_4) < 0.5 ppm) and CO_2 atmosphere (Air Liquide, CO_2 N45, $O_2 < 10$ ppm, $N_2 < 25$ ppm, $H_2O < 7$ ppm, $C_nH_n < 5$ ppm, $H_2 < 1$ ppm, $CO < 2$ ppm). Oxidation experiments were also performed with a natural crude oil (Pechelbronn Alsace, France), sampled unaltered from an oil spring. Spectroscopic (Figure 1a), molecular characterization (Figure 2a) and elemental analysis of the Pechelbronn oil (C: 85.70 %, H: 12.96 %, O: 0.32 %, S: 0.45 %) showed the quasi absence of oxygenated compounds.

To simulate the injected gas storage, artificial air (Air Products, N_2 (79.1 %, +/- 1 %) + O_2 (20.9 %, +/- 1 %); $H_2O < 3$ ppm; $CO + CO_2 < 1$ ppm; light hydrocarbons (as CH_4) < 0.2 ppm) was injected into the reactor. An experiment using pure nitrogen was

also carried out as the control experiment. Artificial air was selected rather than a mixture of $CO_2 + O_2$, to be able to quantify CO_2 production during oxidation.

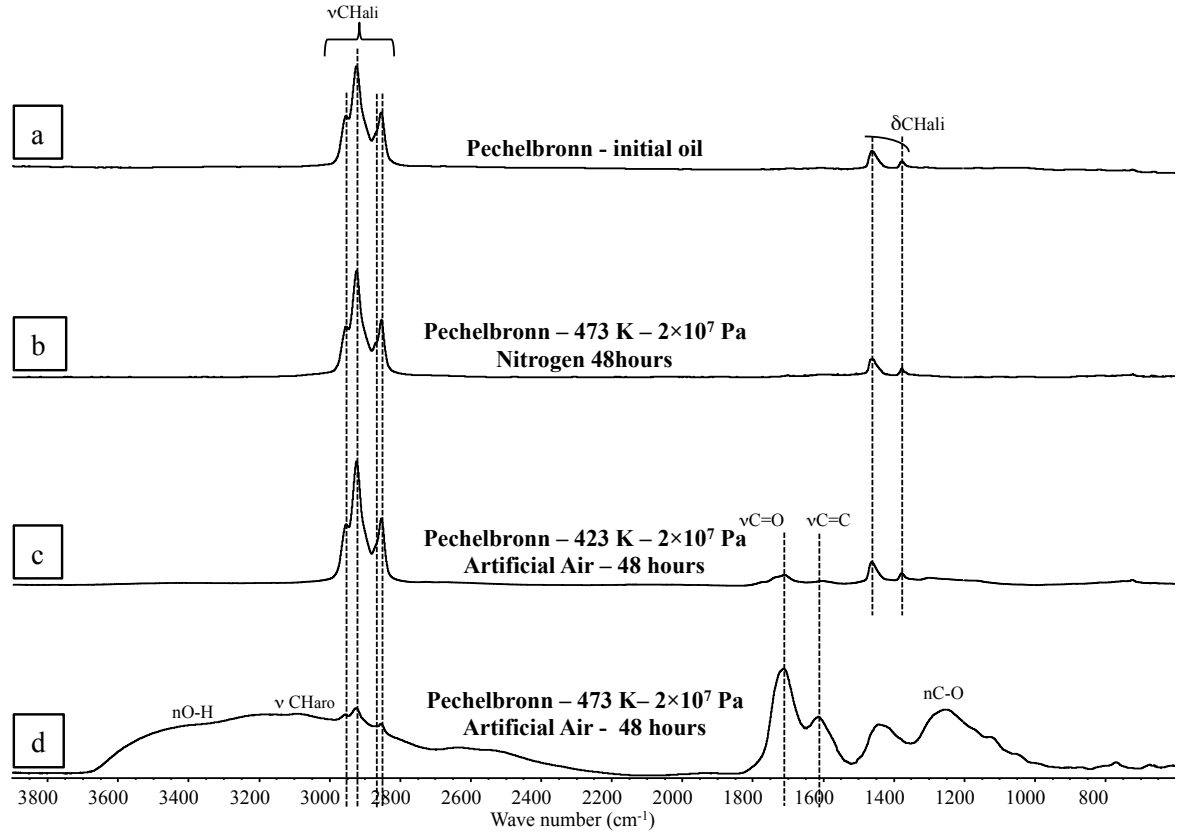


Figure 1: Infrared spectra of (a) initial oil; (b) oil pyrolyzed under N_2 atmosphere at 473 K and 20 MPa after 48 hours; (c) oil oxidized in artificial air at 423 K and 20 MPa after 48 hours and (d) oil oxidized in artificial air at 473 K and 20 MPa after 48 hours.

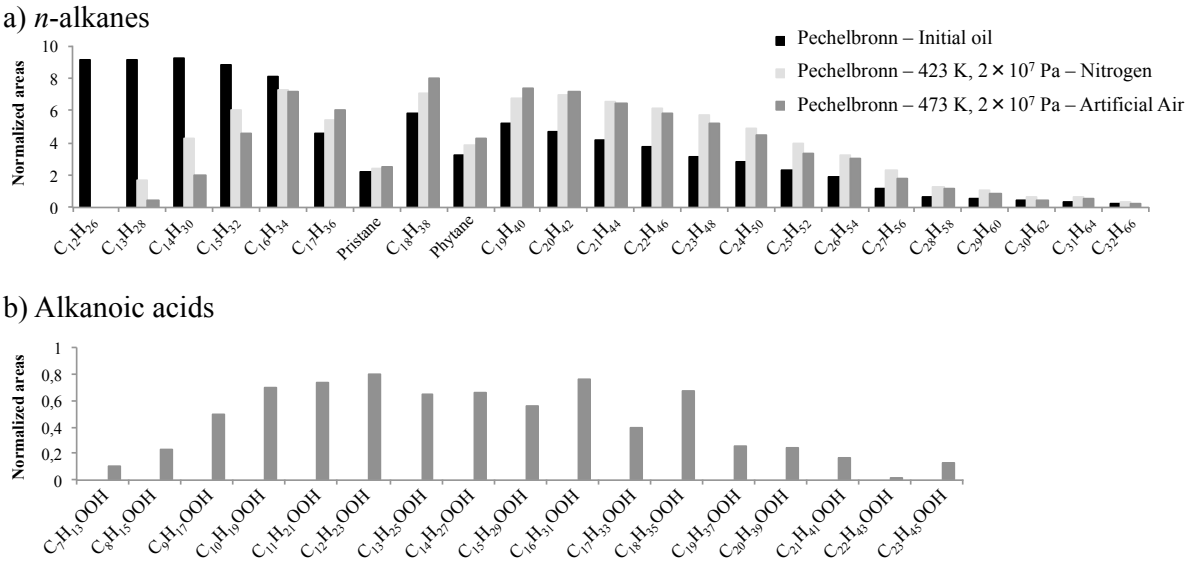


Figure 2: Relative abundance of (a) n-alkanes and (b) alkanoic acids (area normalized to the sum of detected compounds) detected in the initial oil, after 48 hours at 473 K and 20 MPa under N2 and after 48 hours of oxidation in artificial air at 423 K and 20 MPa.

2.1.2 Pyrolysis Protocol

The pyrolysis of *n*-hexadecane - CO_2 mixture was performed in order to test the potential reactivity between CO_2 and hydrocarbons in severe conditions (high pressure – relative high temperature). Because of the high stability of the C=O and C-C bonds and, the high energy needed to initiate the reaction in the absence of oxygen, severe conditions were selected by using confined pyrolysis (70 MPa – 623 K, 48 hours).

Confined pyrolysis (Landais et al. 1988, Landais et al. 1989, Michels et al. 1994, Michels et al. 1995) was carried out in gold cells (50 mm length, 5 mm i.d. and 0.5 mm thick) charged with 50 µl of *n*-hexadecane; followed by CO_2 injection (CO_2 mole fraction, $X_{CO2} = 0.441$; *n*-$C_{16}H_{34}$ mole fraction, $X_{C16H34} = 0.559$). For the controlled pyrolysis, the gold cell was also charged with 50 µl of *n*-hexadecane, but the CO_2 was replaced with N_2 (N_2 mole fraction, $X_{N2} = 0.524$; *n*-$C_{16}H_{34}$ mole fraction, $X_{C16H34} = 0.476$). Gold tubes were then sealed by arc welding in a bath of liquid nitrogen. They were placed in an autoclave at 70 MPa, and 623 K during 48 hours. Temperature was measured by a calibrated thermocouple and the pressure was held constant. These experimental conditions were selected because they lead to moderate conversion of *n*-hexadecane (7 %) (Burkle-Vitzthum et al. 2004).

At the end of the pyrolysis, the gold cells were opened, and the organic compounds were recovered by chloroform extraction (333 K - 45 minutes). The molecular composition of the solutions was obtained by gas chromatography coupling with a mass spectroscopy (GC-MS) analysis.

2.1.3 Oxidation Protocol

To be closed to the reservoir conditions, experiments were carried out in a high-pressure reactor. The system is isochoric (volume: 49 ml) and considered as adiabatic. The maximum pressure was 200 MPa. The reactor was placed in a ceramic oven whose temperature could be varied up to 673 K. Moreover, all the system was heated (pressure and temperature sensor, tubing, rupture disk…) to avoid cold spots (Figure 3).

Four experiments were carried out with crude oil or *n*-hexadecane in the presence of air, at 423 K and 473 K, and 20 MPa. A control experiment using the crude oil with pure nitrogen at 473 K, 20 MPa was also carried out in order to test our experimental system (air tightness, leaks, chemical inertness…) (Table 1). For instance, 423 K is the temperature reached at 4500 m into Rousse reservoir where TOTAL company stored CO_2 during the operations of the Lacq CCS pilot (South West France) (Girard et al. 2013).

The reactant (approximately 200 mg of *n*-hexadecane, $X_{C16} = 0.0002$ or 200 mg of crude oil) is placed in a gold vessel in the reactor at atmospheric temperature and pressure. The chemical inertness of the gold vessel allowed a better product recovery at the end of the experiment. Gas (Air: $X_{N2} = 0.7998$, $X_{O2} = 0.2000$) was injected into the reactor at ambient temperature and at a pressure of 13.8 MPa for experiments at 423 K and 12.4 MPa for experiments at 473 K. The reactor was then heated up to 423 K or 473 K and maintained, at a pressure of 20 MPa after the temperature stabilized. Temperature was measured by a calibrated thermocouple and pressure by a pressure sensor (Figure 3).

After 48 hours, the reactor was cooled, and gases were analyzed by Raman spectroscopy; then the reactor was opened; the gold vessel was sonicated 2 times during 15 minutes, in a mixture 50/50 methanol/dichloromethane, in order to recover the products. The products were dried under a nitrogen stream and analyzed by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The organic fractions were dissolved in chloroform and analyzed by GC-MS.

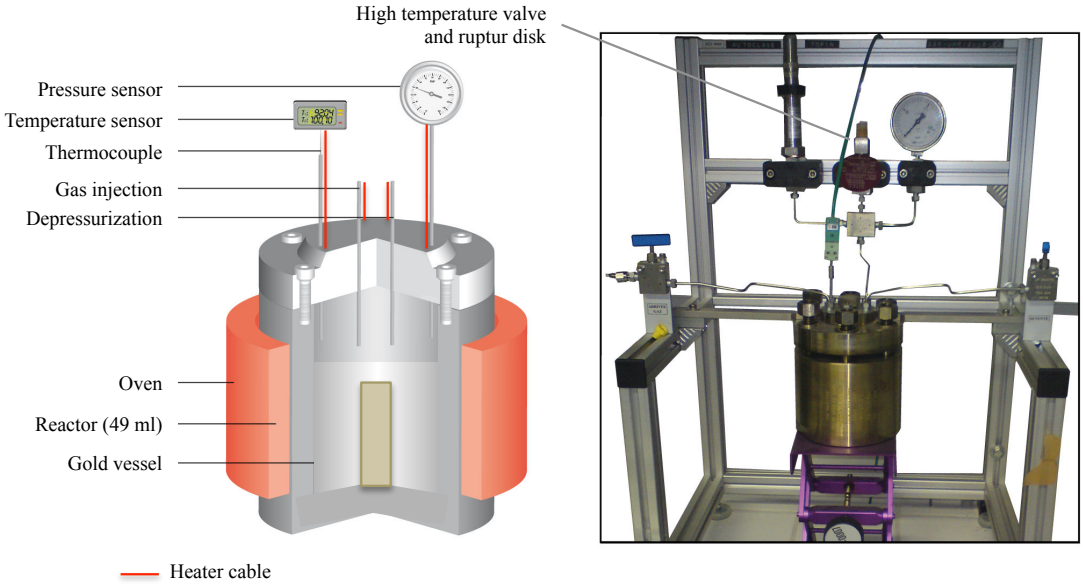


Figure 3: Experimental drawing of the reactor, tubing, rupture disk, and temperature - pressure sensor.

Table 1: Reagent, atmosphere, temperature and pressure applied for closed reactor experiments during 48 hours. Initial a final O2/N2 and final CO2/N2, deduced from Raman spectroscopy.

Experimental number	Reactant	Gas atmosphere	Temperature	Pressure	Initial O_2/N_2	Final O_2/N_2	Final CO_2/N_2
1	*n*-Hexadecane	Artificial air	423 K	20 MPa	1.03	0.94	0.05
2	*n*-Hexadecane	Artificial air	473 K	20 MPa	1.06	0.87	0.73
3	Crude oil	Artificial air	423 K	20 MPa	1.06	0.96	0
4	Crude oil	Artificial air	473 K	20 MPa	1.03	0.78	0.32
5	Crude oil	Nitrogen	473 K	20 MPa	0	0	0

2.1.4 Analytical

- ***Raman spectroscopy:***

The gases were analyzed by Raman spectroscopy (Spectrometer Kaiser RXN1 Raman) in an external cell. The cell allowed the gases to be collected from the reactor, composed of a sapphire window. Before sampling, the vacuum was drawn in the cell (Jacquemet et al. 2005). The gas was analyzed before heating the reactor, to obtain the initial gas composition. A second gas sampling was performed at ambient temperature at the end of the experiment (48 hours). Raman data are not quantitative but semi-qualitative; gas peak areas were normalized by nitrogen area. Nitrogen was considered inert and its concentration was constant during the experiments.

- ***Fourier Transform Infrared Microspectroscopy (FTIR):***

Dry organic products collected in the reactors were analyzed by using a special sample preparation technique (Ruau et al. 1995, Faure et al. 1999). Extract aliquots ($m < 0.5$ mg) were placed on a diamond window (2 mm diameter, 1 mm thickness - Spectra-Tech int.). The micro-FTIR analysis was performed on a Bruker IFS-88 equinox spectrometer coupled with a Bruker multipurpose infrared microscope, which was fitted with a 250 µm narrow band MCT detector cooled to 77 K. The standard analytical conditions were X15 infrared objective, 40-60 µm diameter infrared spot, 60 scans (30 seconds), and spectral resolution of 4 cm^{-1}. The assignment of main I.R. bands was determined by reference to previous works (Bellamy 1975, Landais et al. 1990).

- ***Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS):***

Organic extracts were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The GC used was a Hewlett Packard G1800A using a split-splitless injector and equipped with a capillary column in silica glass DB5-MS coupled to a MS Hewlett Packard GCD System detector on the fullscan mode. The temperature program was the following: from 343 K to 403 K at 15 $K.min^{-1}$, then from 403 K to 588 K at 3 $K.min^{-1}$ followed by a 15 minutes hold at 588 K. Helium was used as the carrier gas at 1.4 $mL.min^{-1}$ constant flow. In order to improve the chromatographic resolution of potential polar compounds (especially alcohols and carboxylic acids), a supplementary derivatization step using BSTFA + TMCS (N, O bis (trimethylsilyl) trifluoroacetamide) (Wenclawiak et al. 1993) was carried out. A small aliquot of the organic extract was dissolved with the derivative solution down to a concentration of 8 mg/ml and treated during 15 minutes at 333 K. Then, 1 µl of the solution was directly injected in the gas chromatograph in splitless mode.

2.2 Modeling

A very detailed kinetic model for *n*-hexadecane oxidation was used. It was automatically generated by the software EXGAS (Battin-Leclerc et al. 2010). EXGAS is a computer package developed to perform the automatic generation of detailed kinetic models for the gas-phase oxidation and pyrolysis of linear and branched alkanes or alkenes. As this package and its application to model the oxidation or pyrolysis of a wide range of alkanes

have been already described, the general features of EXGAS will not be described here. (Dahm et al. 2004). The kinetic parameters were determined by the software KINGAS (Bloch-Michel 1995), which is a computer program based on the group-contribution methods of Benson (Benson 1976). The kinetic model consists of 8874 free-radical reactions and 1643 species.

The simulations were carried out by using the CHEMKIN II software (Kee et al. 1995), and particularly the SENKIN code (Lutz et al. 1995) for the simulation in a closed adiabatic reactor. The simulations were done in the same conditions as the experiments.

The conditions of both experiments and modeling (temperature, oxygen concentration) were chosen such that the oxidation of hydrocarbons could be observed under laboratory time scale. However, the oxygen percentage was elevated (20 %) and did not correspond exactly to a case of CCS with oxy-combustion CO_2 capture (3-10 %); such conditions allowed the acceleration of the oxidation kinetics of the hydrocarbons without modifications to the oxidation mechanism. A similar observation was made for the temperature as the oxidation kinetic mechanisms are known not to change over a temperature range of ±100 K (Cord et al. 2012). Moreover, the selected temperatures (423 and especially 473 K), even if they are elevated, can be observed in real reservoirs, for example the Elgin Field in United Kingdom (112 MPa, 469 K) (Vandenbroucke et al. 1999, Belani et al. 2008). Hence, the kinetic model constructed under our experimental conditions could be used to predict hydrocarbon oxidation over geological time scales.

3. RESULTS

3.1 Confined pyrolysis

The two chromatograms obtained after pyrolysis of *n*-hexadecane in N_2 or CO_2 atmosphere (Figure 4) were very similar. They were dominated by *n*-hexadecane and only minor products were detected. These products were mainly *n*-alkanes and *n*-alk-1-enes with a carbon number similar or lower (from C_{12} to C_{15}) than the initial reactant. Irrespective of the above mentioned atmospheres, no oxygenated compounds were detected.

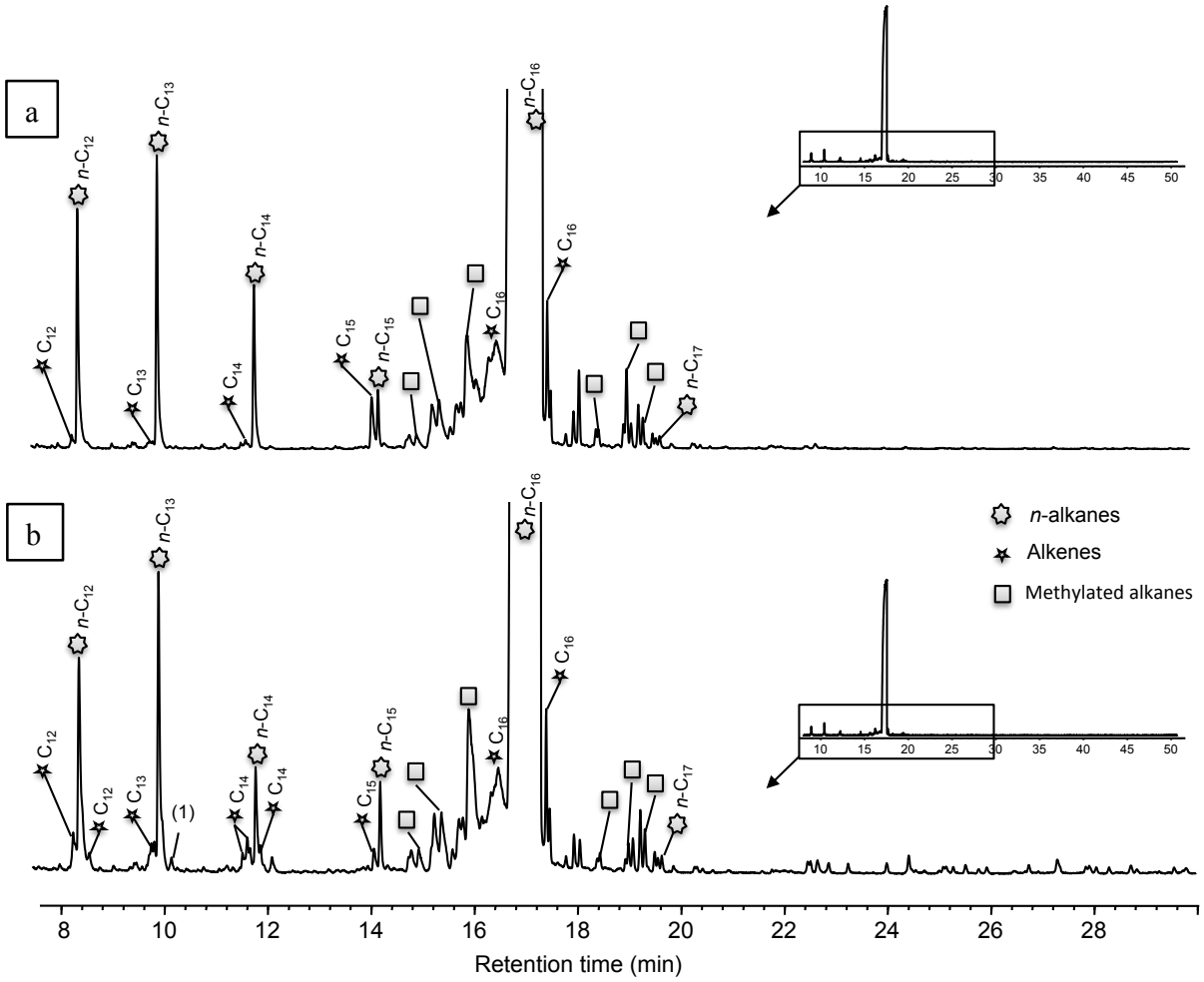


Figure 4: *n*-hexadecane chromatograms after confined pyrolysis during 48 hours at 623 K and 70 MPa under (a) CO_2 or (b) N_2 atmosphere.

3.2 Oxidation

3.2.1 Control experiment (experiment n°5)

During the control experiment (crude oil in pure N_2 atmosphere), the temperature and the pressure remained constant (473 K and 20 MPa respectively). The initial and final Raman spectra were similar (Table 1 - no appearance of CO_2). Moreover, the organic products recovered after the experiment exhibited the same spectroscopic characteristics than the initial oil (Figure 1). The infrared spectra of the crude oil before (Figure 1a) or after the control experiment (Figure 1b) contained only intense ν and δCH aliphatic bands (2800-3000 and 1300-1500 cm^{-1} respectively) whereas no oxygenated (νC=O or νO-H) or aromatic (νC=C, νCH_{aro} or γCH_{aro}) bands were detected. The molecular distribution of the initial crude oil obtained by GC-MS was dominated by *n*-alkanes from 12 to 32 carbon number (Figure 2a). After the control experiment, *n*-alkanes of low molecular mass were lost probably due to evaporation processes during the depressurization of the autoclave. No oxygenated compounds were observed in the initial as well as in the crude oil after the control experiment.

3.2.2 Model compound – *n*-hexadecane

- ***423 K, 20 MPa – Artificial air – 48 hours (experiment n°1):***

Temperature and pressure remained constant at 423 K and 20 MPa during all the experiment. The Raman spectrum of the gas mixture at the end of the experiment showed low oxygen consumption and a low carbon dioxide production (Table 1). At the end of the experiment, the recovered products were entirely soluble in 50/50 dichloromethane/methanol. The FTIR spectroscopic analysis of the initial *n*-hexadecane (Figure 5a) was dominated by aliphatic bands (νCH_{ali} (2800 - 3000 cm^{-1}), δCH_{ali} (1300 – 1500 cm^{-1}) and $\rho(CH_2)_n$ (~ 720 cm^{-1}). After 48 hours of oxidation at 423 K and 20 MPa in artificial air, the spectrum (Figure 5b) was dominated by oxygenated functions ($\nu C=O$: 1650-1800 cm^{-1} and $\nu C-O$: 1000-1300 cm^{-1}) and aromatic structures ($\nu C=C$: 1550-1650 cm^{-1}) whereas no aliphatic bands were detected anymore. The molecular analysis of the recovered organic extract (Figure 6) revealed the predominance of alkanoic acids with 3 to 8 carbons and in a lesser proportion, alkanoic di-acids with 7 to 11 carbons, and the initial *n*-alkane.

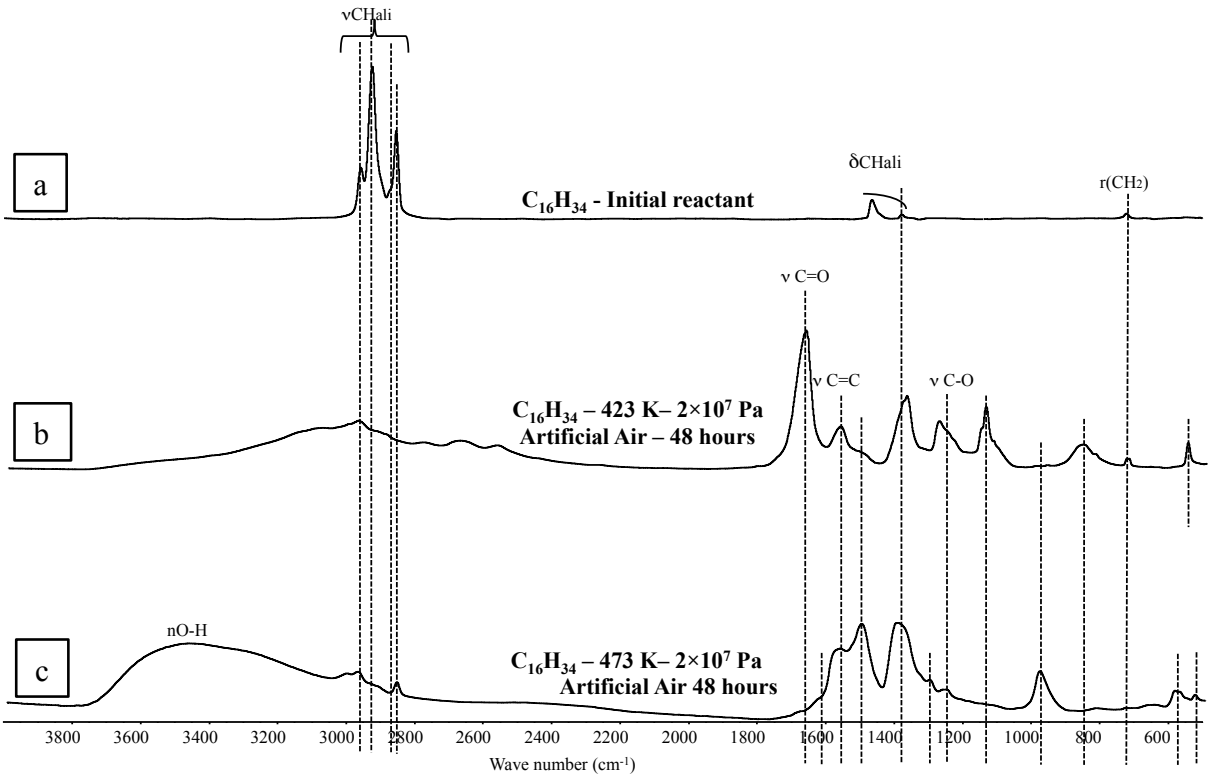


Figure 5: Infrared spectra of (a) initial *n*-hexadecane, (b) *n*-hexadecane after 48 hours of oxidation in artificial air at 423 K, 20 MPa and (c) *n*-hexadecane after 48 hours of oxidation in artificial air at 473 K, 20 MPa.

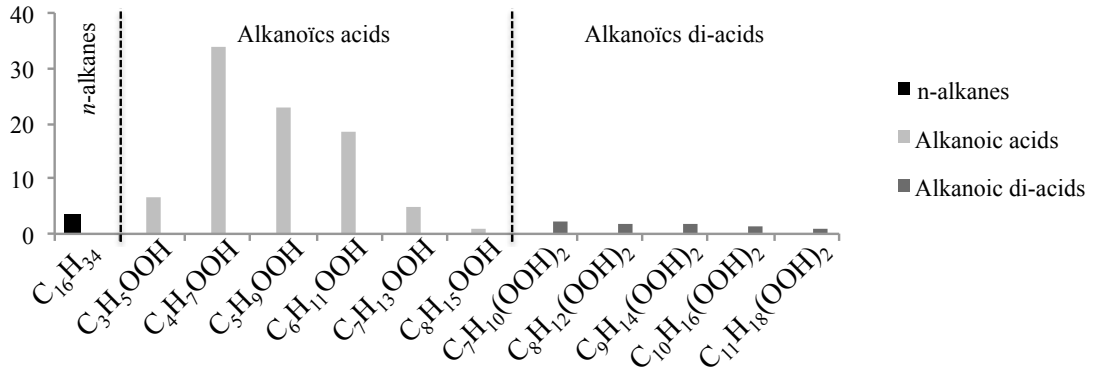


Figure 6: Relative abundance of n-alkanes. alkanoic acids and alkanoics diacids (area normalized to the sum of detected compounds) detected after 48 hours of n-hexadecane oxidation in artificial air at 423 K, 20 MPa.

- ***473 K, 20 MPa – Artificial air – 48 hours (experiment n°2):***

Temperature and pressure increased progressively at the beginning of the experiment, and after 20 minutes, the pressure increased roughly from 20 MPa to 26 MPa. No increase of temperature was observed. Finally the pressure stabilized at 20 MPa after 25 minutes and remained stable until the end of the experiment.

The Raman spectra of the gas revealed higher oxygen consumption and a higher CO_2 production, compared to the similar experiment carried out at 423 K (Table 1).

Moreover at the end of the experiment, two organic phases were recovered, a solid one and a soluble phase in 50/50 dichloromethane/methanol. The infrared spectrum (Figure 5c) of the soluble phase was characterized by the predominance of oxygenated bands (νC=O and νO-H at 1650-1800 cm^{-1} and 3100-3600 cm^{-1} respectively). No compounds were detected by GC-MS of the soluble fraction of the experiment at 473 K, 20 MPa with air during 48 hours.

3.2.3 Crude Oil

- ***423 K, 20 MPa – Artificial air – 48 hours (experiment n°3):***

Temperature and pressure remained constant at 423 K and 20 MPa during all the experiment. The Raman spectra showed a very weak evolution of the gas composition (Table 1). No production of carbon dioxide was observed and very limited oxygen consumption was revealed by Raman spectroscopy analysis. At the end of the experiment, recovered products were entirely soluble in 50/50 dichloromethane/methanol mixture.

The infrared spectrum of the oxidized oil at 423 K and 20 MPa showed oxygenated compounds (νC=O: 1650-1800 cm^{-1}) as well as aromatic structures (νC=C: 1550-1650 cm^{-1}) even if aliphatic structures (νCH_{ali}: 2800-3000 cm^{-1} and δCH_{ali}: 1300-1500 cm^{-1}) remained the most important bands (Figure 1c).

The organic extract recovered after the oxidation contained mainly *n*-alkanes, but the proportion of short aliphatic chains decreased, with a predominance of *n*-alkanes with 16 to 20 carbon number. Moreover, alkanoïc acids (m/z = 117) appeared and they contained aliphatic chains from 6 to 19 carbon number (Figure 2).

- ***473 K, 20 MPa – Artificial air – 48 hours (experiment n°4):***

The Raman spectra showed oxygen consumption and carbon dioxide production (Table 1). Moreover at the end of the experiment, two organic phases were recovered, a solid one and a soluble phase in 50/50 dichloromethane/methanol mixture.

The infrared spectrum of the oxidized oil at 473 K, 20 MPa exhibited intense oxygenated (νO-H, νC=O), and aromatic (νC=C) bands whereas the aliphatic bands (νCH_{ali}) became very weak (Figure 1d).

No compounds were detected by GC-MS similary to the *n*-hexadecane experiment in the same conditions.

3.3 Modeling – *n*-hexadecane

3.3.1 423 K, 20 MPa - Artificial air

Temperature and pressure increased gradually from 423 K and 20 MPa to 493 K and 23 MPa after 10 days. Little of oxygen was consumed during 10 days (3 %). *n*-hexadecane was fully consumed after 12 hours. CO and CO_2 were produced; the yields were respectively 60 % and 40 % of the carbon of the initial *n*-hexadecane. At 423 K and 20 MPa, the model described a slow and complete oxidation of *n*-hexadecane, with oxygen consumption, and complete transformation of *n*-hexadecane into CO and CO_2 after twelve days. This O_2 consumption is compatible with the CO_2 and CO production (Figure 7).

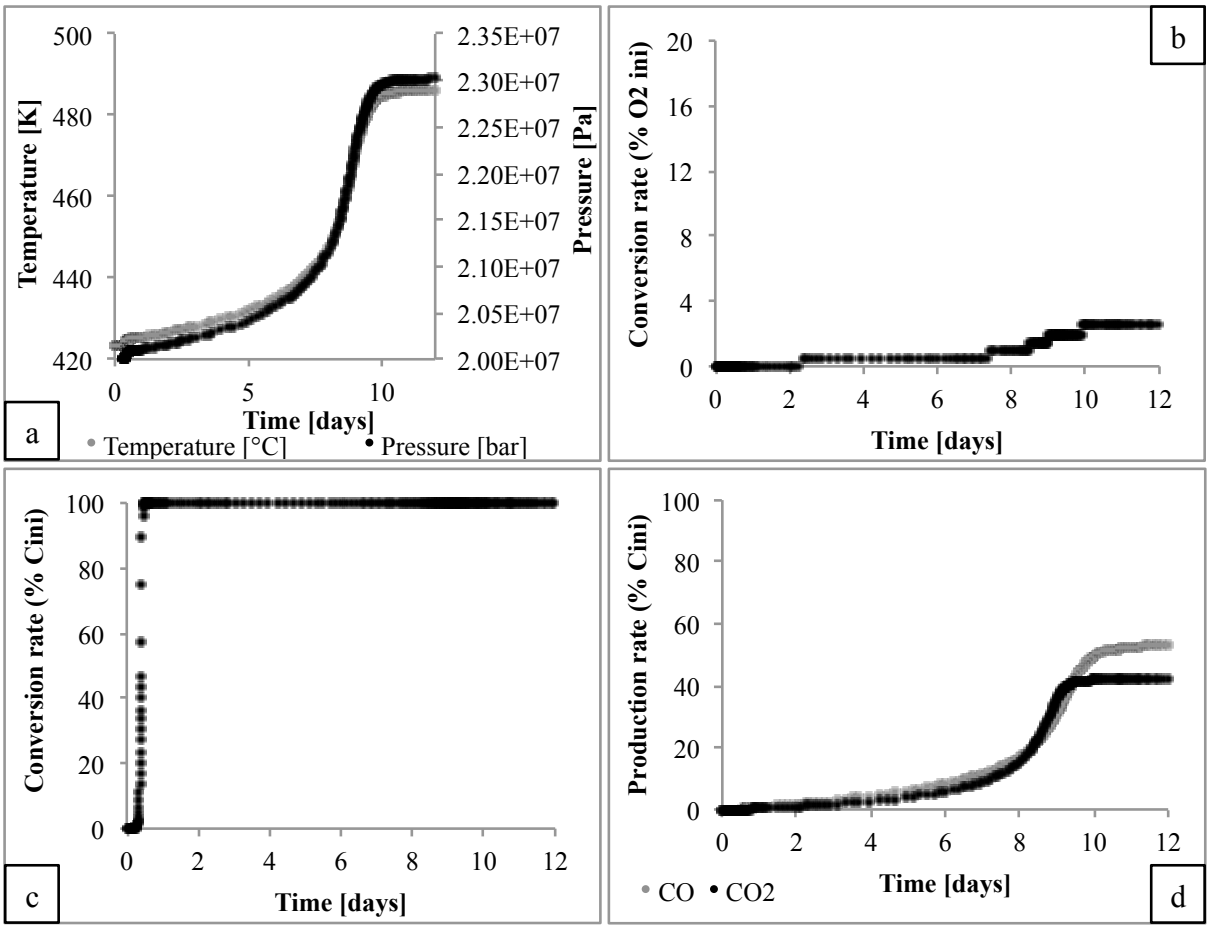


Figure 7: Evolution of (a) temperature and pressure. (b) *n*-hexadecane conversion. (c) oxygen conversion and (d) CO and CO_2 yield as a function of time deduced from the modeling in adiabatic condition with initial parameters: 423 K and 20 MPa.

3.3.2 473 K, 20 MPa - Artificial air

Temperature and pressure strongly increased during the first hour of experiment from 473 K and 20 MPa to 538 K and 23 MPa. Some oxygen was consumed (4 %), but the *n*-hexadecane was totally and quickly consumed during the first ten minutes of the experiment. CO and CO_2 were produced; yields were respectively 60 % and 40 % of the carbon of the initial *n*-hexadecane. All *n*-hexadecane was transformed into CO and CO_2 after 10 hours (Figure 8).

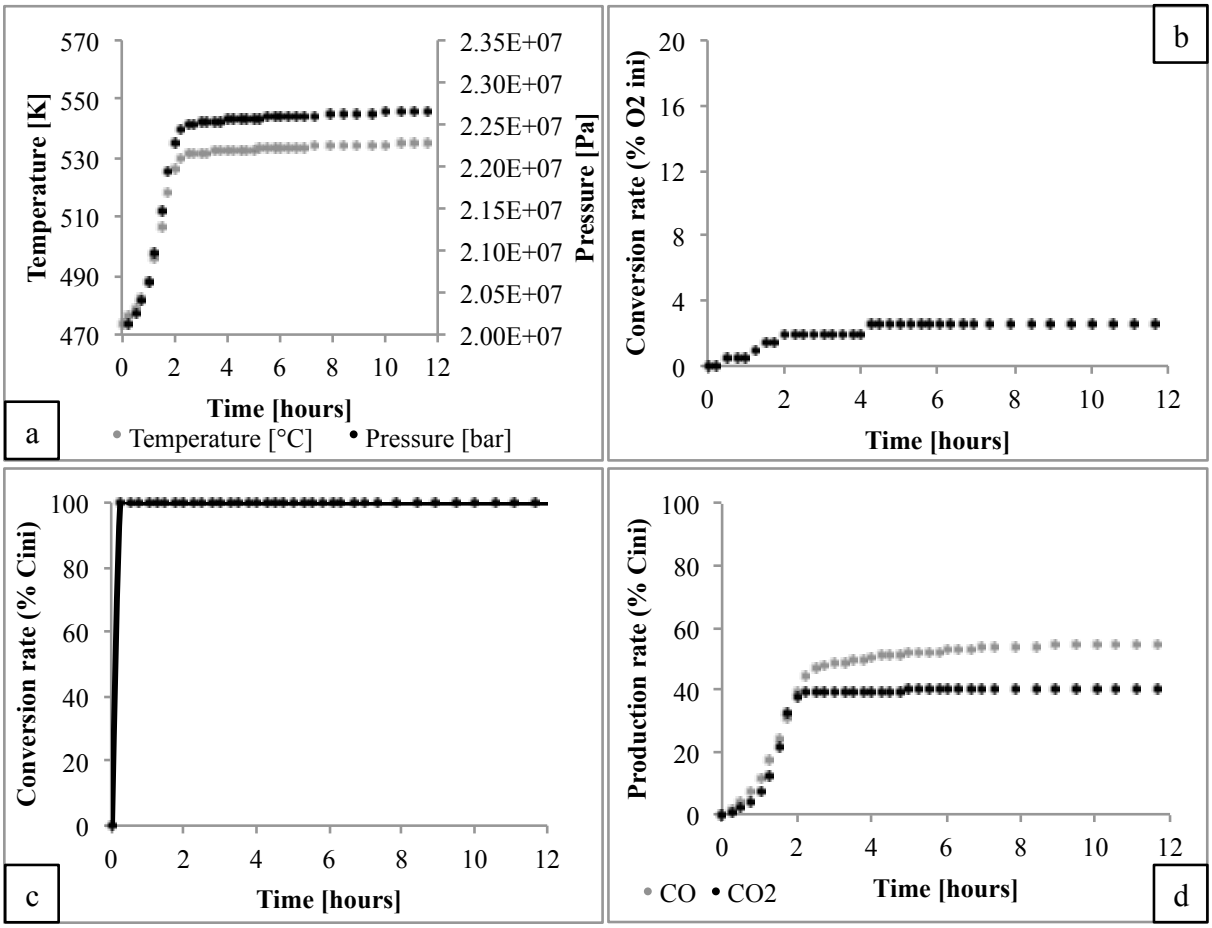


Figure 8: Evolution of (a) temperature and pressure. (b) *n*-hexadecane conversion. (c) oxygen conversion and (d) CO and CO_2 yield in function of time deduced from the modeling in adiabatic condition with initial parameters: 473 K and 20 MPa.

4. DISCUSSION

4.1 Effect of CO_2 on hydrocarbons during pyrolysis and oxidation

The pyrolysis of *n*-hexadecane in CO_2 atmosphere only led to thermal cracking reactions as also observed in N_2 atmosphere (same molecular fingerprints). Even in conditions (623 K – 70 MPa) need severe than that of most reservoirs, no reactions between the hydrocarbons and CO_2 were observed. This simple experiment revealed clearly that, CO_2 does not induce any reactions with hydrocarbons and that CO_2 could be considered as a chemically inert gas under reservoir conditions.
It follows that CO_2 could be replaced by N_2 in our oxidation experiments in order to measure the CO_2 production, without modifying the chemical reactivity of the system and thus considered it as an end product in the kinetic model. In addition, it is now demonstrated that pure carbon dioxide thus can therefore be stored in depleted petroleum reservoir without oxidation risk.

4.2 Experimental pressure and temperature effects on crude oil

The control experiment with nitrogen did not lead to any modifications in the gas or in the organic fractions (identical spectroscopic and molecular characteristics) compositions. Pressure and temperature did not induce organic transformations in our experiment conditions (423 – 473 K, 20 MPa, 48 hours) in nitrogen atmosphere. Therefore, chemical transformations observed during our oxidation experiment with artificial air, were only related to oxygen effect.

4.3 *n*-Hexadecane: experimental vs. modeling oxidation

- ***423 K – 20 MPa – Artificial air – 48 hours (experiment n°1)***

Experiments and numerical modeling showed both a low oxidation, with limited oxygen consumption and carbon dioxide production. However, the model revealed complete *n*-hexadecane consumption after 12 hours whereas, in the experiment only a partial consumption was observed after 48 hours and *n*-hexadecane was still observed in final products (figure 3). The totality of the initial *n*-hexadecane was transformed into CO and CO_2, in the numerical modeling after 10 days. The time interval between total *n*-hexadecane consumption (12 hours) and total transformation into CO/CO_2 (10 days) in numerical modeling suggested the production of intermediate compounds. These intermediate compounds were formed in our experiments since oxidized by-products are detected, e.g., alkanoic acids and di-acids. Overall global trends between modeling and experimental oxidations were compatible, but the kinetics were different, the experimental kinetics being slower.

- ***473 K, 20 MPa – Artificial air – 48 hours (experiment n°2)***

The numerical modeling showed a strong and fast (< 60 minutes) increase in temperature and pressure whereas the experiments just showed a strong and fast (20 minutes) pressure increase. The temperature likely increased in the reactor too but because of its thermal inertia, it could not be measured.

Both experiment and numerical modeling showed a rapid total consumption of *n*-hexadecane and high carbon dioxide production. The residual organic matter was very condensed, with aromatic structures, and hydroxyl functions. Almost no aliphatic structures remained. At 473 K and 20 MPa, the oxidation kinetic was strong and compatible with an auto-ignition. The oxidation kinetics in modeling and experiments were in the same range (during the first hour).

In addition, the numerical modeling results were coherent with experiment results. In fact, numerical modeling predicted a slow oxidation at 423 K and a strong and fast oxidation or auto-ignition at 473 K. But modeling and experiments oxidation kinetics were different, especially at 423 K suggesting that some reactions are missing in the model or some kinetic parameters of the model were measured in reaction conditions different from ours. Indeed, at low temperature (< 500 K), some kinetic constants are not well known. Moreover, some bimolecular reactions (metathesis, additions, terminations, bimolecular initiations) should be added in the model. Bimolecular reactions were particularly important at high pressure, and all of them were not included in the initial model, which was written for engine conditions.

4.4 Model compound vs. real crude oil (experiment n°1, 2, 3, 4)

Experiments carried out with *n*-hexadecane and oil exhibit similar results. Auto-ignition at 473 K and 20 MPa was attained for the two organic materials. At this temperature, a soluble and an insoluble fraction composed the recovered organic fraction. During oxidation, oxygen was consumed and carbon dioxide was produced. But *n*-hexadecane was more reactive than oil at 423 K. Spectroscopic and molecular analysis of the oxidized oil exhibit less oxygenated products compared to oxidized *n*-hexadecane. The difference in oil reactivity by comparison to *n*-hexadecane suggests inhibitor compounds in oil, such as some aromatic structures as already demonstrated in a pyrolysis context (Bounaceur et al. 2002, Burkle-Vitzthum et al. 2004, Burkle-Vitzthum et al. 2005).

5. CONCLUSIONS

The investigation revealed no reactivity between carbon dioxide and hydrocarbons, and more precisely there were no oxidation reactions between CO_2 and hydrocarbons under severe conditions suggesting that pure carbon dioxide storage in depleted petroleum reservoir is feasible with no oxidation risk.

This work was, to the best of our knowledge, the first qualitative study with a complete analysis of oxygenated compounds in both gaseous and liquid phases. In addition, instead of a simplistic global reaction scheme and thermodynamic model, a detailed kinetic model to simulate the experimental results was used in order to predict the long-term evolution of CO_2/O_2 storage.

Two oxidation types were observed both experimentally and through numerical simulations: (i) a slow oxidation at 423 K, 20 MPa and (ii) a strong and fast oxidation or auto-ignition at 473 K, 20 MPa. The auto-ignition observed at 473 K is not desirable for CCS application. In both types of oxidation kinetics, the analysis of oxygenated compounds provided important information about the changes in the oil composition during the oxidation process.

The above results confirmed that, with elevated oxygen concentration, CO_2/O_2 mixture injection in a depleted oil reservoir would lead to hydrocarbon oxidation. Auto-ignition is observed in both experiments and numerical modeling at elevated temperature (473 K) and important O_2 proportion (20%) but for a very short duration (48 hours). As a matter of fact, we could not completely ruled out that the slow oxidation of hydrocarbon under reservoir conditions in long-term storage, could lead to accumulation of peroxides and peroxy radicals and induce auto-ignition. The alteration of the reservoir properties induced by such auto-ignition (over pressure, higher temperature) can affect the reservoir seal (especially by fracturing) and cause leaks.

On the other hand, the petrophysics of reservoir (porous medium) and its heterogeneity could greatly affect the oxidation mechanism, and hence must be investigated in future studies. It follows that, results from this preliminary study acquired using conventional devices, could not be directly transferred to petroleum depleted reservoirs (owing to the geological complexity of the reservoir). Nevertheless, the qualitative information on oxygenated products and the different types of oxidation kinetics observed at different temperatures provides essential preliminary information that could be used to improve the kinetic models of oxidation.

ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to thank the CTSC Chaire (research program including industrial partners, academic and research institutions) for financial support. The authors wish to thank Dr. Pranay Morajkar for his advice in writing of this paper, as well as Dr. Marie-Camille Caumon for her help in Raman analysis. We are also grateful to Dr. Jerome Sterpenich, for the design of our experimental device.

REFERENCES:

Albahri, T. A. (2003). Flammability characteristics of pure hydrocarbons. Chemical Engineering Science **58**(16): 3629-3641.

Anheden, M., Yan, J. and De Smedt, G. (2005). Denitrogenation (or oxyfuel concepts). Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP **60**(3): 485-495.

Bahrini, C., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Schoemaecker, C., Fittschen, C. and Battin-Leclerc, F. (2012). Quantification of hydrogen peroxide during the low temperature oxidation of alkanes. Journal of the American Chemical Society.

Battin-Leclerc, F. (2008). Combustion chemistry. Progress in Energy and Combustion Science **34**(440-498).

Battin-Leclerc, F., Biet, J., Bounaceur, R., Côme, G. M., Fournet, R., Glaude, P.-A., Grandmougin, X., Herbinet, O., Scacchi, G. and Warth, V. (2010). EXGAS-ALKANES-ESTERS : A software for the automatic generation of mechanisms for te oxidation of alkanes and esters. LRGP, UPR CNRS 3349.

Belani, A. and Orr, S. (2008). A systematic approach to hostile environments. Journal of Petroleum Technology **60**(7): 34-39.

Belgodere, C., Sterpenich, J., Pironon, J., Jobard, E., Randi, A. and Birat, J.-P. (2013). CO_2 storage from Blast Furnace in the triassic sandstones of Lorraine, (eastern Paris Basin, France): an experimental study. Energy Procedia **37**(0): 5315-5322.

Bellamy, L. J. (1975). The infrared spectra of complex molecules. Chapman and Hall **3rd. Edition**(Ltd., London).

Benson, S. W. (1976). Thermochemical kinetics.

Bloch-Michel, V. (1995). KINGAS: Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse. , PhD.

Bounaceur, R., Scacchi, G., Marquaire, P. M., Domine, F., Brevart, O., Dessort, D. and Pradier, B. (2002). Inhibiting effect of tetralin on the pyrolytic decomposition of hexadecane. Comparison with toluene. Industrial & Engineering Chemistry Research **41**(19): 4689-4701.

Burklé-Vitzthum, V., Bounaceur, R., Marquaire, P. M., Montel, F. and Fusetti, L. (2011). Thermal evolution of n- and iso-alkanes in oils. Part 1: Pyrolysis model for a mixture of 78 alkanes (C_1–C_{32}) including 13,206 free radical reactions. Organic Geochemistry **42**(5): 439-450.

Burkle-Vitzthum, V., Michels, R., Bounaceur, R., Marquaire, P. M. and Scacchi, G. (2005). Experimental study and modeling of the role of hydronaphthalenics on the thermal stability of hydrocarbons under laboratory and geological conditions. Industrial & Engineering Chemistry Research **44**(24): 8972-8987.

Burkle-Vitzthum, V., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P. M., Dessort, D., Pradier, B. and Brevart, O. (2004). Kinetic effect of alkylaromatics on the thermal stability of hydrocarbons under geological conditions. Organic Geochemistry **35**(1): 3-31.

Cord, M., Sirjean, B., Fournet, R., Tomlin, A., Ruiz-Lopez, M. and Battin-Leclerc, F. (2012). Improvement of the modeling of the low-temperature oxidation of *n*-

butane: study of the primary reactions. The Journal of Physical Chemistry A **116**(24): 6142-6158.

Corvisier, J., Bonvalot, A.-F., Lagneau, V., Chiquet, P., Renard, S., Sterpenich, J. and Pironon, J. (2013). Impact of co-injected gases on CO_2 storage sites: Geochemical modeling of experimental results. Energy Procedia **37**(0): 3699-3710.

Dahm, K. D., Virk, P. S., Bounaceur, R., Battin-Leclerc, F., Marquaire, P. M., Fournet, R., Daniau, E. and Bouchez, M. (2004). Experimental and modelling investigation of the thermal decomposition of *n*-dodecane. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **71**(2): 865-881.

Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P. and Griffault, L. (2000). Natural and laboratory oxidation of low-organic-carbon-content sediments: Comparison of chemical changes in hydrocarbons. Energy & Fuels **14**(4): 854-861.

Faure, P., Landais, P., Elie, M., Kruge, M., Langlois, E. and Ruau, O. (1999). Application of organic geochemistry techniques to environmental problems. Effect of Mineral-Organic-Microorganism Interactions on Soil and Freshwater Environments. J. Berthelin, P. M. Huang, J. M. Bollag and F. Andreux, Springer US**:** 119-131.

Faure, P., Schlepp, L., Burkle-Vitzthum, V. and Elie, M. (2003). Low temperature air oxidation of *n*-alkanes in the presence of Na-smectite. Fuel **82**(14): 1751-1762.

Girard, J.-P., Chiquet, P., Thibeau, S., Lescanne, M. and Prinet, C. (2013). Geochemical assessment of the injection of CO_2 into Rousse depleted gas reservoir. Part I: Initial mineralogical and geochemical conditions in the Mano reservoir. Energy Procedia **37**(0): 6395-6401.

Gui, B., Yang, Q. Y., Wu, H. J., Zhang, X. and Lu, Y. (2010). Study of the effects of low-temperature oxidation on the chemical composition of a light crude oil. Energy & Fuels **24**: 1139-1145.

Jacquemet, N., Pironon, J. and Caroli, E. (2005). A new experimental procedure for simulation of H2S + CO2 geological storage : Application to well cement aging. Paris, FRANCE, Technip.

Kaldi, J. G., Gibson-Poole, C. M. and Payenberg, T. H. D. (2009). Geological input to selection and evaluatin of CO_2 geosequestration sites. Carbon Dioxide sequestration in geological media - State of the science : AAPG Studies in Geology **59**: p. 5 - 16.

Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A. (1995). Chemkin II : A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Sandia Report.

Khansari, Z., Gates, I. D. and Mahinpey, N. (2014). Low-temperature oxidation of Lloydminster heavy oil: Kinetic study and product sequence estimation. Fuel **115**(0): 534-538.

Khansari, Z., Kapadia, P., Mahinpey, N. and Gates, I. D. (2014). A new reaction model for low temperature oxidation of heavy oil: Experiments and numerical modeling. Energy **64**(0): 419-428.

Landais, P., Michels, M., Poty, B. and Monthioux, M. (1989). Pyrolysis of organic matter in cold-seal pressure autoclaves. Experimental approach and applications J. Anal. Appl. Pyrolysis **16**(2): 103-115.

Landais, P. and Monthioux, M. (1988). Closed system pyrolysis: an efficient technique for simulating natural coal maturation Fuel Processing Technology **20**: 123-132.

Landais, P. and Rochdi, A. (1990). Reliability of semiquantitative data extracted from transmission microscopy-Fourier transform infrared spectra of coal. Energy & Fuels **4**(3): 290-295.

Li, H., Yan, J. and Anheden, M. (2009). Impurity impacts on the purification process in oxy-fuel combustion based CO_2 capture and storage system. Applied Energy **86**(2): 202-213.

Lu, J., Mickler, P. J., Nicot, J.-P., Yang, C. and Romanak, K. D. (2014). Geochemical impact of oxygen on siliciclastic carbon storage reservoirs. International Journal of Greenhouse Gas Control **21**(0): 214-231.

Lutz, A. E., Kee, R. J. and Miller, J. A. (1995). SENKIN : A fortran program for predicting homogenous gas-phase chemical kinetics with sensitivity analysis Sandia Report.

Metz, B., Davidson, O., de Connick, H. C., Loos, M. and Meyer, L. A. (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, prepared by Working Group III of the IPCC. New York, Cambridge University Press: 442.

Michels, M. and Landais, P. (1994). Artificial coalification: Comparison of confined pyrolysis and hydrous pyrolysis Fuel **73**(11): 1691-1696.

Michels, M., Landais, P., Philp, R. P. and Torkelson, B. E. (1995). Influence of pressure and the presence of water on the evolution of the residual kerogen during confined, hydrous, and high-pressure hydrous pyrolysis of Woodford shale. Energy & Fuels **9**(2): 204-215.

Miller, J. A., Pilling, M. J. and Troe, J. (2005). Unravelling combustion mechanisms through a quantitative understanding of elementary reactions. Proceedings of the Combustion Institute **30**(1): 43-88.

Nguyen, V. P., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P. M. and Michels, R. Thermal reactions between alkanes and H_2S or thiols at high pressure. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis(0).

Niu, B., Ren, S., Liu, Y., Wang, D., Tang, L. and B., C. (2011). Low-temperature oxidation of oil components in an air injection process for improved oil recovery. Energy & Fuels **25**(10): 4299-4304.

Pitz, W. J. and Westbrook, C. K. (1986). Chemical kinetics of the high pressure oxidation of *n*-butane and its relation to engine knock. Combustion and Flame **63**(1–2): 113-133.

Pollard, R. T. (1977). Chapter 2 - Hydrocarbons. Comprehensive Chemical Kinetics. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Elsevier. **Volume 17:** 249-367.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P., Lescanne, M. and Randi, A. (2011). Geochemical study of the reactivity of a carbonate rock in a geological storage of CO_2 : Implications of co-injected gases. Energy Procedia **4**(0): 5364-5369.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Randi, A., Chiquet, P. and Lescanne, M. (2011). Impact of SO_2 and NO on carbonated rocks submitted to a geological storage of CO_2: An experimental study. Carbon Dioxide Sequestration and Related Technologies, John Wiley & Sons, Inc.**:** 375-392.

Ruau, O., Mansuy, L. and Landais, P. (1995). Mise au point d'une nouvelle technique de préparation de la matière organique pour analyse en microspectroscopie infrarouge en mode transmission. Paris, FRANCE, Elsevier.

Shahbazi, K., Mehta, S. A., Moore, R. G. and Ursenbach, M. G. (2007). The effect of oxygen partial pressure on oxidation of an oil base liquid. Journal of Petroleum Science and Engineering **59**(3–4): 195-203.

Sterpenich, J., Dubessy, J., Pironon, J., Renard, S., Caumon, M.-C., Randi, A., Jaubert, J.-N., Favre, E., Roizard, D., Parmentier, M., Azaroual, M., Lachet, V., Creton, B., Parra, T., Ahmar, E. E., Coquelet, C., Lagneau, V., Corvisier, J. and Chiquet, P. (2013). Role of impurities on CO_2 injection: Experimental and numerical simulations of thermodynamic properties of water-salt-gas mixtures (CO_2 + co-injected gases) under geological storage conditions. Energy Procedia **37**(0): 3638-3645.

Vandenbroucke, M., Behar, F. and Rudkiewicz, J. L. (1999). Kinetic modelling of petroleum formation and cracking: implications from the high pressure/high temperature Elgin Field (UK, North Sea). Organic Geochemistry **30**(9): 1105-1125.

Walker, R. W. and Morley, C. (1997). Chapter 1 - Basic chemistry of combustion. Comprehensive Chemical Kinetics. M. J. Pilling, Elsevier. **Volume 35:** 1-124.

Wang, J., Ryan, D., Anthony, E. J., Wigston, A., Basava-Reddi, L. and Wildgust, N. (2012). The effect of impurities in oxyfuel flue gas on CO_2 storage capacity. International Journal of Greenhouse Gas Control **11**(0): 158-162.

Wang, J., Ryan, D., Anthony, E. J., Wildgust, N. and Aiken, T. (2011). Effects of impurities on CO_2 transport, injection and storage. Energy Procedia **4**(0): 3071-3078.

Wenclawiak, B. W., Jensen, T. and Richert, J. (1993). GC MS-FID analysis of BSTFA derivatized polar components of diesel particulate matter. Journal of Analytical Chemistry **346**(6-9): 808-812.

5. CONCLUSIONS SUR LES RISQUES DE L'OXYDATION DES HYDROCARBURES DANS LE CADRE DE L'EOR ET DU CTSC

L'oxydation des hydrocarbures dans des conditions de réservoirs peut conduire à une accumulation de peroxydes et à la multiplication des radicaux, et entraîner une auto-inflammation. L'altération des propriétés du réservoir liée à une auto-inflammation (augmentation de pression, de température...) peut affecter l'étanchéité du réservoir (apparition de fractures..) et entraîner des fuites.

Il est donc important d'étudier la réactivité des hydrocarbures en présence d'oxygène dans des conditions de réservoirs, (i) dans le cas de l'EOR pour déterminer les conditions nécessaires à la combustion *in situ* (concentration en oxygène, température, pression...) et la contrôler, (ii) dans le cas du CTSC, pour prédire l'évolution de la composition des fluides du réservoir et éviter l'auto-inflammation.

Dans la littérature, les travaux portant sur l'oxydation des hydrocarbures concernent (i) essentiellement des huiles naturelles, systèmes complexes ne permettant pas de décrire précisément les réactions d'oxydation, (ii) des systèmes simplifiés (oxydation de composé modèle seul ou en mélange) mais dans des conditions différentes de celles de réservoirs pétroliers. Or pour comprendre et décrire les réactions d'oxydation à BT – HP de systèmes complexes, il est nécessaire d'étudier dans un premier temps l'oxydation de composés modèles dans des conditions maitrisées. Dans le cadre de cette thèse une double approche a été utilisée, expérimentation et modélisation, dans le but de contribuer au développement d'outils prédictifs de l'évolution et de la stabilité des réservoirs pétroliers en contexte de CTSC ou d'EOR.

REFERENCES

Albahri, T. A. (2003). Flammability characteristics of pure hydrocarbons. Chemical Engineering Science **58**(16): 3629-3641.

Anheden, M., Yan, J. and De Smedt, G. (2005). Denitrogenation (or oxyfuel concepts). Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP **60**(3): 485-495.

Arrhenius, S. (1896). On the influence of carbonic acid in the air upon the temperature of the ground. Philosophical Magazine **41**(5): 237-276.

Attavitkamthorn, V., Vilcáez, J. and Sato, K. (2013). Integrated CCS aspect into CO_2 EOR project under wide range of reservoir properties and operating conditions. Energy Procedia **37**(0): 6901-6908.

Bachu, S. (2000). Sequestration of CO_2 in geological media: criteria and approach for site selection in response to climate change. Energy Conversion and Management **41**(9): 953-970.

Bachu, S. (2004). Evaluation of CO_2 sequestration capacity in oil and gas reservoir in the Western Canada sedimentary basin. A. E. a. U. B. Alberta Geological Survey.

Bachu, S. (2008). CO_2 storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. Progress in Energy and Combustion Science **34**(2): 254-273.

Battin-Leclerc, F. (2008). Combustion chemistry. Progress in Energy and Combustion Science **34**(440-498).

Battin-Leclerc, F. (2008). Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. Progress in Energy and Combustion Science **34**(4): 440-498.

Belgodere, C., Sterpenich, J., Pironon, J., Jobard, E., Randi, A. and Birat, J.-P. (2013). CO_2 storage from Blast Furnace in the triassic sandstones of Lorraine, (eastern Paris Basin, France): an experimental study. Energy Procedia **37**(0): 5315-5322.

Biet, J., Hakka, M. H., Warth, V., Glaude, P.-A. and Battin-Leclerc, F. (2008). Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes. Energy & Fuels **22**(4): 2258-2269.

Boussingault, M. (1837). Mémoire sur la composition des bitumens. Annals de Chimie Physique **II**(64): 141.

Buda, F. d. r. (2006). Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures, INP Lorraine, PhD.

Cantucci, B., Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, S. R. R. I., Montegrossi, G., Firenze, C.-I., Vaselli, O., Dip.Scienze della Terra, F., Tassi, F., Dip.Scienze della Terra, F., Quattrocchi, F., Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia, S. R. R. I., Perkins, E. H. and Alberta Research, C. (2009). Geochemical modeling of CO_2 storage in deep reservoirs: The Weyburn Project (Canada) case study. Chemical Geology(/265(2009)).

Castanier, L. M. and Brigham, W. E. (2003). Upgrading of crude oil via in situ combustion. Journal of Petroleum Science and Engineering **39**(1–2): 125-136.

CCNUCC (1998). Protocole de Kyoto à la Convention Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques.

Charpentier, J. C., Roizard , C. and Wild, G. (1997). Absorption avec réaction chimique. Techniques de l'ingénieur Opérations unitaires : techniques séparatives sur membranes **base documentaire : TIB331DUO**(ref. article : j1079).

Corvisier, J., Bonvalot, A.-F., Lagneau, V., Chiquet, P., Renard, S., Sterpenich, J. and Pironon, J. (2013). Impact of co-injected gases on CO_2 storage sites: Geochemical modeling of experimental results. Energy Procedia **37**(0): 3699-3710.

Dake, L. P. (1978). Fundamentals of reservoir engineering.

De Visser, E., Hendriks, C., Barrio, M., Mølnvik, M. J., de Koeijer, G., Liljemark, S. and Le Gallo, Y. (2008). Dynamis CO_2 quality recommendations. International Journal of Greenhouse Gas Control **2**(4): 478-484.

Elie, M., Faure, P., Michels, R., Landais, P. and Griffault, L. (2000). Natural and laboratory oxidation of low-organic-carbon-content sediments: Comparison of chemical changes in hydrocarbons. Energy & Fuels **14**(4): 854-861.

Emanuel, N. M., Zaikov, G. E. and Maizus, Z. K. (1984). Oxidation of organic compounds.

Faure, P., Schlepp, L., Burkle-Vitzthum, V. and Elie, M. (2003). Low temperature air oxidation of *n*-alkanes in the presence of Na-smectite. Fuel **82**(14): 1751-1762.

Fish, A. (1968). Oxidation of organic compounds. Adv Chem Ser **2**: 76:69.

Gibbins, J. and Chalmers, H. (2008). Carbon capture and storage. Energy Policy **36**(12): 4317-4322.

Gozalpour, F., Ren, S. R. and Tohidi, B. (2005). CO_2 EOR and storage in oil reservoir. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP **60**(3): 537-546.

Jacquard, P. (1991). Improved oil recovery in the global energy perspective. 6th European Sympsium On IOR.

Jobard, E., Sterpenich, J., Pironon, J., Corvisier, J., Jouanny, M. and Randi, A. (2013). Experimental simulation of the impact of a thermal gradient during geological sequestration of CO_2: The COTAGES experiment. International Journal of Greenhouse Gas Control **12**(0): 56-71.

Kaldi, J. G., Gibson-Poole, C. M. and Payenberg, T. H. D. (2009). Geological input to selection and evaluatin of CO_2 geosequestration sites. Carbon Dioxide sequestration in geological media - State of the science : AAPG Studies in Geology **59**: p. 5 - 16.

Khansari, Z., Gates, I. D. and Mahinpey, N. (2014a). Low-temperature oxidation of Lloydminster heavy oil: Kinetic study and product sequence estimation. Fuel **115**(0): 534-538.

Khansari, Z., Kapadia, P., Mahinpey, N. and Gates, I. D. (2014b). A new reaction model for low temperature oxidation of heavy oil: Experiments and numerical modeling. Energy **64**(0): 419-428.

Knox, J. H., Ashmore, P. G., Sugden, T. M. and Dainton, F. S. (1967). Photochemistry and reaction kinetics.

Koornneef, J., Ramírez, A., Turkenburg, W. and Faaij, A. (2012). The environmental impact and risk assessment of CO_2 capture, transport and storage – An evaluation of the knowledge base. Progress in Energy and Combustion Science **38**(1): 62-86.

Krevelen, D. W. (1961). Coal. Elsevier.

Kuuskraa, V. A., Van Leeuwen, T. and Wallace, M. (2011). Improving domestic energy security and lowering CO_2 emissions with "next generation" CO_2-Enhanced Oil Recovery (CO_2-EOR). E. S. P. a. A. (ESPA).

Kyoto, P. d. (1992). Convention-Cadre des Nations Unies sur les Changements Climatiques.

Lake, L. W. (1989). Enhanced oil recovery. Englewood Cliffs, N.J, Prentice Hall.

Li, H., Yan, J. and Anheden, M. (2009). Impurity impacts on the purification process in oxy-fuel combustion based CO_2 capture and storage system. Applied Energy **86**(2): 202-213.

Lu, J., Mickler, P. J., Nicot, J.-P., Yang, C. and Romanak, K. D. (2014). Geochemical impact of oxygen on siliciclastic carbon storage reservoirs. International Journal of Greenhouse Gas Control **21**(0): 214-231.

Lyons, W. C. and Plisga, G. J. (2004). Standard Handbook of petroleum natural gas engineering.

Metz, B., Davidson, O., de Connick, H. C., Loos, M. and Meyer, L. A. (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, prepared by Working Group III of the IPCC. New York, Cambridge University Press: 442.

Mikunda, T. (2012). CO_2 storage: Do impurities matter? Carbon Capture Journal.

Niu, B., Ren, S., Liu, Y., Wang, D., Tang, L. and B., C. (2011). Low-temperature oxidation of oil components in an air injection process for improved oil recovery. Energy & Fuels **25**(10): 4299-4304.

Pratz, M. (1982). Thermal recovery, Vol. 7.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P., Lescanne, M. and Randi, A. (2011). Geochemical study of the reactivity of a carbonate rock in a geological storage of CO_2 : Implications of co-injected gases. Energy Procedia **4**(0): 5364-5369.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P. and Randi, A. (2014). Geochemical effects of an oxycombustion stream containing SO_2 and O_2 on carbonate rocks in the context of CO_2 storage. Chemical Geology **382**(0): 140-152.

Renner, M. (2013). Quel prix du CO_2 pour le déploiement des techniques de captage, transport et stockage géologique du CO_2? S. I. e. d. 25.

Satter, A., Ghulam, M. I. and Buchwalter, J. L. (2008). Practical enhanced reservoir engineering.

Shahbazi, K., Mehta, S. A., Moore, R. G. and Ursenbach, M. G. (2007). The effect of oxygen partial pressure on oxidation of an oil base liquid. Journal of Petroleum Science and Engineering **59**(3–4): 195-203.

Sterpenich, J., Dubessy, J., Pironon, J., Renard, S., Caumon, M.-C., Randi, A., Jaubert, J.-N., Favre, E., Roizard, D., Parmentier, M., Azaroual, M., Lachet, V., Creton, B., Parra, T., Ahmar, E. E., Coquelet, C., Lagneau, V., Corvisier, J. and Chiquet, P. (2013). Role of impurities on CO_2 injection: Experimental and numerical simulations of thermodynamic properties of water-salt-gas mixtures (CO_2 + co-injected gases) under geological storage conditions. Energy Procedia **37**(0): 3638-3645.

Van Dyke, K. (1997). Fundamentals of petroleum (fourth edition).

Wang, J., Ryan, D., Anthony, E. J., Wigston, A., Basava-Reddi, L. and Wildgust, N. (2012). The effect of impurities in oxyfuel flue gas on CO_2 storage capacity. International Journal of Greenhouse Gas Control **11**(0): 158-162.

Wang, J., Ryan, D., Anthony, E. J., Wildgust, N. and Aiken, T. (2011). Effects of impurities on CO_2 transport, injection and storage. Energy Procedia **4**(0): 3071-3078.

Warnatz, J. (1983). Hydrocarbon oxidation at high temperatures. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **87**(11): 1008-1022.

CHAPITRE 2 :

Méthodes expérimentales et analytiques

TABLE DES MATIERES

1. Nature des réactifs utilises 71

1.1 Pyrolyse confinée 71
1.2 Expérience d'oxydation en réacteur haute pression 71
1.3 Etat de phase des différents mélanges étudiés 72

2. Dispositifs expérimentaux 74

2.1 Pyrolyse confinée 74
2.2 Expériences d'oxydation 75
2.2.1 Partie expérimentale 76
a. Le réacteur 76
b. La vanne de prélèvement Rolsi 76
c. L'enregistreur 77
2.2.2 Partie analytique 77
a. Principe de la chromatographie en phase gazeuse 77
b. Analyse *on-line* - µGC 78
c. Analyse des composés liquides en fin d'expérience - GC-MS 80
d. Analyse des composés liquides en fin d'expérience – FTIR 81

3. Développements techniques et analytiques 83

3.1 Couplage Rolsi - µGC 83
3.1.1 Utilisation d'un programme pré-run (logiciel Soprane) 83
3.1.2 Optimisation de la pression de la ligne de transfert 84
3.1.3 Optimisation de la quantité d'échantillon analysée par le µGC 85
a. Durée de pompage du µGC 85
b. Temps d'ouverture de la vanne Rolsi 85
3.2 Répétabilité des mesures µGC et calcul des erreurs 86
3.3 Calibrage du µGC 88
3.4 Calibrage du GC-MS 90

4. Protocoles expérimentaux 93

4.1. Protocole de pyrolyse confinée 93
4.1.1 Pré-conditionnement des capsules 93
4.1.2 Remplissage des capsules 94
4.1.3 Estimation des quantités de matière chargées dans les capsules 95
4.2 Protocole des expériences d'oxydation 95

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure II. 1 : Enveloppe de phase du système n-C_8H_{18} + CO_2 (97 %) + O_2 (3 %) 73
Figure II. 2 : Schéma du dispositif expérimental des expériences de pyrolyse confinée (Jacquemet et al. 2005)..... 74
Figure II. 3 : Schéma du montage expérimental développé dans le cadre de la thèse comprenant une partie expérimentale et une partie analytique 75
Figure II. 4 : Schéma en coupe d'une électrovanne de prélèvement Rolsi 76
Figure II. 5 : Principe de la chromatographie en phase gazeuse 78
Figure II. 6 : Principe de fonctionnement d'un pont Wheatstone du détecteur TCD..... 79
Figure II. 7 : Schéma d'un spectromètre de masse quadripolaire 80
Figure II. 8 : Schéma présentant l'enchaînement des éléments lors du lancement d'une analyse en µGC, A : sans le programme pré-run, B : avec le programme pré-run 84
Figure II. 9 : Schéma présentant les volumes prélevés à analyser en fonction le temps de pompage du µGC 85
Figure II. 10 : Aire d'hélium mesurée par µGC en fonction (a) de la durée de pompage du µGC et (a) de la durée d'ouverture de la vanne Rolsi..... 86
Figure II. 11 : Schéma du dispositif d'injection de gaz dans les capsules en or (Jacquemet et al. 2005)..... 94

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II. 1 : Etat de phase des différents systèmes étudiés à 200 bar..... 73
Tableau II. 2 : Bandes d'absorption infrarouge des principaux groupements fonctionnels (Silverstein et al. 1998) 82
Tableau II. 3 : Temps de parcours dans la ligne de transfert en fonction de la pression interne 84
Tableau II. 4 : Estimation du pourcentage d'erreur sur la quantification du n-octane en µGC87
Tableau II. 5 : Estimation du pourcentage d'erreur sur la quantification du CH_4, de l'eau et du CO_2 en µGC. 87
Tableau II. 6 : Composition de la bouteille de calibrage des gaz pour le µGC (Air Liquide) . 88
Tableau II. 7 : Facteur de perte pour chaque composé quantifié en GC-MS 92
Tableau II. 8 : Fractions molaires des composés des expériences de pyrolyse des systèmes n-$C_{16}H_{34}$ + CO_2 et n-$C_{16}H_{34}$ + N_2 95
Tableau II. 9 : Fractions molaires et conditions expérimentales des différentes expériences d'oxydation..... 96

Le chapitre 2 décrit les différents dispositifs expérimentaux de pyrolyse et d'oxydation en réacteur haute pression, ainsi que les méthodes analytiques utilisées, (i) analyses *on-line* des gaz via un Micro-Chromatographe en phase Gazeuse (μGC) couplé à 3 TCD (Thermal Conductivity Detector), (ii) analyses des produits liquides en fin d'expérience de pyrolyse et d'oxydation, à l'échelle moléculaire via un Chromatographe en phase Gazeuse couplé à un Spectromètre de Masse (GC-MS) et, à l'échelle spectroscopique via un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).
Les développements techniques et analytiques (protocoles d'acquisition et d'analyses) réalisés pour les expériences d'oxydation seront ensuite présentés.
Enfin, les protocoles expérimentaux des expériences de pyrolyse confinée et d'oxydation en réacteur haute pression seront explicités.

1. NATURE DES REACTIFS UTILISES

Les expériences de pyrolyse et d'oxydation ont été réalisées sur des *n*-alcanes pur ou en mélange, car ils sont représentatifs des pétroles. En effet, les *n*-alcanes constituent une partie importante des hydrocarbures aliphatiques, qui sont eux-mêmes dominants dans les pétroles en terme de masse, environ 40 à 80 $\%_m$ (pourcentage massique) (Dake 1978, Tissot 1978, Van Dyke 1997).

1.1 Pyrolyse confinée

Les expériences de pyrolyse confinée sont réalisées avec un composé modèle, un *n*-alcane, le *n*-hexadécane (Sigma, pureté 99 +%) ; soit sous atmosphère d'azote (**N_2 :** Air Products Azote Premier, H_2O < 2 ppm, O_2 < 3 ppm, CH_4 < 0,5 ppm), soit de dioxyde de carbone (**CO_2 :** Air Products, Dioxyde de carbone UltraPure Liquide, H_2O < 2 ppm, O_2 < 0,5 ppm, CO < 0,5 ppm, N_2 < 2 ppm, CH_4 < 0,1 ppm). Le *n*-hexadécane a été choisi pour la pyrolyse confinée, car son mécanisme de craquage thermique a déjà été étudié dans plusieurs travaux (Bounaceur et al. 2002, Burkle-Vitzthum et al. 2004).

1.2 Expérience d'oxydation en réacteur haute pression

Les expériences d'oxydation sont réalisées sur des composés modèles dans le but de simplifier notre système d'étude. En effet, une huile est un ensemble complexe d'hydrocarbures appartenant à 4 familles (hydrocarbures saturés, hydrocarbures aromatiques, résines et asphaltènes). Déterminer des chemins réactionnels d'oxydation sur une huile est donc très complexe, ainsi l'oxydation d'un composé modèle facilite l'identification des produits et permet de décrire précisément les réactions d'oxydation des hydrocarbures.

Différents composés modèles purs ou en mélange sont utilisés :

- Le *n*-octane (Sigma, pureté 99 +%) : ce composé modèle a été choisi car (i) il comporte une chaîne carbonée suffisamment longue pour être représentatif d'un *n*-alcane contenu dans la fraction saturée d'une huile et (ii) c'est un composé simple et linéaire dont le mécanisme d'oxydation est relativement bien connu (Jia et al. 2006, Battin-Leclerc 2008, Liu et al. 2013, Malewicki et al. 2013).

- Le méthane (**CH_4 :** Air Products, H_2O < 2 ppm, O_2 < 10 ppm, CO_2 < 10 ppm, H_2 < 20 ppm, N_2 < 200 ppm, C_2H_6 < 200 ppm) : ce composé a été choisi car (i) il permet de simuler l'injection d'un mélange CO_2/O_2 dans un réservoir de gaz naturel, (ii) son mécanisme d'oxydation est également bien connu (Zhang et al. 2011, Bahrini et al. 2012, Zhang et al. 2012).

- Le mélange méthane (92 %) + *n*-octane (8 %) : ce mélange étant représentatif du réservoir de gaz naturel de Rousse, (Lacq, France), il permet de simuler l'injection de CO_2/O_2 et de l'appliquer dans un cas proche de la réalité.

Pour simuler l'injection de CO_2/O_2, différents gaz ou mélange de gaz ont été utilisés :

- L'azote pure, utilisé dans le cadre de l'expérience de contrôle (**N_2 :** Air Products Azote Premier, H_2O < 2 ppm, O_2 < 3 ppm, CH_4 < 0,5 ppm)
- L'air artificiel (**Air :** Air Products, Air Zéro, N_2 (79,1 % +/- 1 %) + O_2 (20,9 +/- 1 %), H_2O < 2 ppm, CO + CO_2 < 3 ppm, CH_4 < 0,2 ppm)
- Un mélange O_2 (3 %) + N_2 (97 %) (**O_2 :** Air Liquide, Alphagaz 2 Oxygen, CO_2 < 100 ppm, CO < 100 ppm, Total C_nH_{2n+2} < 100 ppm, N_2 < 500 ppm, H_2 < 100 ppm, NO_x = 15 ppb ; **N_2 :** Air Products Azote Premier, H_2O < 2 ppm, O_2 < 3 ppm, CH_4 < 0,5 ppm)
- Un mélange O_2 (3 %) + CO_2 (97 %) (**O_2 :** Air Liquide, Alphagaz 2 Oxygen, CO_2 < 100 ppm, CO < 100 ppm, Total C_nH_{2n+2} < 100 ppm, N_2 < 500 ppm, H_2 < 100 ppm, NO_x = 15 ppb ; **CO_2 :** Air Products, Dioxyde de carbone UltraPure Liquide, H_2O < 2 ppm, O_2 < 0,5 ppm, CO < 0,5 ppm, N_2 < 2 ppm, CH_4 < 0,1 ppm)

1.3 Etat de phase des différents mélanges étudiés

Les expériences d'oxydation sont ensuite modélisées et les résultats expérimentaux et numériques sont comparés. La modélisation sous CHEMKIN II nécessite de travailler dans un système monophasique, gazeux ou supercritique. Il est donc important de vérifier l'état de phase des mélanges étudiés dans les conditions expérimentales, à la pression constante de 200 bar pour les mélanges suivants :

- $C_8 + N_2 + O_2$
- $C_8 + CO_2 + O_2$
- $CH_4 + N_2 + O_2$
- $CH_4 + C_8 + N_2 + O_2$

Les enveloppes de phases des mélanges expérimentaux ont été obtenues via le logiciel SIMSCI ProII. C'est un logiciel de simulation stationnaire, qui permet de tracer des enveloppes de phase pour des systèmes de compositions fixées, en fonction de la température et de la pression. Les enveloppes de phase sont calculées à partir de l'équation d'état de Soave-Redlich-Kwong (SRK) (Soave 1972), appliquée aux mélanges binaires, ternaires ou quaternaires.

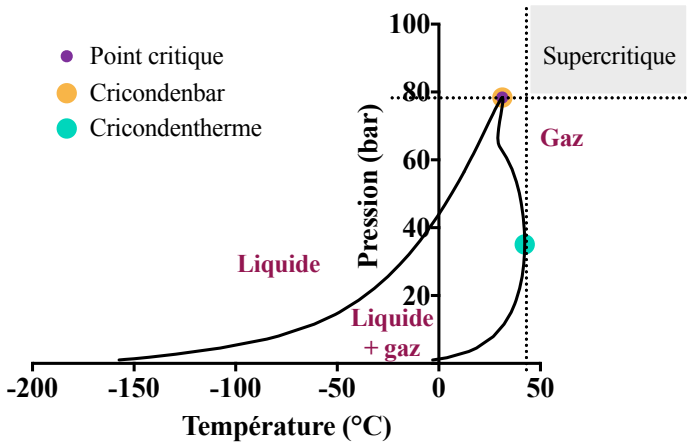


Figure II. 1 : Enveloppe de phase du système n-C_8H_{18} + CO_2 (97 %) + O_2 (3 %).

Le diagramme ci-dessus présente quatre états de phases du mélange *n*-C_8H_{18} + CO_2 (97 %) + O_2 (3 %) : liquide, gaz, liquide + gaz et supercritique, selon la température et la pression. Ici le domaine de fluide supercritique est défini par : $P > P_{cricondenbar}$ (pression au-delà de laquelle, le fluide est monophasique quelle que soit la température) et $T > T_{cricondentherme}$ (température après laquelle le fluide est monophasique, quelle que soit la pression) (Figure II. 1). Dans ce cas, le système est supercritique pour les pressions supérieures à 78 bar et les températures supérieures à 42 °C. Les enveloppes de phase des autres mélanges étudiés sont présentées en annexe 1.

Dans les conditions expérimentales (200 bar et températures comprises entre 125°C et 175°C), les mélanges utilisés sont monophasiques, à l'état supercritique (Tableau II. 1).

Tableau II. 1 : Etat de phase des différents systèmes étudiés à 200 bar.

Système étudié	Température (°C)	Etat de phase
n-C_8H_{18} + N_2 (80%) + O_2 (20%)	125 – 150 - 175	Supercritique
n-C_8H_{18} + N_2 (97%) + O_2 (3%)	150	Supercritique
n-C_8H_{18} + CO_2 (97%) + O_2 (3%)	150	Supercritique
CH_4 + N_2 (80%) + O_2 (20%)	150	Supercritique
CH_4 + *n*-C_8H_{18} + N_2 (80%) + O_2 (20%)	150	Supercritique
CH_4 + *n*-C_8H_{18} + N_2 (97%) + O_2 (3%)	150	Supercritique

2. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

2.1 Pyrolyse confinée

Dans un premier temps, il a été essentiel de s'assurer que le CO_2 ne réagit pas avec les hydrocarbures, et donc ne participe pas aux réactions d'oxydation. La pyrolyse confinée a été choisie car elle permet de simuler fidèlement l'évolution de la matière organique dans les milieux naturels (réservoir pétrolier) (Landais et al. 1988, Landais et al. 1989, Michels et al. 1994, Michels et al. 1995).

Les expériences de pyrolyse sont réalisées dans des capsules en or, car ce métal est inerte, et ne participe donc pas aux réactions chimiques. De plus, sa malléabilité permet d'imposer une pression dans la capsule, égale à la pression régnant dans le réacteur par déformation du métal.

Les capsules sont placées dans un réacteur de 100 ml supportant au maximum une pression de 1500 bar et une température de 650 °C. La pression est imposée via un système hydraulique (mélange eau-huile). Un four cylindrique en céramique placé autour du réacteur permet de chauffer l'ensemble. La pression est mesurée par un manomètre à l'entrée du réacteur et la température par un thermocouple interne (Figure II. 2).

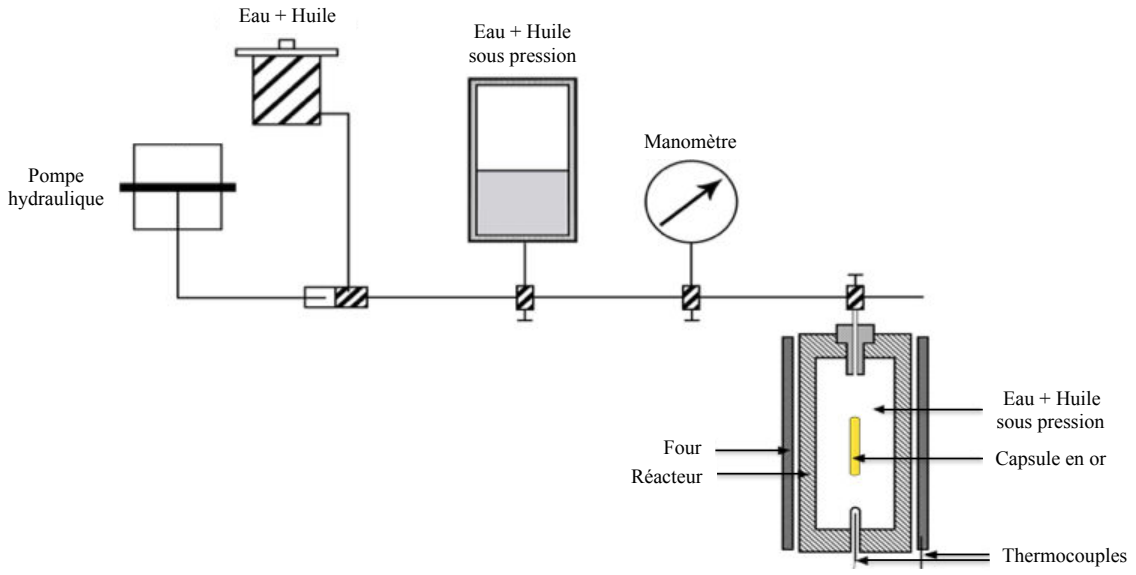


Figure II. 2 : Schéma du dispositif expérimental des expériences de pyrolyse confinée (Jacquemet et al. 2005).

2.2 Expériences d'oxydation

Les expériences d'oxydation sont effectuées via un montage expérimental unique développé au sein de l'UMR GeoRessources. Notre dispositif est composé d'une partie expérimentale et d'une partie analytique *on line*. La partie expérimentale comprend un réacteur équipé d'un système de prélèvement *in situ* (Rolsi). Une ligne de transfert chauffée permet de faire circuler l'échantillon prélevé vers un appareil d'analyse des gaz, un micro-chromatographe en phase gazeuse (µGC), qui constitue la partie analytique (Figure II. 3).
A la fin des expériences d'oxydation, les produits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse - spectromètrie de masse (GC-MS) et par spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

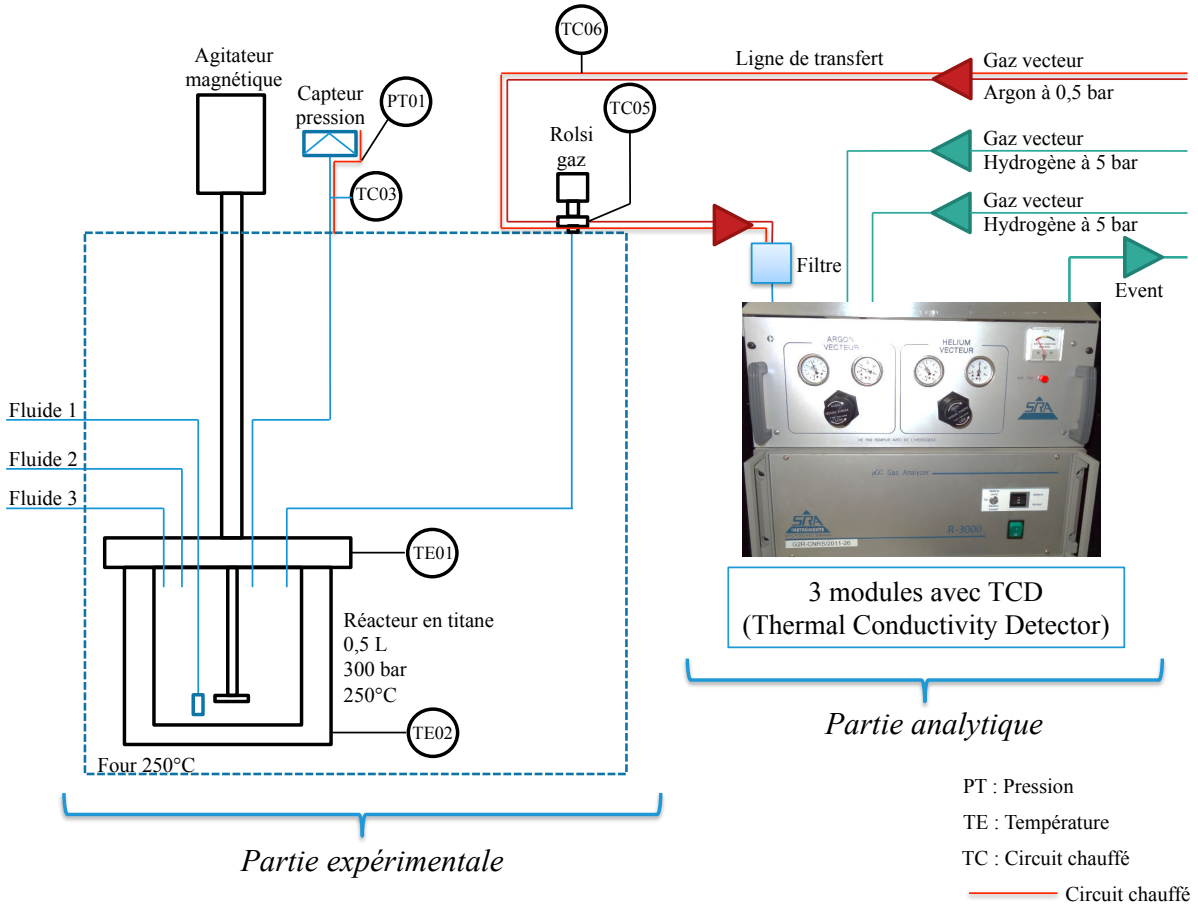


Figure II. 3 : Schéma du montage expérimental développé dans le cadre de la thèse comprenant une partie expérimentale et une partie analytique.

2.2.1 Partie expérimentale

a. Le réacteur

Dans le but de se rapprocher des conditions de réservoirs pétroliers, les expériences ont été réalisées dans un réacteur haute pression – basse température (HP – BT). Le système est isochore et isotherme, de volume 500 ml. Le réacteur en titane supportant 300 bar et 250 °C, est placé dans une enceinte thermostatée pouvant atteindre une température maximale de 250 °C.

Un agitateur électromagnétique à hélice permet d'homogénéiser le contenu de l'autoclave. Trois entrées de gaz (vannes) alimentent le réacteur (Figure II. 3). La composition du réacteur en titane ainsi que celle des autres composants du système en hastelloy (agitateur, vannes, tubulures,...) ont été choisies car elles permettent d'éviter tout problème de corrosion compte tenu des composés initiaux et des produits de réaction.

b. La vanne de prélèvement Rolsi

Le réacteur est connecté à une vanne de prélèvement Rolsi® (Rapid On-Line Sampler) (Figure II. 3) (Laugier et al. 1986, De Stefani et al. 2003). Cette vanne Rolsi est une vanne de prélèvement de gaz, qui permet de réaliser des micro-échantillonnages *on-line*, et donc de suivre en continu la composition du système durant l'expérience. Elle est entièrement automatisée et permet un prélèvement *in situ* répétable, d'une faible quantité d'échantillon, variant de 0,01 mg à 10 mg en fonction de la pression du système et du temps d'ouverture de la vanne. La faible quantité prélevée ne perturbe pas l'équilibre de phase du réacteur. La température limite de fonctionnement de la vanne est de 200 °C.

Principe de fonctionnement de la vanne Rolsi :

Un gaz vecteur, circulant dans la ligne de transfert, traverse la vanne. L'extrémité du capillaire de prélèvement est affleurant à ce flux. Un joint d'étanchéité en sulfure de polyphénylène, solidaire d'un axe mobile, est actionné par un électroaimant pour créer une fuite, et ainsi effectuer un prélèvement (Figure II. 4).

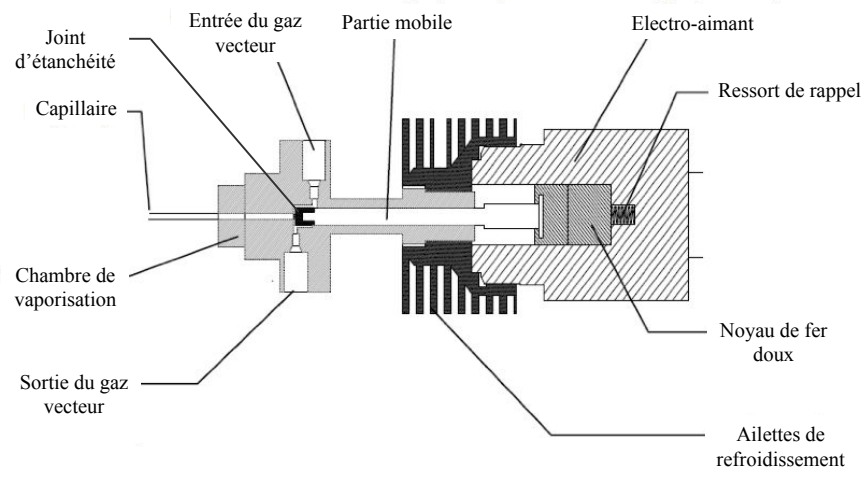


Figure II. 4 : Schéma en coupe d'une électrovanne de prélèvement Rolsi.

La vanne Rolsi est connectée à une ligne de transfert, chauffée à la même température que celle du réacteur, dans laquelle circule un flux d'argon constant de 0,05 bar. Les micro-volumes prélevés ne perturbent ni l'équilibre du réacteur, ni la pression régnant dans la ligne de transfert (Figure II. 3).

c. L'enregistreur

Un enregistreur permet de réguler la température des éléments du système expérimental (four, disque de rupture, capteur de pression, vanne Rolsi et ligne de transfert). La température et la pression du système sont enregistrées toutes les 10 secondes. Tout le dispositif est maintenu à la même température pour éviter tout point froid, et donc la condensation des produits, dans le but de réaliser une analyse des produits à l'état gazeux. La vitesse de rotation de l'agitateur électromagnétique est également contrôlée par l'enregistreur. La ligne de transfert permet de faire circuler le gaz prélevé de la partie expérimentale vers la partie analytique.

2.2.2 Partie analytique

a. Principe de la chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse est une technique qui permet de séparer puis d'identifier, les différents composés présents dans nos échantillons. La phase mobile ou gaz vecteur est un gaz inerte (le plus souvent l'hydrogène ou l'hélium). L'échantillon est vaporisé et mélangé dans le gaz vecteur dans la chambre d'injection. Une fois volatilisés, les différents composés de l'échantillon vont traverser la colonne capillaire et se séparer les uns des autres en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire (phase présente sur les parois de la colonne). En effet, plus le composé a d'affinité avec la phase stationnaire, plus il mettra de temps à traverser la colonne. On parle de temps de rétention. La colonne est placée dans un four maintenu à une température constante (cas de la μ-GC) ou programmée en température (cas de la GC-MS) pour permettre de séparer les composés sous leur forme gazeuse pendant l'analyse. Les composés analysés sont séparés en fonction de leur taille et de leur polarité, et détectés en sortie de colonne par un détecteur. La réponse du détecteur est traitée informatiquement pour obtenir un chromatogramme (Figure II. 5).

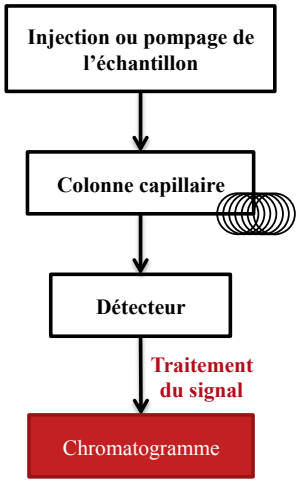


Figure II. 5 : Principe de la chromatographie en phase gazeuse.

b. Analyse *on-line* - µGC

Les prélèvements de gaz des expériences d'oxydation, réalisés *on-line* via la vanne Rolsi, sont analysés par un micro-chromatographe en phase gazeuse SRA R-3000 (µGC), couplé à 3 modules. Chaque module comprend : (i) un régulateur de pression, (ii) un ensemble pneumatique de micro-électrovannes d'injection, (iii) une vanne d'injection, (iv) une colonne capillaire, (v) un nano-détecteur TCD (Thermal Conductivity Detector).

Principe du détecteur TCD :

Les détecteurs à conductibilité thermique (TCD) sont constitués d'un pont Wheatstone. Une de ses « branches » est traversée en continu par le gaz vecteur (hydrogène ou argon), dite de référence. L'autre « branche » est traversée par le gaz provenant de la colonne capillaire, dite d'analyse. Lorsque le gaz « analyse » ne contient pas de composés, le pont Wheatstone est en équilibre, il n'y a pas de signal mesuré. Lorsque le gaz « analyse » contient des composés, le pont se déséquilibre. Ce déséquilibre fournit un signal électrique proportionnel à la quantité de composé. Selon le temps de rétention de chaque composé dans la colonne capillaire, les composés vont être séparés avant d'arriver au détecteur et générer un signal électrique (Figure II. 6).

Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Soprane conçu par la société SRA. A la fin de l'analyse, les résultats sont obtenus sous forme de chromatogramme. Il présente l'intensité, c'est-à-dire la quantité de composés enregistrés, en fonction du temps de rétention dans la colonne capillaire. Chaque pic du chromatogramme correspond à un composé organique.

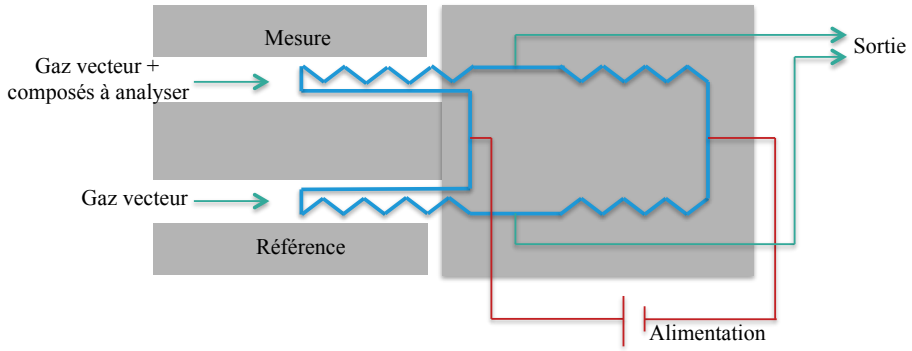


Figure II. 6 : Principe de fonctionnement d'un pont Wheatstone du détecteur TCD.

Protocole analytique :

Chaque module est composé d'un injecteur à volume fixe ou programmable. L'échantillon est prélevé par une pompe interne (5 secondes de pompage ou balayage de la ligne de transfert), et passe au travers de trois micro-vannes, sachant que l'ouverture de la troisième micro-vanne conditionne la quantité injectée.

Seul le module 1 est équipé d'un dispositif de backflush. L'injecteur de type backflush permet de protéger la colonne analytique des composés contaminants. En effet, le système backflush utilise une pré-colonne avant la colonne analytique. La pré-colonne PPU BF, chauffée à 90 °C, de longueur 3 m, 0,32 mm de diamètre interne, 30 µm d'épaisseur de phase stationnaire ; a donc pour but de retarder les composés indésirables en les rétro-balayant, avant l'entrée dans la colonne analytique. La colonne analytique MS-5A est chauffée à 90 °C, et possède une longueur de 10 m, 0,32 mm de diamètre interne, 12 µm d'épaisseur de phase stationnaire. Le temps de backflush doit être suffisamment long pour laisser passer les composés à détecter dans la colonne analytique, et suffisamment court pour ne pas laisser passer les autres composés, il est égal à 12 s. L'argon est utilisé comme gaz vecteur pour le module 1.

Les modules 2 et 3 contiennent un injecteur à volume programmable de 0,4 à 1,5 µl, chauffés à 90 °C, pour une durée d'injection de 50 ms. La colonne analytique du module 2 est une colonne PPU VV de 8 m de longueur, de 0,32 mm de diamètre interne, et de 30 µm d'épaisseur de phase stationnaire. Elle est chauffée à 75 °C. Celle du module 3 est une colonne OV-1 (VV) de 8 m de longueur, de 0,15 mm de diamètre interne, et de 1,2 µm d'épaisseur de phase stationnaire. Elle est chauffée à 80 °C. L'hydrogène est utilisé comme gaz vecteur dans les modules 2 et 3.

Le µGC permet d'analyser des composés gazeux suivant :

- Module 1 : Tamis moléculaire MS-5A : He, N_2, O_2, CO, CH_4
- Module 2 : PPU VV : CO_2
- Module 3 : OV-1 (VV) : H_2O, *n*-C_8H_{18}

c. Analyse des composés liquides en fin d'expérience - GC-MS

A la fin des expériences d'oxydation et de pyrolyse, les produits récupérés sont analysés par un chromatographe en phase gazeuse Agilent Technologies 6890, couplé à un spectromètre de masse MS Agilent Technologies 5973 Inert.

Principe du spectromètre de masse :

Le spectromètre de masse est composé d'une chambre d'ionisation, d'un analyseur masse/charge (m/z) quadripolaire, et d'un détecteur de type multiplicateur d'électrons (Figure II. 7). Les molécules sont amenées dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse, dans laquelle des filaments génèrent un faisceau d'électrons de 70 eV. Ce faisceau va bombarder les molécules permettant soit leur ionisation, soit leur fragmentation et ionisation. Les ions focalisés et accélérés, passent dans l'analyseur du spectromètre de masse (quadripôle). Le quadripôle est constitué de quatre électrodes parallèles de section cylindrique. La différence de potentiel entre chaque paire d'électrodes, crée un champ électrique quadripolaire, qui impose aux ions une trajectoire stable par un phénomène d'oscillations. Les ions sont ensuite séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Chaque fréquence d'oscillation correspond à un fragment ionique. Une fois les fragments détectés par le multiplicateur d'électrons, leur distribution (fragmentogramme) étant caractéristique d'une molécule donnée, les composés peuvent être identifiés.

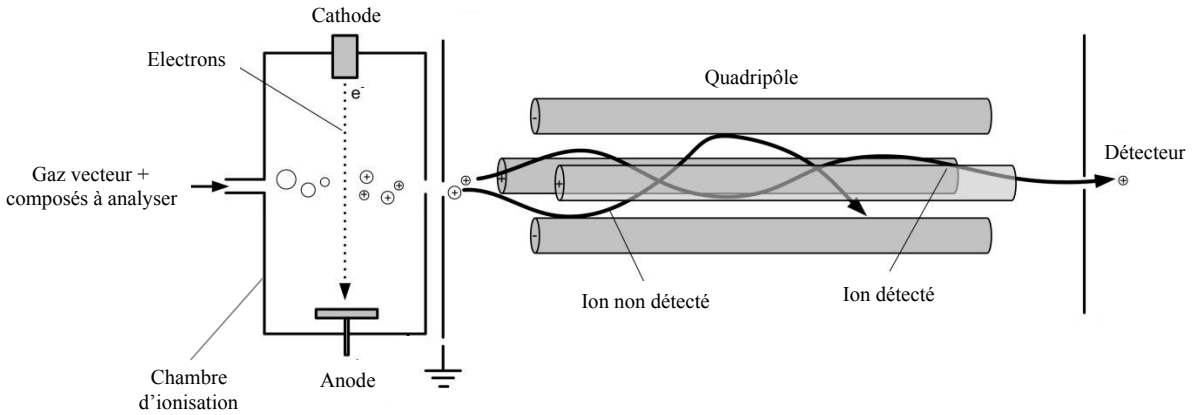


Figure II. 7 : Schéma d'un spectromètre de masse quadripolaire.

Les données sont ensuite traitées à l'aide du logiciel Data Analysis conçu par Agilent Technologies. A la fin de l'analyse, les résultats sont obtenus sous forme de chromatogramme. Il présente l'intensité, c'est-à-dire le nombre de fragment enregistrés, en fonction du temps de rétention par la colonne capillaire. Chaque pic du chromatogramme correspond à un fragmentogramme et donc à un composé organique.

Protocole analytique :

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé est connecté à un injecteur split-splitless et équipé d'une colonne capillaire en silice fondue VF-WAXms (60 m, 0,25 mm de diamètre interne, 0,25 µm d'épaisseur de phase stationnaire). Cette colonne est composée d'une phase stationnaire polaire (polyéthylèneglycol) permettant d'analyser les composés oxygénés. Le programme de montée en température de 40 à 240 °C est réalisé avec une rampe de 3 °C/min. L'hélium est utilisé comme gaz vecteur avec un débit constant de 1,4 ml/min. 1 µl de solution à analyser est injecté directement dans le chromatographe en phase gazeuse en mode split (1/50), on parle aussi d'injection divisée. Ainsi l'échantillon vaporisé est divisé en 2 parties et la petite quantité (un $50^{ème}$) est injectée dans la colonne capillaire. Ce mode d'injection permet d'injecter de petites quantités d'échantillons concentrés sans devoir les diluer au préalable.
Les molécules séparées sont transférées du chromatographe vers la source d'ionisation du spectromètre de masse, par une ligne de transfert chauffée (240 °C).

d. Analyse des composés liquides en fin d'expérience – FTIR

A la fin des expériences d'oxydation, les produits collectés sont analysés par un spectromètre infrarouge Bruker EQUINOX IFS 55 à Transformée de Fourier, couplé à un microscope Multipurpose Bruker IR doté d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide.

Principe de fonctionnement :

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier les fonctions chimiques présentes dans l'échantillon. Il est ainsi possible d'accéder à la structure moléculaire des matériaux analysés. Le domaine du moyen infrarouge investigué ici est situé entre 4000 et 400 cm^{-1}. Lorsque la longueur d'onde (ou l'énergie) apportée par le faisceau infrarouge est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement. Il sera alors possible d'enregistrer une diminution de l'intensité du faisceau réfléchi ou transmis. Ainsi, un matériau de composition chimique et de structure donnée va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation (Tableau II. 2). Un spectre infrarouge se compose de bandes d'absorption. Elles correspondent aux différents modes vibratoires des molécules. L'absorbance (logarithme du rapport de l'intensité initiale sur l'intensité de l'absorption), à la longueur d'onde caractéristique, est proportionnelle à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption dans l'échantillon.

Tableau II. 2 : Bandes d'absorption infrarouge des principaux groupements fonctionnels (Silverstein et al. 1998).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Groupement		Symbole
3700 - 3100	O-H	Elongation	ν O-H
3100 - 3000	C-H aromatiques	Elongation	ν C-H $_{aro}$
3000 - 2800	C-H aliphatiques	Elongation	ν C-H $_{ali}$
≈ 2890	CH	Elongation	ν C-H
≈ 2960 et 2870	CH_3	Elongation asymétrique et symétrique	ν_{as} CH_3 et ν_s CH_3
≈ 2920 et 2850	CH_2	Elongation asymétrique et symétrique	ν_{as} CH_2 et ν_s CH_2
1745 - 1730	C=O (esters et aldéhydes)	Elongation	ν C=O
1710 - 1705	C=O (carboxyles et cétones)	Elongation	ν C=O
1620 - 1590	C=C	Elongation	ν C=C
1470 - 1440	CH_3 + CH_2	Déformation dans le plan	δ CH_3 + CH_2
1390 - 1360	CH_3	Déformation dans le plan	δ CH_3
1290 - 1000	C-O et O-H (éthers, esters, alcools)	Elongation Déformation dans le plan	ν C-O
900 - 700	C-H	Déformation hors du plan	δ O-H
≈ 875	1H	Déformation hors du plan	γ 1 H
≈ 830	2 H adjacents	Déformation hors du plan	γ 2 H
≈ 750	4 H adjacents	Déformation hors du plan	γ 4 H
≈ 720	$(CH_2)_n$ avec n>4	Rotation	r CH_2

Protocole analytique :

L'objectif du microscope utilisé pour les analyses micro-FTIR est un objectif REFLACHROMAT de grossissement ×15. Les spectres sont enregistrés dans les conditions suivantes :

- Taille de la zone analysée 60 µm
- 20 accumulations (10 secondes)
- Résolution spectrale 4 cm^{-1}
- Gain = 4

Une petite quantité d'échantillon est déposée à l'aide d'une seringue sur une fenêtre en séléniure de zinc (ZnSe), car il n'absorbe pas ou très peu les ondes infrarouges. Les spectres obtenus sont corrigés par rapport à un spectre de référence, enregistré dans les mêmes conditions analytiques, réalisé sur la fenêtre en séléniure de zinc propre.

3. DEVELOPPEMENTS TECHNIQUES ET ANALYTIQUES

La mise en place du dispositif expérimental d'oxydation a demandé certaines optimisations, notamment au niveau du couplage de la vanne Rolsi avec le µGC. Il a également été nécessaire de réaliser des tests de répétabilité dans le but de s'assurer de la fiabilité de notre montage expérimental. Enfin, les appareils analytiques ont nécessité un calibrage afin de pouvoir réaliser une quantification précise des produits de l'oxydation des hydrocarbures.

3.1 Couplage Rolsi - µGC

Les tests d'optimisation du couplage du Rolsi - µGC ont été réalisés sur le système expérimental complet, le réacteur étant chargé uniquement en hélium, dans les conditions expérimentales (150 °C - 200 bar).

3.1.1 Utilisation d'un programme pré-run (logiciel Soprane)

Le pilotage de la vanne Rolsi, est effectué par le logiciel du µGC, Soprane (SRA). L'ouverture de la vanne Rolsi est commandée par le logiciel lors du déclanchement de l'analyse par le µGC. Le temps d'ouverture de la vanne Rolsi et la quantité d'échantillon, sont déterminés par le logiciel.

Lors du lancement de l'analyse, la vanne Rolsi s'ouvrait durant un temps imposé, puis la méthode d'analyse µGC était chargée, avant le pompage de l'échantillon dans la ligne de transfert par le µGC. Cependant, il s'écoulait plus de 10 secondes (appelé temps Tempo) entre l'ouverture de la vanne et le pompage. Mais des calculs de débits ont montrés que l'échantillon mettait entre 5 et 6 secondes pour être transféré de la vanne Rolsi au µGC (paragraphe 3.1.2). Ainsi, lorsque le µGC prélevait l'échantillon dans la ligne de transfert,

l'échantillon avait déjà été totalement évacué du système. L'installation d'un programme de pré-run a permis de réduire ce temps à 5-6 secondes, en chargeant la méthode d'analyse avant l'ouverture de la vanne Rolsi et non plus après (Figure II. 8).

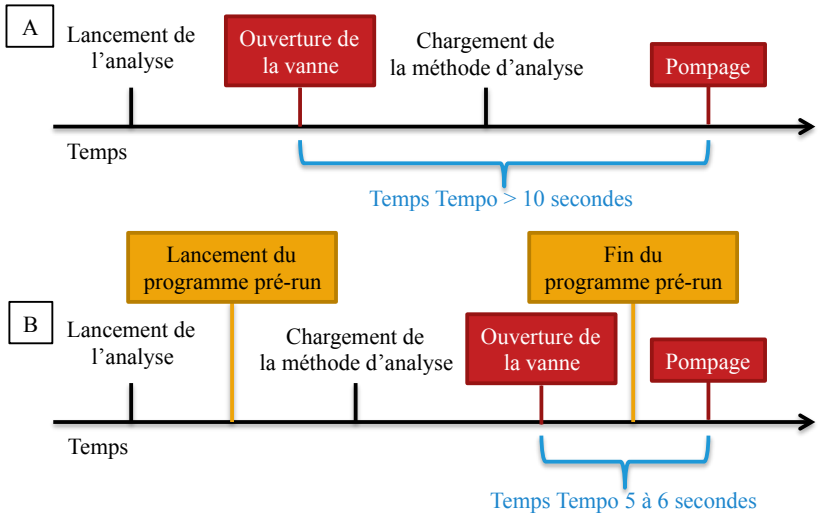


Figure II. 8 : Schéma présentant l'enchaînement des éléments lors du lancement d'une analyse en µGC, A : sans le programme pré-run, B : avec le programme pré-run.

3.1.2 Optimisation de la pression de la ligne de transfert

Plusieurs pressions dans la ligne de transfert ont été testées de façon à optimiser le temps de parcours du prélèvement de la vanne Rolsi vers le µGC pour qu'il soit compatible avec le temps Tempo. Pour déterminer ce temps de parcours, la vitesse de circulation du prélèvement a été calculée pour plusieurs pressions à partir du débit volumique mesuré au laboratoire via un débitmètre à bulles. L'équation 1 nous donne le débit volumique en fonction de la vitesse de l'échantillon.

(Equation 1)

$$Qv = V * S$$

Avec :
Qv : Débit volumique (m^3/s)
V : Vitesse du prélèvement (m/s)
S : Section de la ligne de transfert (m^2)

Tableau II. 3 : Temps de parcours dans la ligne de transfert en fonction de la pression interne.

Pression ligne de transfert (bar)	Qv (m^3/s)	V (m/s)	Temps de parcours dans ligne transfert (s)
1,5	$1{,}69.10^{-6}$	2,15	1,01
1	$9{,}86.10^{-7}$	1,26	1,72
0,5	$3{,}23.10^{-7}$	0,41	5,24

Ainsi une pression de 0,5 bar dans la ligne de transfert permet d'obtenir un temps de parcours du prélèvement satisfaisant, se rapprochant du temps Tempo du µGC (Tableau II. 3).

3.1.3 Optimisation de la quantité d'échantillon analysée par le µGC

Les temps (i) de pompage de l'échantillon par le µGC et (ii) de l'ouverture de la vanne Rolsi, sont commandés par le logiciel Soprane (SRA). Ils déterminent la quantité d'échantillon analysée. Ces temps doivent rester les plus courts possibles pour ne pas augmenter le temps Tempo.

a. Durée de pompage du µGC

Lorsque la durée de pompage est trop courte ou trop longue, la quantité d'échantillon pompée est trop faible pour l'analyse µGC ; soit parce que le volume d'échantillon est trop faible (durée trop courte), soit car la concentration de l'échantillon est trop faible, diluée par le gaz vecteur de la ligne de transfert pompé avec le prélèvement (durée trop longue) (Figure II. 9). Les tests ont été réalisés pour une durée d'ouverture de la vanne Rolsi constante.
Après 5 secondes de pompage, l'aire de l'échantillon diminue, liée à une dilution par le gaz vecteur de la ligne de transfert (Figure II. 10a).

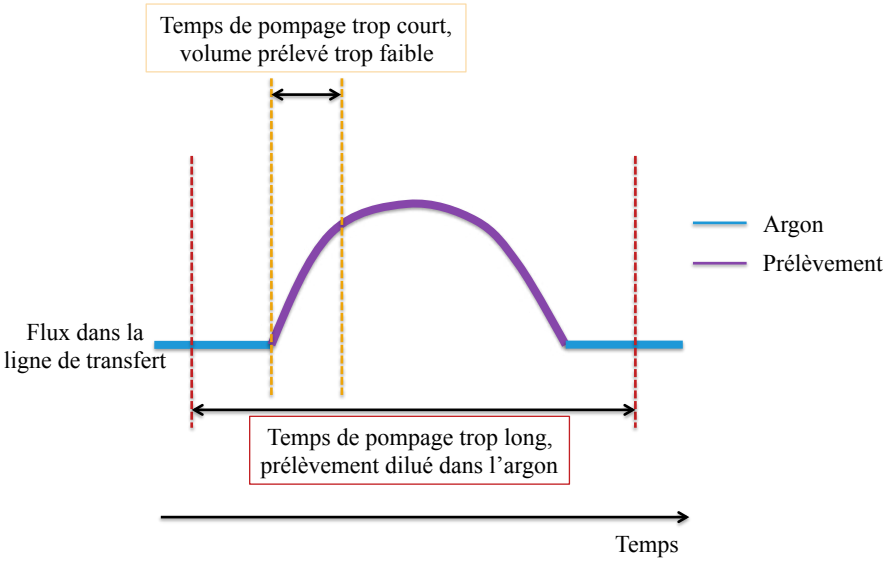


Figure II. 9 : Schéma présentant les volumes prélevés à analyser en fonction le temps de pompage du µGC.

b. Temps d'ouverture de la vanne Rolsi

Le temps d'ouverture de la vanne détermine la quantité d'échantillon circulant dans la ligne de transfert. Ce temps doit rester le plus court possible pour éviter de perturber la pression du système expérimental, mais également pour éviter l'échauffement de la vanne.
Les tests ont été réalisés avec un temps de pompage constant. L'aire de l'échantillon analysé atteint un maximum après 1 seconde d'ouverture de la vanne (Figure II. 10b).

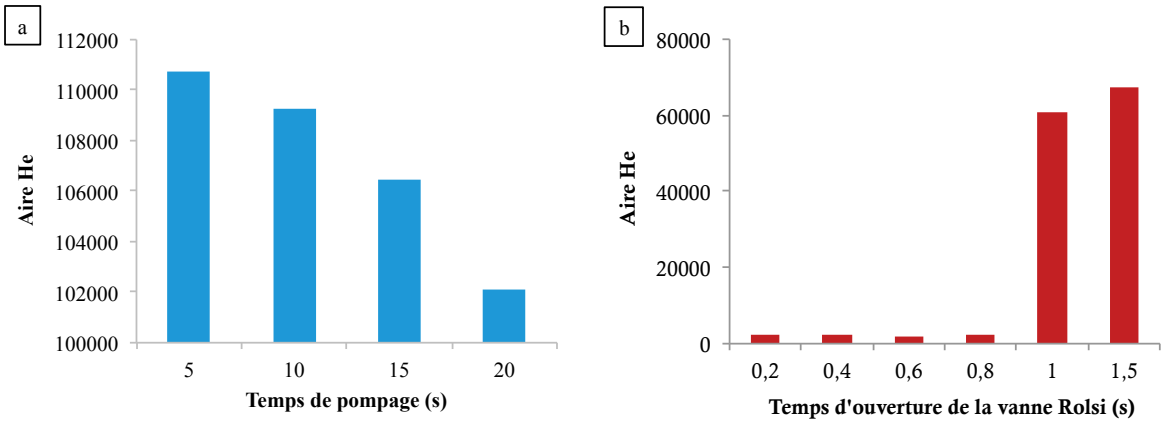


Figure II. 10 : Aire d'hélium mesurée par µGC en fonction (a) de la durée de pompage du µGC et (a) de la durée d'ouverture de la vanne Rolsi.

Le maximum d'aire du pic d'hélium a été observé pour un temps de pompage du µGC de 5 secondes, couplé à un temps d'ouverture de la vanne Rolsi de 1 seconde. Ces paramètres ont donc été sélectionnés pour toutes les mesures réalisées lors des expériences d'oxydation.

3.2 Répétabilité des mesures µGC et calcul des erreurs

La variation d'un système expérimental et des équipements de mesures est estimée à partir de la répétabilité des résultats. Il s'agit d'estimer la dispersion des résultats de mesure dans les mêmes conditions (expérimentales et analytiques) durant une courte période de temps. Ainsi il est possible de calculer les erreurs de mesure pour chaque composé identifié et quantifié en µGC.

10 prélèvements *on-line* ont été réalisés dans le réacteur, via la vanne Rolsi, pour chaque composé, dans les conditions expérimentales (150 °C - 200 bar). La dispersion a été estimée en calculant l'écart type des résultats. Ainsi pour la quantification du *n*-octane, l'erreur sur la mesure est de 10,49 % (Tableau II. 4).

Tableau II. 4 : Estimation du pourcentage d'erreur sur la quantification du n-octane en µGC.

	Aire $_{He}$	Aire $_{n\text{-}C8H18}$	Rapport % $_{n\text{-}C8H18}$ / % $_{He}$	Pourcentage d'erreur sur la mesure
Prélèvement 1	7017,22	2961,38	0,42	
Prélèvement 2	7981,96	4042,19	0,51	
Prélèvement 3	8224,71	4501,72	0,55	
Prélèvement 4	8184,33	4727,32	0,58	
Prélèvement 5	8350,12	4933,42	0,59	
Prélèvement 6	8449,89	5062,90	0,60	
Prélèvement 7	8649,54	5229,35	0,60	
Prélèvement 8	8477,75	5187,63	0,61	
Prélèvement 9	8494,90	5275,30	0,62	
Prélèvement 10	8605,49	5328,50	0,62	
Moyenne			0,57	10,49 %
Ecart Type			0,06	

De la même façon, le pourcentage d'erreur a été calculé pour le méthane, l'eau et le CO_2 (Tableau II. 5).

Tableau II. 5 : Estimation du pourcentage d'erreur sur la quantification du CH_4, de l'eau et du CO_2 en µGC.

	Pourcentage d'erreur sur la mesure
CH_4	5,55 %
H_2O	2,28 %
CO_2	3,71 %

Les erreurs observées sur les mesures µGC peuvent être expliquées par des possibles variations au niveau :

- du volume prélevé par la vanne Rolsi
- du volume pompé par le µGC
- de la réponse des détecteurs TCD du µGC

La répétabilité des mesures est d'environ 90 % pour le *n*-octane, et de plus de 94 % pour les autres composés analysés en µCG (CH_4, H_2O et CO_2) ; elle est donc considérée comme satisfaisante. En effet, une répétabilité supérieure à 80 % est considérée comme satisfaisante (Ellison et al. 2012).

3.3 Calibrage du µGC

Protocole de calibrage :

Afin de pouvoir effectuer une quantification des composés identifiés, le µGC a été calibré à l'aide d'un mélange de composés gazeux standards (Tableau II. 6), d'oxygène (Air Liquide, Alphagaz 2 Oxygen), d'une solution de *n*-octane pur (Sigma, pureté 99 +%), et d'eau pure. L'azote a été utilisé comme gaz solvant de façon à atteindre 200 bar, qui correspond à la pression utilisée lors des expériences.

Les gaz ou liquides ont été injectés dans le réacteur et échantillonnés via la vanne Rolsi à température et pression expérimentales de façon à être en phase gazeuse, et de réaliser un calibrage du µGC en conditions expérimentales réelles (*on line*). L'hélium a été choisi comme standard interne (SI), car il ne participe pas aux réactions d'oxydation, et est donc considéré comme inerte.

Tableau II. 6 : Composition de la bouteille de calibrage des gaz pour le µGC (Air Liquide).

	Teneur	Erreur
Méthane	43,568	± 1,176 Mol-%
Ethane	4,677	± 0,094 Mol-%
n-propane	2,985	± 0,06 Mol-%
n-butane	1135	± 23 Mol-ppm
n-pentane	987	± 30 Mol-ppm
n-hexane	989	± 30 Mol-ppm
n-heptane	477	± 24 Mol-ppm
n-octane	502	± 25 Mol-ppm
Argon	19,24	± 0,38 Mol-%
CO_2	25,39	± 0,51 Mol-%

L'aire du composé détecté en µGC est proportionnelle à sa concentration dans le système. Celle-ci est fonction de différents paramètres et notamment du détecteur utilisé. Pour s'affranchir des erreurs de mesure dues aux variations de volume prélevé par la vanne Rolsi ainsi que du volume pompé par le µGC, les quantités de composés sont données en pourcentage, et l'équation suivante peut être écrite (Equation 2).

(Equation 2)

$$\frac{\text{Aire}_{\text{Composé}}}{\text{Aire}_{\text{He}}} = a * \frac{\%_{\text{Composé}}}{\%_{\text{He}}} + b$$

Avec :

a : le facteur de réponse du détecteur

b : la constante

$\text{Aire}_{\text{Composé}}$: l'aire du pic du composé

Aire_{He} : l'aire du pic d'hélium, standard interne (SI)

$\%_{\text{Composé}}$: le pourcentage de composé présent dans le système

$\%_{\text{He}}$: le pourcentage d'hélium présent dans le système.

Les composés ont été injectés à différentes concentrations, toujours avec 2 bar d'hélium (SI) pour obtenir une droite de calibrage suivant l'équation3:

(Equation 3)

$$\frac{\text{Aire}_{\text{Composé}}}{\text{Aire}_{\text{He}}} = f\left(\frac{\%_{\text{Composé}}}{\%_{\text{He}}}\right)$$

Les valeurs a et b ont été obtenues graphiquement, et ne sont donc valables que pour un seul composé.

Lors de chaque analyse, 10 prélèvements sont réalisés via la vanne Rolsi pour tester la variation dans la composition du système, l'homogénéisation du prélèvement et la réponse du détecteur TCD du µGC.

Dosage des molécules :

Pour connaître la quantité de matière de chaque composé il est nécessaire de calculer la quantité totale de matière présente dans le système à partir de sa température et de sa pression au moment de l'injection. Pour cela la loi des gaz parfaits a été utilisée (Equation 4).

(Equation 4)

$$PV = n_{total} RT \Leftrightarrow n_{total} = \frac{PV}{RT}$$

Avec :
P : la pression du système en Pa
V : le volume du système en m^3
n_{total} : la quantité totale de matière
R : la constante des gaz parfaits
T : la température du système en K

La quantité de matière de chaque composé peut être exprimée en fonction de la quantité totale de matière du système (Equation 5). Il est ensuite possible d'injecter dans cette équation 5, l'équation 2 relative à la courbe de calibrage du µGC.

(Equation 5)

$$n_{\text{Composé}} = \frac{\%_{\text{Composé}} * n_{total}}{100}$$

(Equation 2 modifiée)

$$\%_{\text{Composé}} = \frac{(\text{Aire}_{\text{Composé}} - b.\text{Aire}_{\text{He}}) * \%_{\text{He}}}{a\,\text{Aire}_{\text{He}}}$$

(Equation 5 modifiée)

$$n_{\text{Composé}} = \frac{\frac{(\text{Aire}_{\text{Composé}} - b.\text{Aire}_{\text{He}}) * \%_{\text{He}}}{a\,\text{Aire}_{\text{He}}} * n_{total}}{100}$$

Où :

$$\%_{\text{He}} = \frac{P_{\text{He}} * 100}{P_{total}}$$

Avec :
$n_{Composé}$: la quantité de matière d'un composé identifié en µGC
P_{He} : la pression initiale d'hélium injectée dans le réacteur
P_{totale} : la pression initiale totale injectée dans le réacteur

3.4 Calibrage du GC-MS

Protocole de calibration :

Afin de pouvoir effectuer une quantification des molécules identifiées, le GC-MS a été préalablement calibré à l'aide d'une solution contenant un mélange de composés oxygénés :

- cétones de C_4H_8O à $C_8H_{16}O$
- alcools, uniquement les 4 isomères du $C_8H_{16}OH$
- aldéhydes de C_4H_8O à $C_8H_{16}O$
- acides carboxyliques de $C_2H_4O_2$ à $C_8H_{16}O_2$
- lactones $C_5H_8O_2$, $C_7H_{12}O_2$, $C_8H_{14}O_2$

Le standard interne (SI) utilisé est la 2-undécanone. Pour les isomères de formule brute, la quantification passe par l'approximation des coefficients de corrélation des molécules calibrées.

L'aire du composé détecté en GC-MS est proportionnelle à sa concentration dans la solution analysée. Celle-ci est fonction de différents paramètres et notamment du détecteur utilisé (Equation 6).

(Equation 6)

$$\frac{\text{Aire}_{\text{Composé}}}{\text{Aire}_{\text{SI}}} = a * \frac{n_{\text{Composé}}}{n_{\text{SI}}} + b$$

Avec :
a : le facteur de réponse du détecteur
b : la constante
$\text{Aire}_{\text{Composé}}$: l'aire du pic du composé
Aire_{SI} : l'aire du pic de standard interne (SI)
$n_{\text{Composé}}$: la quantité de matière du composé présente dans le système
n_{SI} : la quantité de matière du standard interne présente dans le système.

Les valeurs a et b ont été obtenues graphiquement, et ne sont donc valables que pour un seul composé, à partir d'une droite de calibrage d'équation (Equation 7):

(Equation 7)

$$\frac{\text{Aire}_{\text{Composé}}}{\text{Aire}_{\text{SI}}} = f\left(\frac{n_{\text{Composé}}}{n_{\text{SI}}}\right)$$

Facteur de perte :

A la fin de l'expérience, le réacteur est ouvert de façon à récupérer les produits liquides à injecter en GC-MS. Lors de la détente du système (diminution de pression du réacteur), les composés légers peuvent s'évaporer. Pour estimer la perte lors de l'évaporation, un facteur de perte a été calculé pour chaque composé. La solution standard de composés oxygénés, dont la concentration est connue, a été injectée dans le réacteur. Le réacteur a ensuite été chauffé et pressurisé à l'azote dans les même conditions que les expériences (150 °C - 200 bar). Lorsque la température a été atteinte, le réacteur a été refroidi à -15 °C et détendu très lentement comme lors des expériences, puis injecté en GC-MS. Les molécules ont été quantifiées en GC-MS et le facteur de perte pour chaque composé a ensuite été calculé à partir de l'équation 8 :

(Equation 8)

$$F_{\text{Composé}} = \frac{n_{\text{Composé}}}{ni_{\text{Composé}}}$$

Avec :

$F_{\text{Composé}}$: Le facteur de perte calculé pour chaque composé

$ni_{\text{Composé}}$: La quantité de matière du composé injecté initialement dans le réacteur

$n_{\text{Composé}}$: La quantité de matière du composé récupéré et injecté en GC-MS

Les facteurs de perte ont été calculés pour 3 concentrations 0,087 ; 0,435 ; 0,783 g/ml de solution de composés oxygénés, et une moyenne des pertes a ensuite été calculée pour chaque composé (Tableau II. 7). Les facteurs de perte peuvent être assez importants surtout pour les composés légers (chaînes carbonées à 4 ou 5 carbones), mais ils sont reproductibles en vue de l'erreur calculée à partir de l'écart type des moyennes de pertes. Ces facteurs ont donc été utilisés pour corriger l'erreur de perte des composés lors de la détente du système.

Tableau II. 7 : Facteur de perte pour chaque composé quantifié en GC-MS.

Composés	Facteur de perte (%)	Erreur
2-butanone	56,69	+/- 1,41
2-pentanone	38,19	+/- 4,25
3-pentanone	38,19	+/- 4,25
2-hexanone	24,37	+/- 7,19
3-hexanone	24,37	+/- 7,19
2-heptanone	19,63	+/- 7,75
3-heptanone	19,63	+/- 7,75
2-octanone	14,73	+/- 8,58
3-octanone	14,73	+/- 8,58
4-octanone	14,73	+/- 8,58
1-octanol	16,11	+/- 9,09
2-octanol	16,11	+/- 9,09
3-octanol	16,11	+/- 9,09
4-octanol	16,11	+/- 9,09
butanal	56,69	+/- 1,41
pentanal	38,19	+/- 4,25
hexanal	24,37	+/- 7,19
heptanal	19,63	+/- 7,75
octanal	14,73	+/- 8,58
acide acétique	16,98	+/- 9,75
acide propanoïque	12,63	+/- 7,28
acide butanoïque	11,00	+/- 8,08
acide pentanoïque	13,54	+/- 9,99
acide hexanoïque	11,23	+/- 6,01
acide heptanoïque	11,43	+/- 9,84
acide octanoïque	13,88	+/- 7,32
pentalactone	4,17	+/- 4,17
heptalactone	11,97	+/- 4,80
octalactone	11,97	+/- 4,80

Dosage des molécules :

Des solutions de 0,087 ; 0,261 ; 0,435 ; 0,609 ; 0,783 g/ml de composés oxygénés, ont été préparées. Les concentrations en standard interne (2-undecanone) sont de 0,08 g/ml.
Ces solutions ont été réalisées avec de l'acétone et conservées au congélateur à -18 °C afin d'éviter toute altération des composés ainsi que leur évaporation. Le calcul de la quantité de matière de chaque composé identifié est réalisé à partir de l'équation suivante (Equation 9) :

(Equation 9)

$$n_{Composé} = \frac{n_{SI}\,(Aire_{Composé} - b.Aire_{SI})}{a\,.Aire_{SI}}$$

En intégrant la correction du facteur de perte on obtient l'équation 10. Ainsi la quantité de matière effective dans le réacteur peut être estimée.

(Equation 10)

$$n_{Composé} = \frac{n_{SI}\,(Aire_{Composé} - b.Aire_{SI})}{a\,.Aire_{SI}} * 100/(100 - F_{Composé})$$

4. PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Deux séries d'expériences ont été menées en laboratoire au cours de la thèse, (i) des expériences de pyrolyse confinées en capsule d'or, (ii) des expériences d'oxydation en réacteur haute pression.

4.1. Protocole de pyrolyse confinée

4.1.1 Pré-conditionnement des capsules

Les tubes d'or (Heraeus, Allemagne, pureté 99,99 %) ont une longueur initiale de 50 cm avec un diamètre interne de 5 mm. Les tubes sont préalablement découpés en tronçons (5 cm), puis chauffés à 700 °C pendant 45 minutes de façon à rendre l'or malléable. Cette étape de recuit permet ensuite la déformation de la capsule durant les expériences en réacteur à haute pression sans rupture de cette dernière.

Avant de remplir les capsules, l'une des extrémités est fermée par soudure en croix. Pour cela un poste à soudure à arc électrique est utilisé. La capsule est placée dans un étau relié électriquement au poste de soudure. Une pointe en graphite alimentée électriquement permet par effleurements de la capsule de créer un arc électrique (température supérieure à 1000 °C) de façon à faire fondre l'or. La pointe en graphite est déplacée sur la capsule jusqu'à soudure complète de la croix. Un réservoir d'azote liquide permet de refroidir la capsule au cours de la soudure. Les capsules sont ensuite lavées au dichlorométhane de façon à éliminer toute trace de pollution.

4.1.2 Remplissage des capsules

Le remplissage des capsules est réalisé en deux étapes, (i) le remplissage de la phase liquide (*n*-hexadécane), (ii) le remplissage de la phase gazeuse. Les capsules sont pesées à vide et entre chaque remplissage de façon à connaître la masse précise de chaque phase ajoutée.

Dans un premier temps, les capsules sont chargées avec 50 µl de *n*-hexadécane à température ambiante. Puis un dispositif établi par Jacquemet et al. (2005) permettant de piéger les gaz via un système de tubulures et de vannes étanches, est utilisé (Jacquemet et al. 2005). Un capteur de pression sur la ligne de chargement permet de connaître précisément la quantité de gaz injecté dans la capsule. Les capsules sont reliées au dispositif de manière étanche via une collerette de serrage qui permet d'écraser les bords de la capsule contre un cône percé, et ainsi de sertir la capsule. Le vide est initialement fait dans tout le système. La capsule est plongée dans un bain d'azote liquide de façon à créer un piège froid pour liquéfier le *n*-hexadécane et limiter son évaporation.

Une bouteille de CO_2 ou N_2 est branchée sur la ligne de chargement. Les vannes F et G sont préalablement fermées. Lorsque la pression désirée est atteinte (environ 2 bar), les vannes D et E sont fermées. La vanne F est ensuite ouverte et le gaz est piégé dans la capsule grâce au piège froid créé par l'azote liquide.
La vanne G et le réservoir en ligne permettent de réguler la pression dans le volume V1. La vanne G n'a pas été utilisée lors de nos expériences. Lorsque la vanne F est ouverte, la pression indiquée par le capteur correspond au volume V1 + V2 (Figure II. 11).

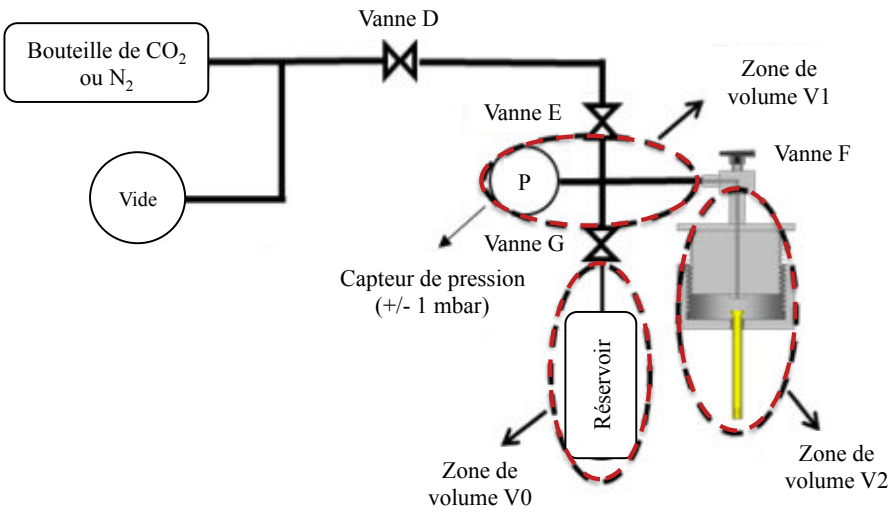


Figure II. 11 : Schéma du dispositif d'injection de gaz dans les capsules en or (Jacquemet et al. 2005).

La capsule est ensuite sertie à l'aide d'une pince coupante, afin de la désolidariser de la ligne de chargement sans perte de réactifs. La capsule est soudée toujours par soudure à arc électrique et maintenue dans l'azote liquide. Afin de détecter d'éventuelles fuites, la capsule fermée est plongée dans un bécher d'eau. Les capsules remplies et soudées sont ensuite placées dans un réacteur à 700 bar et 350 °C durant 48 heures.

A la fin des expériences, les capsules sont lavées au dichlorométhane et pesées. Leur masse est comparée à celle avant la pyrolyse pour vérifier leur étanchéité. Les capsules sont ensuite ouvertes à l'aide d'une pince coupante aux deux extrémités. Les produits sont récupérés par extraction au chloroforme (60 °C pendant 45 minutes). La solution est ensuite analysée en GC-MS.

4.1.3 Estimation des quantités de matière chargées dans les capsules

La plupart des gaz se comportent comme des gaz parfaits à température ambiante et à faible pression. L'équation 11 permet de déterminer la quantité de matière de gaz injectée dans une capsule en or (Equation 11). Enfin, les fractions molaires de chaque composé, liquide et gaz, injecté dans la capsule, peuvent être calculées (Tableau II. 8).

(Equation11)

$$n_{gaz} = \frac{P_{initiale} * V1}{RT} - \frac{P_{finale} * (V1 + V2)}{RT}$$

Avec :

$P_{initiale}$: la pression initiale avant piégeage dans le volume V1 en Pa

P_{finale} : La pression finale après piégeage dans le volume V1 + V2 en Pa

V1 et V1+V2 : les volumes du système en m^3

R : la constante des gaz parfaits

T : la température en K

Tableau II. 8 : Fractions molaires des composés des expériences de pyrolyse des systèmes n-$C_{16}H_{34}$ + CO_2 et n-$C_{16}H_{34}$ + N_2.

Atmosphère	Fraction molaire *n*-$C_{16}H_{34}$	Fraction molaire gaz
CO_2	0,559	0,441
N_2	0,476	0,524

4.2 Protocole des expériences d'oxydation

Le ou les réactifs (CH_4 seul, *n*-C_8H_{18} seul ou un mélange CH_4 + *n*- C_8H_{18}) sont placés dans le réacteur à température et pression atmosphérique. Le réacteur est ensuite fermé et purgé avec de l'hélium pour éliminer l'air résiduel du réacteur et éviter tout problème de pollution. 2 bar d'hélium (standard interne pour le μGC) est injecté dans le réacteur. Le tableau 9 présente les fractions molaires des mélanges et les conditions expérimentales des différentes expériences d'oxydation.

Des mélanges de gaz (O_2 + N_2 (X_{O2} ≈ 0,2 ; X_{N2} ≈ 0,8) ou (X_{O2} ≈ 0,03 ; X_{N2} ≈ 0,97), ou O_2 + CO_2 (X_{O2} ≈ 0,03 ; X_{CO2} ≈ 0,97)) sont injectés dans le réacteur toujours à température ambiante de façon à atteindre 142 bar pour les expériences à 125 °C, 132 bar et pour les expériences à 150 °C, et 122 bar pour les expériences à 175 °C. Le réacteur est ensuite chauffé à 125, 150 ou 175 °C, et par conséquent la pression atteint 200 bar lorsque la température s'est stabilisée.

Lorsque la température a atteint sa consigne et que la pression a atteint 200 bar, un premier prélèvement µGC est réalisé, il correspond à la composition initiale du système. Ensuite des prélèvements µGC sont réalisés régulièrement (toutes les 4 heures environ, au cours de la journée) de façon à suivre précisément l'évolution de la composition du système.

La durée des expériences est comprise entre 6 et 96 heures. A la fin de l'expérience, le réacteur est refroidi à l'aide d'un cryoplongeur à -15 °C. L'autoclave est ensuite dépressurisé très lentement pour limiter les pertes en composés légers. Lorsque la pression atmosphérique est atteinte, le réacteur est ouvert et les produits liquides sont récupérés et injectés en GC-MS en injection split, puis analysés en FTIR.

Tableau II. 9 : Fractions molaires et conditions expérimentales des différentes expériences d'oxydation.

N°	Réactifs (fractions molaires)					Conditions		
	CH_4	*n*-C_8H_{18}	O_2	N_2	CO_2	Température (°C)	Pression (bar)	Durée (heures)
1		0,00307		0,99693		150	200	48
2	0,0215		0,196	0,783		150	200	48
3	0,0240		0,196	0,780		200	200	48
4		0,00307	0,199	0,798		150	200	6
5		0,00307	0,199	0,798		150	200	24
6		0,00307	0,199	0,798		150	200	48
7		0,00307	0,199	0,798		150	200	72
8		0,00307	0,199	0,798		150	200	96
9		0,00289	0,199	0,798		125	200	48
10		0,00325	0,199	0,797		175	200	48
11		0,00307	0,0299	0,967		150	200	6
12		0,00307	0,0299	0,967		150	200	24
13		0,00307	0,0299	0,967		150	200	48
14		0,00307	0,0299		0,967	150	200	24
15		0,00307	0,0299		0,967	150	200	48
16	0,0341	0,00296	0,193	0,770		150	200	48
17	0,0341	0,00296	0,0289	0,934		150	200	24

REFERENCES :

Bahrini, C., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Schoemaecker, C., Fittschen, C. and Battin-Leclerc, F. (2012). Detection of Some Stable Species During the Oxidation of Methane by Coupling a Jet-Stirred Reactor (Jsr) to Cw-Crds. Chemical Physics Letters **534**(0): 1-7.

Battin-Leclerc, F. (2008). Detailed Chemical Kinetic Models for the Low-Temperature Combustion of Hydrocarbons with Application to Gasoline and Diesel Fuel Surrogates. Progress in Energy and Combustion Science **34**(4): 440-498.

Bounaceur, R., Scacchi, G., Marquaire, P. M., Domine, F., Brevart, O., Dessort, D. and Pradier, B. (2002). Inhibiting Effect of Tetralin on the Pyrolytic Decomposition of Hexadecane. Comparison with Toluene. Industrial & Engineering Chemistry Research **41**(19): 4689-4701.

Burkle-Vitzthum, V., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P. M., Dessort, D., Pradier, B. and Brevart, O. (2004). Kinetic Effect of Alkylaromatics on the Thermal Stability of Hydrocarbons under Geological Conditions. Organic Geochemistry **35**(1): 3-31.

Dake, L. P. (1978). Fundamentals of Reservoir Engineering.

De Stefani, V., Baba-Ahmed, A. and Richon, D. (2003). Experimental Determination of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide Co-Solubility in Liquid Oxygen. Fluid Phase Equilibria **207**(1–2): 131-142.

Ellison, S. L. R. and Williams, A. (2012). Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third Edition. E. C. guide.

Jacquemet, N., Pironon, J. and Caroli, E. (2005). A New Experimental Procedure for Simulation of H2s + Co2 Geological Storage. Application to Well Cement Aging. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP **60**(1): 193-203.

Jia, M. and Xie, M. (2006). A Chemical Kinetics Model of Iso-Octane Oxidation for Hcci Engines. Fuel **85**(17–18): 2593-2604.

Landais, P., Michels, M., Poty, B. and Monthioux, M. (1989). Pyrolysis of Organic Matter in Cold-Seal Pressure Autoclaves. Experimental Approach and Applications J. Anal. Appl. Pyrolysis **16**(2): 103-115.

Landais, P. and Monthioux, M. (1988). Closed System Pyrolysis: An Efficient Technique for Simulating Natural Coal Maturation Fuel Processing Technology **20**: 123-132.

Laugier, S. and Richon, D. (1986). New Apparatus to Perform Fast Determinations of Mixture Vapor-Liquid Equilibria up to 10 Mpa and 423 K. Review of scientific instruments **57**(3): 469-472.

Liu, Y., Jia, M., Xie, M. and Pang, B. (2013). Improvement on a Skeletal Chemical Kinetic Model of Iso-Octane for Internal Combustion Engine by Using a Practical Methodology. Fuel **103**(0): 884-891.

Malewicki, T., Comandini, A. and Brezinsky, K. (2013). Experimental and Modeling Study on the Pyrolysis and Oxidation of Iso-Octane. Proceedings of the Combustion Institute **34**(1): 353-360.

Michels, M. and Landais, P. (1994). Artificial Coalification: Comparison of Confined Pyrolysis and Hydrous Pyrolysis Fuel **73**(11): 1691-1696.

Michels, M., Landais, P., Philp, R. P. and Torkelson, B. E. (1995). Influence of Pressure and the Presence of Water on the Evolution of the Residual Kerogen During Confined, Hydrous, and High-Pressure Hydrous Pyrolysis of Woodford Shale. Energy & Fuels **9**(2): 204-215.

Silverstein, Basler and Morill (1998). Identification Spectrométrique De Composés Organiques.

Soave, G. (1972). Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. Chemical Engineering Science **27**(6): 1197-1203.

Tissot, B. P. (1978). Petroleum Formation and Occurrence : A New Approach to Oil and Gas Exploration / B. P. Tissot, D. H. Welte. Berlin ; New York, Springer-Verlag.

Van Dyke, K. (1997). Fundamentals of Petroleum (Fourth Edition).

Zhang, J., Burklé-Vitzthum, V. and Marquaire, P. M. (2012). No2-Promoted Oxidation of Methane to Formaldehyde at Very Short Residence Time. Part I: Experimental Results. Chemical Engineering Journal **189–190**(0): 393-403.

Zhang, J., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P. M., Wild, G. and Commenge, J. M. (2011). Direct Conversion of Methane in Formaldehyde at Very Short Residence Time. Chemical Engineering Science **66**(24): 6331-6340.

CHAPITRE 3 :

Validation du dispositif expérimental et du protocole d'oxydation

TABLE DES MATIERES

1. Validation du dispositif expérimental 107
1.1 Expérience de contrôle sous azote 107
1.2 Tests de catalyse du titane pour les réactions d'oxydation 108
2. Validation du protocole expérimental 112
2.1 Pyrolyse confinée sous atmosphère de CO_2 ou N_2 112
2.2 Expérience d'oxydation sous atmosphère $CO_2 + O_2$ vs. $N_2 + O_2$ 115
3. Conclusions 117

LISTE DES ILLUSTRATIONS

Figure III. 1 : (a) Evolution de la température et de la pression, et (b) taux de conversion du *n*-octane, durant l'expérience de contrôle. Conditions expérimentales : N_2, 150 °C-200 bar, 48 heures 107

Figure III. 2 : Spectres infrarouges de la solution a) initiale (*n*-octane) et b) collectée en fin d'expérience de contrôle. Conditions expérimentales : N_2, 150 °C – 200 bar, 48 heures 107

Figure III. 3 : Schéma du réacteur en titane. 109

Figure III. 4 : Evolution de la température et de la pression (a) au cours du test N°A de catalyse (billes de titane neuves), (b) au cours du test N°B. Conditions expérimentales : 150 °C - 200 bar, X_{C8H18} = 0,00307 ; X_{O2} = 0,199 ; X_{N2} = 0,798, 48 heures 110

Figure III. 5 : (a) Taux de conversion du *n*-octane et (b) taux de production du CO_2 au cours du temps, avec et sans billes de titane neuves (test A). (c) Taux de conversion du *n*-octane et (d) taux de production du CO_2 au cours du temps, avec et sans billes de titane chauffées (test B). Conditions expérimentales : 150 °C, 200 bar, XC_{8H18} = 0,00307 ; X_{O2} = 0,199 ; X_{N2} = 0,798, 48 heures 111

Figure III. 6 : Chromatogrammes (a) du n-$C_{16}H_{34}$ initial et des produits liquides collectés suite (b) à la pyrolyse du n-$C_{16}H_{34}$ sous atmosphère de CO_2 et (c) à la pyrolyse du n-$C_{16}H_{34}$ sous atmosphère de N_2 113

Figure III. 7 : Evolution de la température et pression au cours des expériences d'oxydation (a) sous atmosphère N_2 + O_2 (X_{O2} = 0,0299, X_{N2} = 0,967) et (b) sous atmosphère CO_2 + O_2 (X_{O2} = 0,0299, X_{CO2} = 0,967). Conditions expérimentales : X_{C8H18} = 0,0031, T = 150°C, P = 200 bar. 115

Figure III. 8 : Taux de conversion du *n*-octane au cours du temps sous atmosphère N_2 + O_2 (X_{O2} = 0,0299, X_{N2} = 0,967) et sous atmosphère CO_2 + O_2 (X_{O2} = 0,0299, X_{CO2} = 0,967). Conditions expérimentales : X_{C8H18} = 0,0031, 150°C - 200 bar, 48 heures 116

Le chapitre 3 présente les différents tests réalisés afin de valider notre dispositif expérimental et le protocole utilisé dans le cadre de nos expériences d'oxydation. Ce chapitre souhaite démontrer (i) que le dispositif développé est adapté à nos conditions expérimentales, notamment à forte pression, (ii) que le matériau du réacteur (titane) est chimiquement inerte dans nos conditions expérimentales, (iii) que le CO_2 peut être remplacé par N_2 dans les expériences d'oxydation sans modification de cinétique et de réactivité de l'oxydation des hydrocarbures.

1. VALIDATION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

1.1 Expérience de contrôle sous azote

Dans un premier temps, il a été nécessaire de tester notre montage expérimental d'oxydation (fuites, inertie chimique...), en réalisant une expérience dite de contrôle. Pour cela, du *n*-octane a été placé dans le réacteur uniquement sous atmosphère d'azote (sans oxygène), dans les mêmes conditions de température et de pression que les expériences d'oxydation (150 °C - 200 bar, X_{C8H18} = 0,0032 et X_{N2} = 0,997), pendant 48 heures (Expérience n°1 – Chapitre 2, § 4.2).

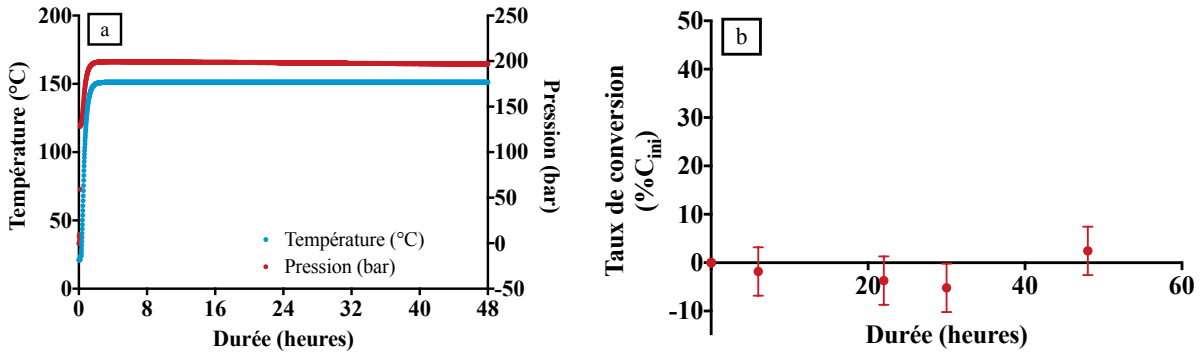


Figure III. 1 : (a) Evolution de la température et de la pression, et (b) taux de conversion du *n*-octane, durant l'expérience de contrôle.
Conditions expérimentales : N_2, 150 °C-200 bar, 48 heures.

La température et la pression restent constantes pendant toute la durée de l'expérience de contrôle, respectivement à 150 °C et 200 bar (Figure III. 1a). Les données du µGC montrent que le taux de conversion du *n*-octane reste nul tout au long de l'expérience (Figure III. 1b).

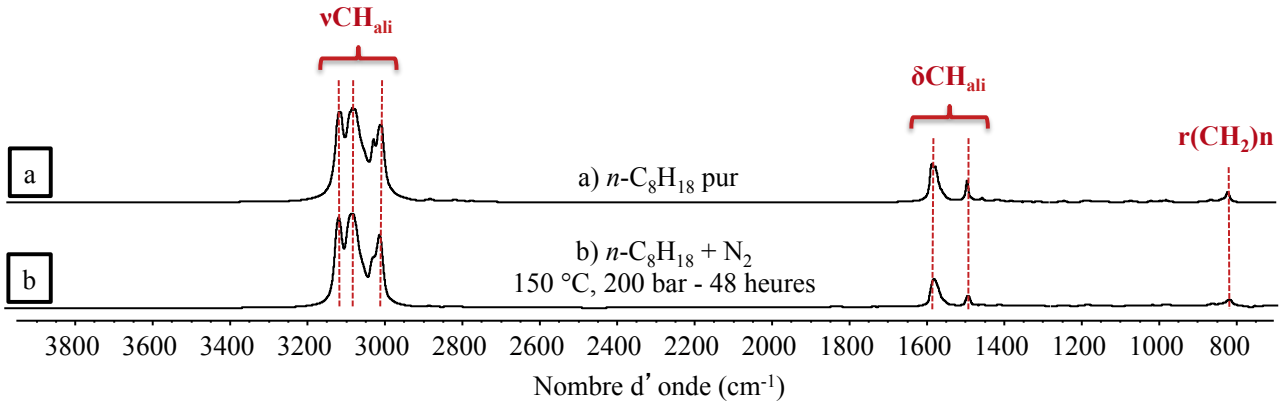


Figure III. 2 : Spectres infrarouges de la solution a) initiale (*n*-octane) et b) collectée en fin d'expérience de contrôle.
Conditions expérimentales : N_2, 150 °C – 200 bar, 48 heures.

Le produit liquide collecté dans le réacteur à la fin de l'expérience présente les mêmes caractéristiques spectroscopiques que celui du *n*-C_8H_{18} initial. En effet, les spectres infrarouges du réactif initial et après l'expérience de contrôle, sont identiques et dominés par les bandes aliphatiques ν, δCH et r(CH_2)n (respectivement 2800-3000, 1300-1500 et 700 cm^{-1}). Les analyses de la solution par GC-MS confirment l'absence de produits de conversion, notamment de composés oxygénés.

Les données spectroscopiques (FTIR) et moléculaires (μGC et GC-MS), démontrent qu'il n'y a pas de conversion du *n*-octane au cours de l'expérience de contrôle sous azote. Comme attendu, l'azote ne réagit pas avec le *n*-octane : il n'y a pas de réaction chimique entre les hydrocarbures et l'azote dans des conditions de réservoirs pétroliers.
Par ailleurs, au cours de l'expérience, **les paramètres de pression et de température restent stables, validant les conditions isothermes de notre dispositif expérimental, et son étanchéité à fortes pressions**. Enfin, l'absence de produit de conversion (i) dans les gaz analysés au cours de l'expérience par μGC et (ii) dans la solution finale collectée et analysée en FTIR et GC-MS, souligne **l'absence de contamination dans notre dispositif expérimental**.

1.2 Tests de catalyse du titane pour les réactions d'oxydation

Le réacteur a entièrement été fabriqué en titane car ce métal présente l'avantage majeur d'être très résistant à la corrosion. Cette résistance est principalement due à la formation d'une couche de TiO_2 (dioxyde de titane) à la surface du titane. Grâce à cette couche protectrice, le titane est inaltérable dans l'air et l'eau. En effet, cette couche est stable sur une large gamme de pH, de potentiel Redox, et de température (Combres 2010).

De nombreux métaux présentent la capacité de catalyser des réactions chimiques ; pour valider notre dispositif expérimental, il est essentiel de s'assurer que le titane ne catalyse pas les réactions d'oxydation.

Pour rappel, la catalyse est un phénomène de surface. Un catalyseur est une espèce susceptible d'augmenter la cinétique d'une réaction sans être lui-même consommé, (terme et définition introduits par Berzelius M. en 1836 (Berzelius 1836)). En effet, l'activité catalytique d'une espèce est d'autant plus importante que sa surface, dite surface spécifique, est élevée. Si on augmente la surface d'un catalyseur, la cinétique de la réaction catalysée va augmenter également (Schuffenecker et al. 1991, Scacchi et al. 1996).

Dans l'industrie, le TiO_2 est un catalyseur largement utilisé, qui présente une activité photo-catalytique (Van Der Meulen et al. 2007, He et al. 2012, Pan et al. 2012, Lafjah et al. 2014). Même si les conditions d'utilisation sont très éloignées de celles utilisées dans le cadre de cette thèse, il est essentiel de s'assurer que le titane (Ti) ou le titane oxydé (TiO_2) ne peut induire d'effets de catalyse pouvant entraîner des erreurs d'interprétations majeures.

Ainsi deux expériences sont réalisées en ajoutant des billes de titane dans le réacteur de façon à augmenter la surface de titane et obtenir un rapport surface sur volume (S/V) multiplié par 2. En effet, si le métal est un catalyseur des réactions d'oxydation, l'augmentation du rapport S/V devrait entraîner une accélération de la cinétique d'oxydation. Dans le cas contraire, la cinétique devrait être identique à une expérience sans billes de titane, réalisée dans les mêmes conditions (mêmes température et pression, mêmes fractions molaires des réactifs).

Des billes en titane de 1 cm de diamètre sont placées dans le réacteur. Deux expériences de catalyse sont réalisées, (i) avec des billes de titane neuves testant l'effet du titane (test A), et (ii) avec des billes de titane préalablement chauffées à 150 °C pendant 5 jours afin de créer une fine couche de TiO_2 (dioxyde de titane) en surface testant l'effet du TiO_2 (test B). En effet, les températures élevées favorisent la formation de la couche de TiO_2 (Combres 2010, Haynes 2011).

La surface initiale du réacteur est calculée à la partir de l'équation 1.

(Equation 1)

$$S_{initiale} = (2\pi * R * H) + 2 * (\pi * R^2)$$

Avec (Figure III. 3):
- $S_{initiale}$: la surface initiale du réacteur ou surface de titane
- R : le rayon interne du réacteur
- H : la hauteur du réacteur

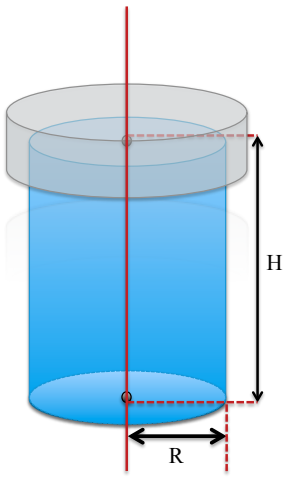


Figure III. 3 : Schéma du réacteur en titane.

L'équation 2 permet de déterminer le nombre de billes nécessaire pour multiplier le rapport S/V par 2. Ainsi, il faut 93 billes pour doubler le rapport S/V initial.

(Equation 2)

$$\frac{S_{initiale} + x * (4\pi * r^2)}{V_{initial} - x\,(\frac{4}{3}\pi * r^3)} = 2 * \frac{S_{initiale}}{V_{initial}}$$

Avec :

- $V_{initial}$: le volume initial du réacteur vide
- x : le nombre de billes de titane nécessaire pour multiplier le rapport S/V par 2
- r : le rayon d'une bille de titane

Les expériences de test de catalyse sont lancées dans les mêmes conditions que l'Expérience n°4 (sans billes) (Chapitre 2, § 4.2), 150 °C, 200 bar, pendant 48 heures, et les fractions molaires sont conservées, X_{C8H18} = 0,00307 ; X_{O2} = 0,199 ; X_{N2} = 0,798.

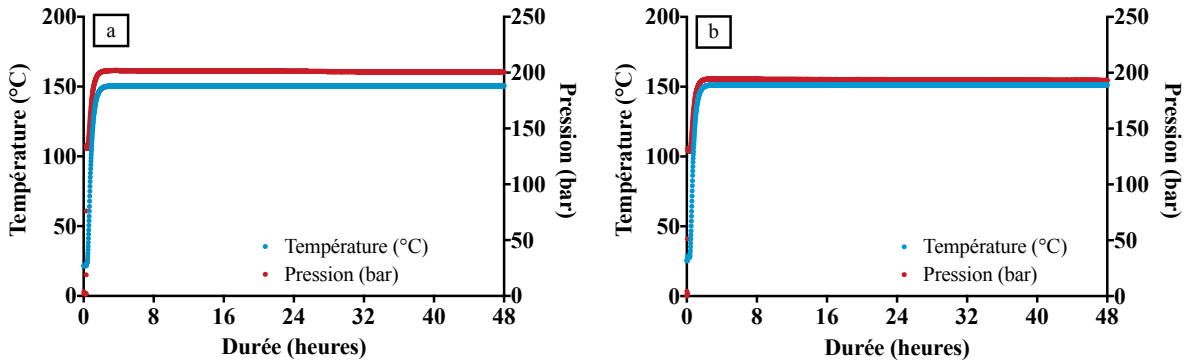


Figure III. 4 : Evolution de la température et de la pression (a) au cours du test N°A de catalyse (billes de titane neuves), (b) au cours du test N°B.
Conditions expérimentales : 150 °C - 200 bar, X_{C8H18} = 0,00307 ; X_{O2} = 0,199 ; X_{N2} = 0,798, 48 heures.

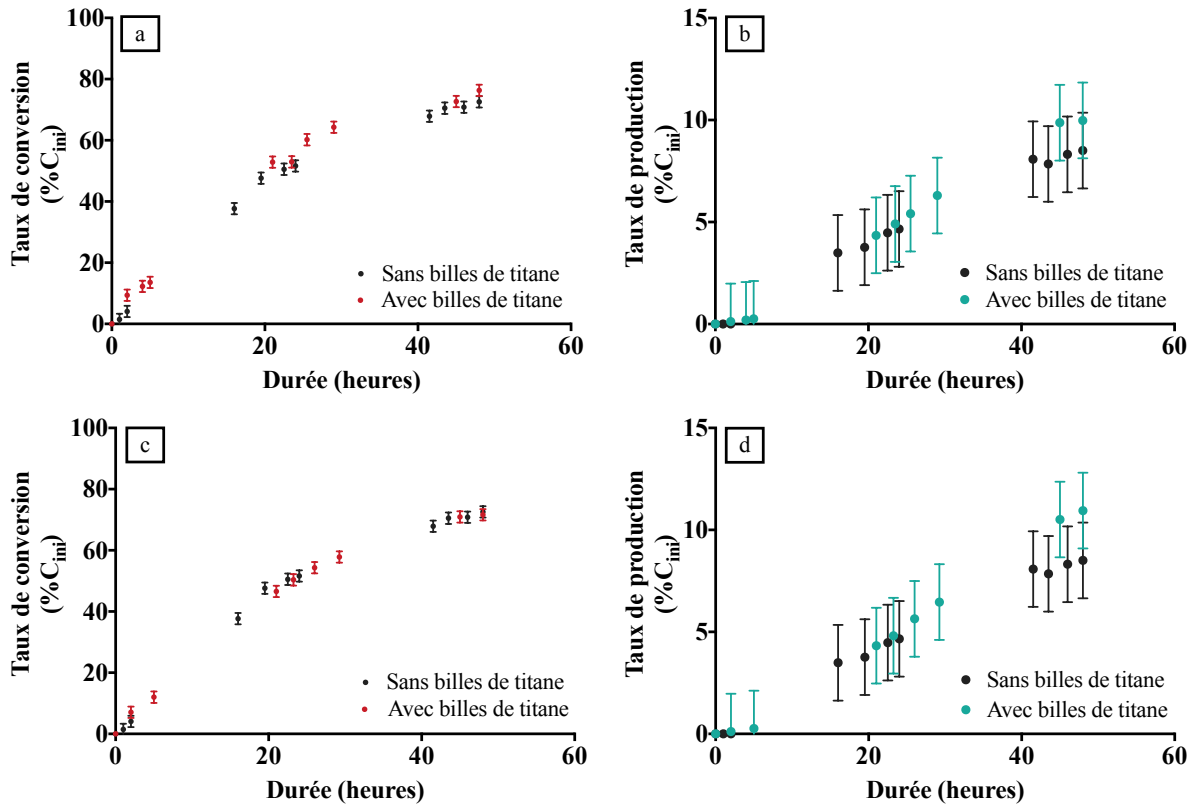


Figure III. 5 : (a) Taux de conversion du *n*-octane et (b) taux de production du CO_2 au cours du temps, avec et sans billes de titane neuves (test A). (c) Taux de conversion du *n*-octane et (d) taux de production du CO_2 au cours du temps, avec et sans billes de titane chauffées (test B). Conditions expérimentales : 150 °C, 200 bar, XC_{8H18} = 0,00307 ; X_{O2} = 0,199 ; X_{N2} = 0,798, 48 heures.

La température et la pression restent constantes tout au long des expériences (test A et B), respectivement à 150 °C et 200 bar (Figure III. 4).

Le taux de conversion du *n*-octane augmente progressivement au cours du temps, que ce soit pour les expériences avec billes de titane neuves et chauffées, et pour l'expérience sans billes. Après 48 heures le taux de conversion du *n*-octane atteint 72 % C_{ini} ± 5,25 % C_{ini} (pourcentage de carbone initial) pour l'expérience sans billes, 76 % C_{ini} ± 5,25 % C_{ini} pour le test de catalyse A avec ajout de billes de titane neuves (Figure III. 5a), et 72 % C_{ini} ± 5,25 % C_{ini} pour le test de catalyse B avec billes de titane chauffées présentant une couche de TiO_2 en surface (Figure III. 5c).

De la même façon, le taux de production de CO_2 augmente au cours du temps, que ce soit pour les expériences avec et sans billes, pour atteindre au bout de 48 heures, 9 % C_{ini} ± 1,86 % C_{ini} pour l'expérience sans billes, 10 % C_{ini} ± 1,86 % C_{ini} pour le test de catalyse A avec ajout de billes de titane neuves (Figure III. 5b), et 11 % C_{ini} ± 1,86 % C_{ini} pour le test de catalyse B avec ajout de billes de titane chauffées présentant une couche de TIO_2 en surface (Figure III. 5d).

Ainsi, les résultats des tests de catalyse A et B avec ajout billes de titane dans le réacteur (neuves ou préalablement chauffées), sont identiques, aux incertitudes analytiques prêtes, à l'expérience similaire sans billes (même taux de conversion de l'octane et même

taux de production du CO_2). Ainsi, l'augmentation de la surface du titane ou la présence en surface des billes de TiO_2, ne semble pas influencer la cinétique et la réactivité de l'oxydation du *n*-octane.

Ces résultats sont cohérents avec ceux de la littérature. En effet, le titane sous forme métal n'est pas connu pour catalyser les réactions d'oxydation (Combres 2010, Haynes 2011). En revanche, le TiO_2 est un catalyseur très utilisé dans l'industrie (catalyse de l'oxydation de NO_2 en NO_3, par exemple), mais il n'agit qu'en présence de photons (Van Der Meulen et al. 2007, He et al. 2012, Pan et al. 2012, Lafjah et al. 2014). Ainsi comme le prévoyaient les données bibliographiques, le Ti et le TiO_2 ne sont donc pas des catalyseurs des réactions d'oxydation dans nos conditions expérimentales.

Les différents tests préliminaires montrent que le réacteur, constitué de titane, peut-être considéré comme chimiquement inerte dans les conditions expérimentales sélectionnées. La cinétique et la réactivité observées au cours des expériences d'oxydation en laboratoire sont donc représentatives des conditions de pression et de température de réservoir. Elles peuvent donc être transposées à l'échelle du réservoir, en restant toutefois dans des conditions simplifiées (un seul état de phase : gazeux ou supercritique, sans minéraux, sans eau...).

2. VALIDATION DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1 Pyrolyse confinée sous atmosphère de CO_2 ou N_2

La pyrolyse confinée est utilisée pour tester la réactivité chimique potentielle du CO_2 avec les hydrocarbures. L'absence d'interaction chimique entre le CO_2 et les hydrocarbures en condition de réservoirs pétroliers est admise mais n'a jamais été prouvée. En effet, il est admis que les conditions de température et de pression des réservoirs pétroliers ne permettent pas la dissociation de la liaison C=O du CO_2 (Ibragimova et al. 1998, Manion et al. 2008).

Les pyrolyses confinées sont réalisées à 350 °C et 700 bar, sur un hydrocarbure pur (*n*-$C_{16}H_{34}$ – *n*-hexadécane) sous atmosphère de CO_2 ou N_2. La pyrolyse sous N_2 correspond à l'expérience de contrôle sans présence d'oxygène. Les conditions extrêmes de pyrolyse que nous avons utilisées, ont été choisies afin de démontrer la haute stabilité de la double liaison C=O du CO_2, dont l'énergie de liaison est de 795 $kJ.mol^{-1}$ (pour comparaison l'énergie de la liaison C-C est de 348 $kJ.mol^{-1}$, et de la double liaison C=C est de 612 $kJ.mol^{-1}$). En effet, il est nécessaire d'apporter beaucoup d'énergie pour « ouvrir » la double liaison C=O, par addition de radicaux sur cette double liaison, ce qui conduirait à la formation de produits oxygénés. Si le CO_2 ne réagit pas avec les hydrocarbures dans ces conditions extrêmes (350 °C – 700 bar), alors on peut supposer qu'il ne réagira pas non plus dans des conditions de réservoirs pétroliers (150 °C – 200 bar).

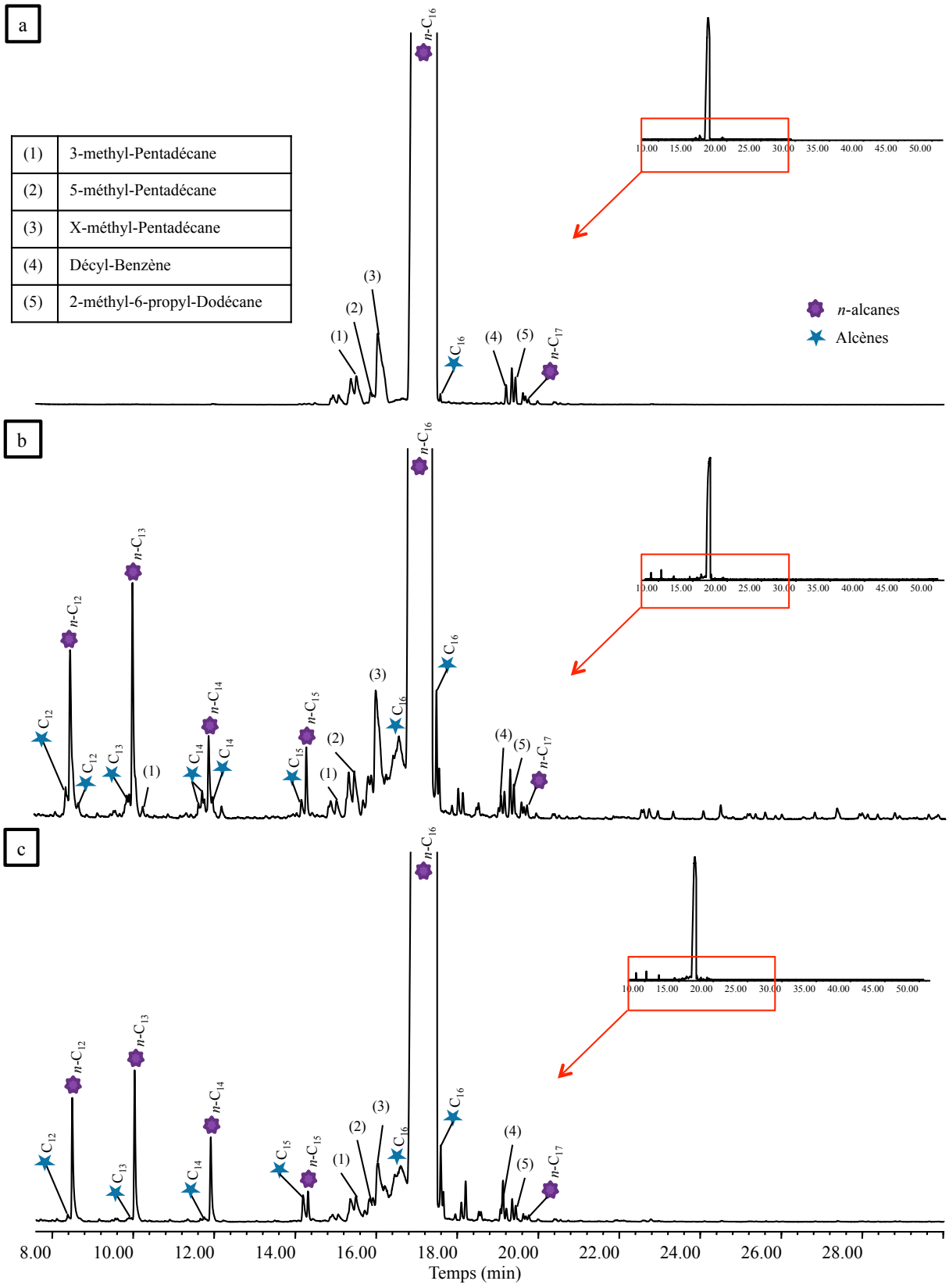


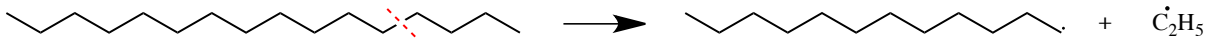
Figure III. 6 : Chromatogrammes (a) du n-$C_{16}H_{34}$ initial et des produits liquides collectés suite (b) à la pyrolyse du n-$C_{16}H_{34}$ sous atmosphère de CO_2 et (c) à la pyrolyse du n-$C_{16}H_{34}$ sous atmosphère de N_2.

La distribution moléculaire des deux solutions organiques (figure III.7) obtenues après la pyrolyse du *n*-$C_{16}H_{34}$ sous atmosphère de CO_2 ou N_2 sont très similaires. Elles sont dominées par le *n*-$C_{16}H_{34}$ restant, et ne présentent que quelques produits de réaction en faible quantité. Ces produits sont principalement des *n*-alcanes et des *n*-alc-1-ènes, avec un nombre de carbone inférieur à celui du réactif initial (de C_{12} à C_{15}). Dans les 2 cas (sous atmosphère de CO_2 ou de N_2), aucun composé oxygéné n'a été détecté.

La pyrolyse du *n*-$C_{16}H_{34}$ sous atmosphère de CO_2 ou N_2 ne conduit qu'à des réactions de craquage thermique. En effet, les composés identifiés en GC-MS sont principalement produits par dissociation de la liaison C-C de l'hydrocarbure initial (*n*-$C_{16}H_{34}$).

En absence d'oxygène, à haute température (350 °C), les amorçages sont principalement unimoléculaires. Ainsi les premiers radicaux alkyls (R•) sont formés par rupture homolytique de la liaison C-C. Ils possèdent un nombre de carbone inférieur au réactif initial (R1 – exemple de rupture homolytique du *n*-$C_{16}H_{34}$). Ces radicaux peuvent ensuite soit subir une décomposition par β-scission pour former des alcènes et des radicaux alkyl Q•, toujours avec un nombre de carbone plus petit que le réactif de départ (R2 – exemple de décomposition par β-scission) ; soit réagir par métathèse (transfert d'hydrogène) avec le réactif initial pour former un alcane (R3) (Burkle-Vitzthum et al. 2004, Battin-Leclerc 2008).

(R1)

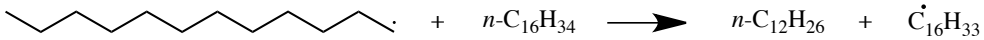


n-$C_{16}H_{34}$ ➔ •$C_{12}H_{25}$ + •C_2H_5

(R2)

•$C_{12}H_{25}$ ➔ $C_{10}H_{20}$ + •C_2H_5

(R3)



•$C_{12}H_{25}$

En conditions extrêmes (350 °C, 700 bar) il n'y a pas de réactivité entre CO_2 et les hydrocarbures. Cette expérience démontre que dans ces conditions de pyrolyse, la dissociation du CO_2 par addition de radicaux n'a pas lieu. En effet, l'énergie apportée au cours de cette expérience n'est pas suffisante pour permettre cette réaction. Par ailleurs la dissociation de la molécule de CO_2 selon la réaction (R4) n'a également pas lieu dans nos conditions expérimentales. Ces résultats sont en accord avec les travaux de, Turns et al. ; ils ont démontrés qu'à pression atmosphérique, il fallait atteindre 1200 °C pour dissocier la molécule de CO_2 (Turns 2006).

(R4)

$$2\ CO_2 \rightarrow 2\ CO + O_2$$

Le CO_2 ne réagit pas avec les hydrocarbures, dans des conditions extrêmes (350 °C, 700 bar), et par conséquent **dans des conditions de réservoirs pétroliers**. Il peut donc être considéré comme inerte vis-à-vis des hydrocarbures en conditions de réservoirs pétroliers.

2.2 Expérience d'oxydation sous atmosphère $CO_2 + O_2$ vs. $N_2 + O_2$

Les expériences d'oxydation sont réalisées soit sous atmosphère de CO_2 soit de N_2. Dans le paragraphe 2.1, il a été démontré que le CO_2 ne participait pas chimiquement aux réactions d'oxydation. Lors des expériences d'oxydation, les gaz, CO_2 et N_2, sont donc considérés comme des solvants et non des réactifs. Pour faciliter la quantification de la production de CO_2 durant l'oxydation (un des produits finaux de l'oxydation des hydrocarbures), le CO_2 a été remplacé par N_2 dans certaines expériences d'oxydation ; il est donc essentiel de s'assurer que l'utilisation de N_2 comme solvant conduira à une réactivité et une cinétique d'oxydation des hydrocarbures identiques à celle sous CO_2.

Pour cela, deux expériences sont réalisées en parallèle et dans les mêmes conditions expérimentales (mêmes températures et pressions, et mêmes fractions molaires) dans le but de confronter les résultats :

- expérience sous azote : $X_{C8H18} = 0{,}0031$, $X_{O2} = 0{,}0299$, $X_{N2} = 0{,}967$ (Expérience n°6 – Chapitre 2, § 4.2)
- expérience sous CO_2 : $X_{C8H18} = 0{,}0031$, $X_{O2} = 0{,}0299$, $X_{CO2} = 0{,}967$ (Expérience n°15 – Chapitre 2, § 4.2)

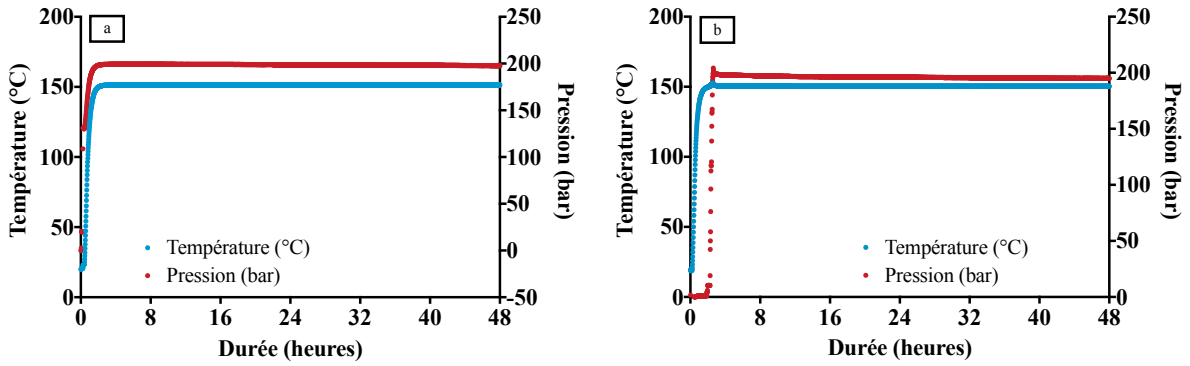


Figure III. 7 : Evolution de la température et pression au cours des expériences d'oxydation (a) sous atmosphère $N_2 + O_2$ ($X_{O2} = 0{,}0299$, $X_{N2} = 0{,}967$) et (b) sous atmosphère $CO_2 + O_2$ ($X_{O2} = 0{,}0299$, $X_{CO2} = 0{,}967$).
Conditions expérimentales : $X_{C8H18} = 0{,}0031$, T = 150°C, P = 200 bar.

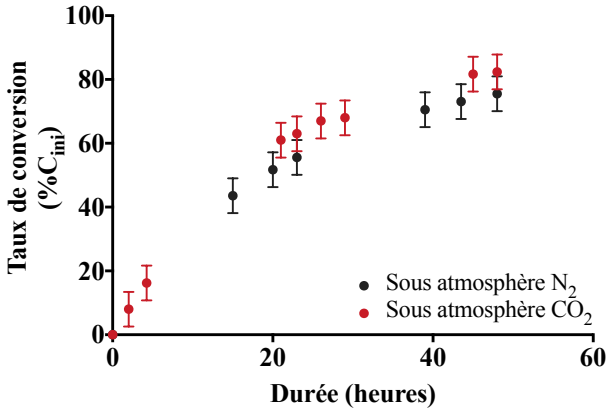


Figure III. 8 : Taux de conversion du *n*-octane au cours du temps sous atmosphère $N_2 + O_2$ (X_{O2} = 0,0299, X_{N2} = 0,967) et sous atmosphère $CO_2 + O_2$ (X_{O2} = 0,0299, X_{CO2} = 0,967). Conditions expérimentales : X_{C8H18} = 0,0031, 150°C - 200 bar, 48 heures.

La température et la pression restent constantes tout au long de l'expérience, respectivement à 150 °C et 200 bar. Le taux de conversion du *n*-octane augmente progressivement au cours du temps, que ce soit pour les expériences sous atmosphère $CO_2 + O_2$ ou sous atmosphère $N_2 + O_2$, pour atteindre respectivement 82 % C_{ini} ± 5,25 % C_{ini} et 72 % C_{ini} ± 5,25 % C_{ini} au bout 48 heures.

Ainsi, les expériences sous atmosphère de $CO_2 + O_2$ et $N_2 + O_2$, présentent les mêmes taux de conversion du *n*-octane en intégrant les incertitudes de mesure. Finalement, la nature du gaz solvant (CO_2 ou N_2) ne semble pas avoir d'influence sur la cinétique et la réactivité de l'oxydation des hydrocarbures.

Ces résultats sont cohérents avec les données de la littérature. En effet, selon la théorie des collisions de Scacchi (1996), à température constante, le solvant n'a une influence sur la cinétique des réactions qu'à faible pression. En effet, la théorie des collisions explique comment se produisent les réactions chimiques élémentaires en phase gazeuse et rend compte de leur cinétique en lien avec la concentration des réactifs. Elle suppose que, pour qu'une réaction se produise, les réactifs doivent entrer en collision. La probabilité de collision dépend de la pression et de la température, ainsi que de la concentration de chaque réactif.
En présence de solvant, la taille de la molécule de solvant joue également un rôle sur la probabilité de collision. Sachant que la molécule de CO_2 est plus grosse que celle de N_2, la cinétique d'oxydation pourrait être différente en fonction du gaz solvant choisi.
Cependant la taille de la molécule de solvant a une influence uniquement lorsque la pression est inférieure à 10 bar environ. Au delà la concentration des réactifs est le seul paramètre influençant la probabilité de collision (Scacchi et al. 1996).

Ainsi, à la pression et à la température de nos expériences (et donc celles des réservoirs), le gaz solvant ne joue aucun rôle sur la cinétique et la réactivité de l'oxydation des hydrocarbures. **Le CO_2 peut être remplacé par N_2 dans les expériences d'oxydation sans modification de la cinétique ou de la réactivité chimique du système**. Le solvant

n'ayant pas d'influence sur l'oxydation, la simulation en laboratoire d'un stockage de mélange $CO_2 + O_2$ peut donc s'effectuer en remplaçant le CO_2 par le N_2.

Par ailleurs, **le remplacement du CO_2 par le N_2 permet la quantification du CO_2 produit au cours de l'oxydation**, le CO_2 correspondant uniquement à un des produits finaux de l'oxydation dans les expériences.

3. CONCLUSIONS

Ces différentes expériences réalisées dans ce chapitre III visaient à valider le dispositif expérimental et le protocole utilisé dans le reste de ce travail.

Dans un premier temps, des expériences ont démontrés la robustesse de notre dispositif adapté aux conditions de température et de pression de réservoirs, et l'absence de relargage de contaminants. Ensuite, les expériences faisant varier le rapport surface/volume du réacteur en titane, ont démontrés l'inertie du matériau (pas d'effet catalytique pour l'oxydation). Une dernière série d'expériences a prouvé l'absence de réactions chimiques entre le CO_2 et les hydrocarbures, et entre N_2 et les hydrocarbures, en condition extrême (350 °C et 700 bar) et par conséquent, en condition de réservoir (150 °C – 200 bar). Enfin, la cinétique et la réactivité des hydrocarbures en présence d'oxygène, sont identiques sous atmosphère de CO_2 et de N_2. Le CO_2 peut alors être remplacé par le N_2 lors de nos expériences d'oxydation sans modification de cinétique ni de réactivité. Le CO_2 mesuré peut donc être uniquement considéré comme le produit final de l'oxydation lors des expériences en laboratoire.

REFERENCES

Battin-Leclerc, F. (2008). Combustion Chemistry. Progress in Energy and Combustion Science **34**(440-498).

Berzelius, M. (1836). On a New Force Acting in the Formation of Organic Compounds. Journal of the Franklin Institute **22**(5): 331-334.

Burkle-Vitzthum, V., Michels, R., Scacchi, G., Marquaire, P. M., Dessort, D., Pradier, B. and Brevart, O. (2004). Kinetic Effect of Alkylaromatics on the Thermal Stability of Hydrocarbons under Geological Conditions. Organic Geochemistry **35**(1): 3-31.

Combres, Y. (2010). Propriétés Du titane Et de ses alliages. Techniques de l'ingénieur Biomatériaux et biomécanique **base documentaire : TIB606DUO**(ref. article : m4780).

Haynes, W. M. L. D. R. (2011). Crc Handbook of Chemistry and Physics : A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data. Boca Raton, Fla., CRC Press.

He, H., Liu, C. and Lu, X. (2012). Catalysis, Kinetics and Reaction Engineering Kinetics for Preparation of K2ti2o5 Using Tio2 Microparticles and Nanoparticles as Precursors. Chinese Journal of Chemical Engineering(0).

Ibragimova, L. B., Smekhov, G. D., Shatalov, O. P., Eremin, A. V. and Shumova, V. V. (1998). Dissociation of Co2 Molecules in a Wide Temperature Range. High Temperature **38**(1): 33-36.

Lafjah, M., Mayoufi, A., Schaal, E., Djafri, F., Bengueddach, A., Keller, N. and Keller, V. (2014). Tio2 Nanorods for Gas Phase Photocatalytic Applications. Catalysis Today **235**(0): 193-200.

Manion, J. A., Huie, R. D., 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., M., T. A., Lin, C.-Y., Allison, C., Mallard, W. G., Westley, F., Herron, J. T., Hampson, R. F. and Frizzell, D. H. (2008). Nist Chemical Kinetics Database, Nist Standard Reference Database 17, Version 7.0 (Web Version), Release 1.4.3. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland **20899-8320**.

Pan, J. R., Huang, C., Hsieh, W. and Wu, B. J. (2012). Reductive Catalysis of Novel Tio2/Fe0 Composite under Uv Irradiation for Nitrate Removal from Aqueous Solution. Separation and Purification Technology **84**: 52-55.

Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J.-F. and Zahraa, O. (1996). CinéTique Et Catalyse.

Schuffenecker, L., Scacchi, G., Proust, B., Foucault, J.-F., Martel, L. and Bouchy, M. (1991). Thermodynamique Et Cinétique Chimiques. Ed. Tec & doc, coll. info chimie: 351.

Turns, S. (2006). Thermodynamics: Concepts and Applications, Volume 1

Van Der Meulen, T., Mattson, A. and Sterlund, L. (2007). A Comparative Study of the Photocatalytic Oxidation of Propane on Anatase, Rutile, and Mixed-Phase Anatase-Rutile Tio2 Nanoparticles : Role of Surface Intermediates. Amsterdam, PAYS-BAS, Elsevier.

CHAPITRE 4 :

Oxydation basse température – haute pression d'un *n*-alcane (*n*-octane) – Modélisations expérimentale et numérique

TABLE DES MATIERES

1. Génération automatique sous EXGAS 127
1.1 Type de mécanisme généré 127
1.2. Paramètres choisis lors de la génération automatique du mécanisme d'oxydation à basse température du *n*-octane 128
1.2.1 Choix des réactifs 128
1.2.2 Mécanisme primaire 129
1.2.3 Mécanisme secondaire 131

2. Modification et validation du mécanisme primaire d'oxydation du *n*-octane à BT – HP 134

1. Introduction 137

2. Materials and methods 139
2.1 Experimentation 139
2.1.1 Reactants 139
2.1.2 Experimental device 141
2.1.3 Oxidation protocol 143
2.2 Modeling 144
2.3. Phase state of the mixtures 145

3. Results and discussions 145
3.1 Experimentations 145
3.2 Performance of the EXGAS model 147
3.3 Possible causes of disagreement between experiments and EXGAS predictions 149
3.4 Modifications to the EXGAS model 149
3.4.1 Search for missing reaction channels 149
3.4.2 Increase in $ROO^{\bullet}$ metathesis of n-C_8H_{18} 151
3.4.3 A new bimolecular reaction: self-reaction of alkyl-peroxide (ROOH) 151
3.5 Predicted yields of some small species 153

4. Global activation energy of *n* -C_8H_{18} oxidation 153

5. Effect of O_2 initial concentration on *n*-C_8H_{18} consumption 154

6. Implications of the findings of this study to geological reservoir system 155

7. Conclusion 156

3. Détermination des chemins reactionnels du mécanisme secondaire d'oxydation du *n*-octane à BT – HP 160

1. Introduction 163

2. Materials and methods 165

2.1 Reactants 165

2.2 Experimental device 166

2.2.1 Experimentation 166

2.2.2 Product analysis 166

2.3 Protocol (Pacini-Petitjean et al., 2014) 167

3. Results 168

4. Discussion 171

4.1 Effect of temperature 171

4.2 Effect of initial concentration of oxygen 171

4.3 Effect of time 171

4.4 Oxidation reaction scheme 172

5. Conclusion 180

4. Conclusions 184

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV. 1 : Paramètres cinétiques du mécanisme primaire (cal, mol, cm^3, s) (Glaude 1999) 133

Le chapitre 4 décrit dans un premier temps, les règles chimiques et les schémas réactionnels utilisés lors de la génération automatique du modèle cinétique détaillé de l'oxydation du *n*-octane sous EXGAS. Le mécanisme généré, validé aux températures intermédiaires (entre 250 et 650 °C) et à des pressions généralement inférieures à 10 bar, a été adapté aux conditions de réservoirs pétroliers (BT – HP). Par comparaison avec les données expérimentales, le mécanisme réactionnel a été précisé avec l'ajout de nouvelles réactions importantes à BT et HP et l'ajustement de paramètres cinétiques mal connus.

Ainsi, deux études, dont l'une a été soumise au journal 'Energy & Fuels', ont permis (i) de préciser le mécanisme primaire et de compléter le modèle d'oxydation du *n*-octane, (ii) d'établir les chemins réactionnels de formation et de consommation des composés oxygénés, à ajouter au mécanisme secondaire.

1. GENERATION AUTOMATIQUE SOUS EXGAS

1.1 Type de mécanisme généré

Le logiciel EXGAS développé au sein du Laboratoire « réactions et Génie des Procédés » (LRGP – UMR 7274 – Nancy) (Battin-Leclerc et al. 2010), permet d'automatiser l'écriture des modèles cinétiques détaillés d'oxydation et de combustion des hydrocarbures. Les mécanismes réactionnels produits comprennent toutes les réactions correspondant aux règles chimiques et aux schémas réactionnels choisis par l'utilisateur, ainsi que leurs paramètres cinétiques, et les données thermodynamiques des espèces sous forme de polynômes NASA. Le mécanisme est écrit dans un format permettant son utilisation dans la bibliothèque de logiciels CHEMKIN II (Kee et al. 1995).

Les mécanismes générés sont divisés en 3 parties :

- ***Une base de réactions C_0-C_2 (Barbe et al. 1995) :***

Cette base de réactions est systématiquement prise en compte lors de la génération d'un modèle. Ce mécanisme comprend toutes les réactions uni-, bi- et trimoléculaires entre des espèces contenant au plus 2 atomes de carbone. Leurs paramètres cinétiques sont bien connus.

- ***Un mécanisme primaire détaillé :***

Le mécanisme primaire décrit la consommation des réactifs de départ entrés par l'utilisateur. Il contient toutes les réactions primaires, c'est-à-dire toutes les réactions entre réactifs initiaux et radicaux libres formés au cours de ces réactions. Les produits stables de ces réactions sont globalisés. En effet, les différents isomères de formule brute possédant les mêmes groupes fonctionnels, sont écrits sous une formule unique, ce qui permet de réduire le nombre d'espèces du mécanisme.

- ***Un mécanisme secondaire :***

Le mécanisme secondaire décrit la consommation des produits primaires. Il ne concerne plus les réactifs de départ.

Les données thermodynamiques des espèces sont calculées par le logiciel THERGAS (Muller et al. 1995), qui utilise les méthodes d'additivité de groupes ou de liaisons proposées par Benson (Benson 1976). Les paramètres cinétiques des réactions sont calculés par le logiciel KINGAS (Bloch-Michel 1995) par les mêmes méthodes ou bien ils sont issus de données de la littérature.

- ***Les règles βμ :***

En plus de l'utilisation d'espèces globalisées, l'application des règles βμ établies par Goldfinger et Laidler (Goldfinger et al. 1948, Laidler 1987), lors de la génération automatique sous EXGAS, permet de simplifier les mécanismes réactionnels. Ces règles distinguent 3 types de radicaux :

- Les radicaux β, qui ne peuvent pas se décomposer unimoléculairement. Ce sont typiquement des petits radicaux tels que •H, •OH, •CH_3.
- Les radicaux μ, qui peuvent se décomposer unimoléculairement par rupture de la liaison C-C ou de la liaison C-O, par exemple les radicaux octyles.
- Les radicaux βμ, qui ont un comportement hybride selon la température. Leur décomposition implique la rupture de liaisons de forte énergie telles que C-H ou O-H, qui ne peut se faire qu'à haute température. Ainsi à basse température, ces radicaux adoptent un comportement β, ils ne se décomposent donc pas, ce qui permet de simplifier le mécanisme. Ces radicaux sont par exemple HO_2•, CH_3O•, CH_3OO•, •C_2H_5 etc.

1.2. Paramètres choisis lors de la génération automatique du mécanisme d'oxydation à basse température du *n*-octane

1.2.1 Choix des réactifs

Lors de l'exécution du programme de génération de mécanisme EXGAS, le système demande tout d'abord de saisir les réactifs. Ainsi les réactifs entrés sous EXGAS sont le *n*-octane et l'oxygène. On commence par y intégrer la base C_0-C_2 (Barbe et al. 1995). Le mécanisme généré a été validé aux températures intermédiaires (entre 250 et 650 °C).

L'utilisateur choisit ensuite les règles de génération qui seront mises en jeu dans les mécanismes primaire et secondaire. Le mécanisme d'oxydation du *n*-octane a été généré comme suit et comprend toutes les réactions décrites ci-dessous. Les paramètres cinétiques de ces réactions sont donnés dans le Tableau IV. 1 : Paramètres cinétiques du mécanisme primaire (cal, mol, cm^3, s) (Glaude 1999). Pour toutes les réactions suivantes, le réactif initial RH correspond au *n*-octane. Les impressions écrans du logiciel EXGAS présentant les choix réalisés lors de la génération automatique du mécanisme réactionnel du *n*-octane sont ajoutées en Annexe 4.

1.2.2 Mécanisme primaire

- ***Réactions d'amorçages :***

Le mécanisme primaire comprend les amorçages unimoléculaires et bimoléculaires relatifs à la consommation des réactifs de départ.

Les amorçages unimoléculaires sont écrits pour le *n*-octane. Ils ne concernent que les ruptures homolytiques d'une liaison entre 2 atomes de carbones C-C (R1). Ces amorçages sont très peu importants aux températures considérées, en comparaison aux amorçages bimoléculaires.

(R1)

$$R'\text{-}R'' \rightarrow \bullet R' + \bullet R''$$

Les amorçages bimoléculaires sont prépondérants à basse température (R2). Ils produisent des radicaux alkyles (R•) et hydroperoxyles (HO_2•). Leurs paramètres cinétiques dépendent de l'atome d'hydrogène arraché.

(R2)

$$RH + O_2 \rightarrow R\bullet + HO_2\bullet$$

- ***Réaction d'addition d'oxygène :***

La réaction d'addition d'un radical sur l'oxygène est très importante à basse température (R3). 2 additions successives sont possibles (R4). Des radicaux porteurs de fonctions peroxydes sont formés.

(R3)

$$R\bullet + O_2 \leftrightarrow ROO\bullet$$

(R4)

$$ROOH \leftrightarrow \bullet OOROOH$$

- ***Décomposition par béta-scission :***

Les radicaux créés dans le mécanisme primaire peuvent se décomposer par béta-scission, c'est-à-dire par rupture homolytique de la liaison en β du point radicalaire. Seules les ruptures C-C sont considérées. Des alcènes et de nouveaux radicaux sont formés (R5).

(R5)

$$R\bullet \rightarrow \text{alcène} + \bullet R'$$

- ***Isomérisation des radicaux :***

Les isomérisations sont possibles pour tous les radicaux du mécanisme primaire et forment de nombreux radicaux alkyles (R•), peroxyles (ROO•) (exemple (R6)), hydroperoxyalkyles (•QOOH), hydroperoxyperoxyalkyles (•OOQOOH), et dihydroperoxyalkyles (•$U(OOH)_2$). La réaction d'isomérisation nécessite le transfert interne d'un atome d'hydrogène avec passage par un état cyclique comprenant entre 4 et 8 atomes.

(R6)

ROO• ➔ •QOOH

- ***Décomposition en éthers cycliques :***

Les radicaux hydroperoxyalkyles (•QOOH) et dihydroperoxyalkyles (•$U(OOH)_2$) peuvent se décomposer en éthers cycliques. Des radicaux hydroxyles (•OH) sont également formés. En fonction de la position du centre actif β, γ, δ ou ε, par rapport au groupe hydroperoxyle, un cycle à 3, 4, 5 ou 6 atomes de carbone, est formé.

(R7)

•QOOH ➔ R(O@n) + •OH

(R8)

•$U(OOH)_2$ ➔ R(OOH)(O@n) + •OH

Avec R(O@n) représentant un éther à n atomes de carbone ($3 \leq n \leq 6$)

- ***Réactions d'oxydation des radicaux alkyles :***

Les réactions d'oxydation des radicaux alkyles sont écrites uniquement pour les radicaux β et βμ. Elles sont importantes à basse température et forment des alcènes et des radicaux hydroperoxyles (•QOOH) (R9).

(R9)

R• + O_2 ➔ alcène + HO_2•

- ***Réactions de métathèse :***

Les réactions de métathèse sont écrites pour les radicaux β et βμ, et les radicaux peroxyles (ROO•) (exemple pour un radical alkyle (R8)).

(R8)

RH + •R' ➔ R• + R'H

- ***Réactions de combinaison :***

Les réactions de combinaison, ou terminaisons, sont écrites uniquement pour les radicaux β et βμ. Ces réactions forment des molécules (R9).

(R9)

$$\bullet R' + \bullet R'' \rightarrow R'\text{-}R''$$

- ***Réactions de dismutation :***

Les réactions de dismutations, qui sont aussi des réactions de terminaison, sont écrites, et permettent la formation de molécules porteuses de fonctions peroxydes (R10).

(R10)

$$ROO\bullet + HO_2\bullet \rightarrow ROOH + O_2$$

1.2.3 Mécanisme secondaire

Le mécanisme secondaire est constitué des réactions de consommation des produits moléculaires formés dans le mécanisme primaire. Comme indiqué précédemment, les molécules issues du mécanisme primaire sont globalisées par isomères de fonction, afin de limiter la taille du mécanisme.

- ***Réactions de branchements dégénérés :***

Les molécules porteuses de fonctions peroxydes sont consommées dans le mécanisme secondaire par rupture de la liaison O-OH, puis par décomposition par β-scission, en petites espèces appartenant à la base C_0-C_2. Ces réactions sont qualifiées de branchement dégénéré car elles induisent la multiplication des radicaux qui engendrent de nouvelles chaînes réactionnelles. Les paramètres cinétiques choisis sont ceux des travaux de Benson (Benson 1976).

- ***Réactivité des alcanes :***

Les alcanes formés par les réactions de métathèses et de recombinaisons dans le mécanisme primaire, réagissent par métathèse avec les radicaux les plus importants en termes de concentration pour produire des nouveaux radicaux alkyles. Ces nouveaux radicaux vont finir par se décomposer par β-scission en petites espèces appartenant à la base C_0-C_2. Les paramètres cinétiques choisis sont ceux des travaux de Benson (Benson 1976).

- ***Réactivité des alcènes :***

Les alcènes formés par les réactions d'oxydation et de décomposition par β-scission dans le mécanisme primaire, réagissent soit par addition d'un radical sur la double liaison, pour former un nouveau radical, qui se décomposera ensuite par β-scission, soit par métathèse pour former des dienes et des petites espèces appartenant à la base C_0-C_2. Les paramètres cinétiques choisis sont ceux des travaux de Benson (Benson 1976).

- ***Réactivité des dienes :***

Les molécules porteuses de 2 doubles liaisons peuvent réagir selon la réaction de Diels-Alder (Rowley et al. 1951, Kiefer et al. 1987). Cette réaction est définie par la cycloaddition d'un alcène sur un diène pour former un dérivé du cyclohexène.

- ***Réactivité des alcools :***

Seuls les petits alcools (C_2H_5OH et C_3H_7OH) sont produits par des réactions de combinaison dans le mécanisme primaire. Les alcools saturés réagissent par métathèse puis par décomposition par β-scission et forment des petites espèces appartenant à la base C_0-C_2. Les paramètres cinétiques choisis sont ceux des travaux de Benson (Benson 1976).

Les alcools insaturés réagissent également par métathèse et forment des dienes. Les paramètres cinétiques choisis sont similaires à ceux des métathèses du mécanisme primaire.

- ***Réactivité des aldéhydes :***

Les aldéhydes formés lors de la décomposition des radicaux hydroperoxyalkyles dans le mécanisme primaire et lors de la consommation des alcènes dans le mécanisme secondaire, réagissent par métathèse à basse température (liaison C-H de la fonction aldéhyde fragile). Les radicaux cétoniques formés peuvent s'additionner à une molécule O_2 si la température augmente et se décomposer par β-scission. Les paramètres cinétiques choisis sont ceux des travaux suivants (Hohlein et al. 1970, Warnatz 1984, Cox 1989, Cavanagh et al. 1990).

- ***Réactivité des cétones :***

Les cétones formées lors de la décomposition des radicaux hydroperoxyalkyles dans le mécanisme primaire, réagissent principalement par métathèse. Il n'existe pas de données cinétiques pour ces réactions pour des températures supérieures à la température atmosphérique. Les paramètres choisis sont similaires à ceux des réactions de métathèses des alcènes.

Tableau IV. 1 : Paramètres cinétiques du mécanisme primaire (cal, mol, cm^3, s) (Glaude 1999).

	H primaire			H secondaire			H tertiaire		
	log A	**b**	**Ea**	**log A**	**b**	**Ea**	**log A**	**b**	**Ea**
Amorçage bimoléculaire avec O_2 (Chevalier et al. 1990)	12,62	0	49000	12,00	0	48000	12,30	0	46000
Oxydation (Walker 1975)	11,37	0	5000	11,90	0	5000	11,65	0	5000
Métathèse des alcanes	**(Atkinson 1986, Tsang 1988, Chevalier et al. 1990, Tsang 1990, Ranzi et al. 1994)**								
O•	13,23	0	7850	13,11	0	5200	13,00	0	3280
H•	6,28	2	7700	6,65	2	5000	6,62	2	2400
•OH	5,95	2	450	6,11	2	-770	6,06	2	-1870
•CH_3	-1	4	8200	11,0	0	9600	11,00	0	7900
HO_2•	11,30	0	1700	11,30	0	15500	12,00	0	14000
•CHO	4,53	2,5	18500	6,73	1,9	17000	4,53	2,5	13500
•CH_2OH	1,52	2,95	14000	1,48	2,95	12000	2,08	2,76	10800
•OCH_3	10,73	0	7300	10,86	0	45000	10,36	0	2900
ROO•	12,30	0	20000	12,18	0	17500	12,18	0	15000
•C_2H_5	11,00	0	13500	11,00	0	11000	11,00	0	9200
i-•C_3H_7	-2,85	4,2	8700	-2,85	4,2	8000	-2,85	4,2	6000
•R_p	11,00	0	13500	11,00	0	11200	11,00	0	9000
•R_s	11,00	0	14500	11,00	0	12200	11,00	0	10000
•R_t	11,00	0	15000	11,00	0	12700	11,00	0	10500

	log A	**b**	**Ea**
Addition de O_2 sur un radical (Benson 1976)	19,34	-2,5	0
Décomposition par β-scission – rupture C-C	**(Allara et al. 1980, Tsang 1988, Chevalier et al. 1990)**		
•CH_3 + molécule	13,30	0	31000
•R_p + molécule	13,30	0	28700
•R_s + molécule	13,30	0	27700
•R_t + molécule	13,30	0	26700
RO• ➔ •R' + molécule	13,30	0	15000
Formations des éthers cycliques	**(Pollard 1977, Cox et al. 1985, Baldwin et al. 1986)**		
Cycles à 3 carbones	12,00	0	16500
Cycles à 4 carbones	11,30	0	15500
Cycles à 5 carbones	10,77	0	9000
Cycles à 6 carbones	10,00	0	6000
Dismutations (Lightfoot 1992)	11,30	0	-1300
Isomérisations (Benson 1976)	KINGAS		
Amorçages unimoléculaires (Benson 1976)	KINGAS		
Combinaisons (Benson 1976)	KINGAS		

Avec :

R_p : radical alkyle primaire ; R_s : radical alkyle secondaire ; R_t : radical alkyle tertiaire

Le mécanisme généré sous EXGAS a été validé sur une gamme de température comprise entre 250 et 650 °C, et pour des pressions généralement inférieures à 10 bar. Il comprend 332 espèces radicalaires et moléculaires, et 2391 réactions élémentaires ou globalisées. Il est donc nécessaire de développer le mécanisme initial afin de l'adapter aux conditions de réservoirs pétroliers, avec la précision de paramètres cinétiques (Ea, k et A) mal connus et l'ajout de réactions manquantes se produisant à BT – HP. C'est l'objet de la suite de ce Chapitre 4.

2. Modification et validation du mécanisme primaire d'oxydation du *n*-octane à BT – HP

La comparaison des résultats expérimentaux et de modélisation numérique de l'oxydation du *n*-octane dans des conditions de réservoirs pétroliers, a permis de développer et de valider le modèle EXGAS modifié à différentes températures et concentrations en oxygène initiales (Expériences n°4 à 13 – Chapitre 2 § 4.2). Des réactions manquantes ont été ajoutées, et des paramètres cinétiques mal connus ont été ajustés. Ces résultats ont fait l'objet d'un article intitulé « ***Oxidation of n-alkane (n-C_8H_{18}) under reservoir conditions, in context of gas mixture injection (CO_2/O_2) : Construction of a kinetic model*** », accepté pour publication au journal Energy & Fuels.

OXIDATION OF *N*-ALKANE (*n*-C_8H_{18}) UNDER RESERVOIR CONDITIONS, IN CONTEXT OF GAS MIXTURE INJECTION (CO_2/O_2): CONSTRUCTION OF A KINETIC MODEL

C. PACINI-PETITJEAN [a], P. MORAJKAR [c], V. BURKLE-VITZTHUM [c], A. RANDI [a], C. LORGEOUX[a], D. MOREL [d], J. PIRONON [a] and P. FAURE [b]

[a] Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources lab, BP 70239, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

[b] Université de Lorraine, CNRS, LIEC, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

[c], Université de Lorraine, CNRS, LRGP, Nancy, F-54001, France

[d,] TOTAL CSTJF, Pau, F-64018, France

RESUME

La géo-séquestration du CO_2 ou la récupération assistée de pétrole (Enhanced Oil Recovery – EOR) par injection de CO_2 dans des réservoirs d'hydrocarbures, sont considérées comme des solutions à court-terme permettant de limiter l'accumulation atmosphérique de CO_2. Dans le cas de la capture du CO_2 par oxy-combustion, le principal gaz annexe associé au CO_2 est l'oxygène, dans des proportions parfois importantes (≤ 7 %). Même si les processus d'oxydation des hydrocarbures sont bien connus dans des conditions de haute température – basse pression (HT – BP), peu de données sont disponibles dans des conditions de réservoirs géologiques (basse température – haute pression, BT – HP). Pour prédire l'évolution des hydrocarbures en présence d'oxygène, en conditions de réservoirs déplétés, nous avons mené une double approche combinant expérimentation et modélisation

Les expériences sont réalisées sur un composé modèle (*n*-octane), par injection de mélanges de gaz (O_2/N_2), dans un réacteur en titane BT –HP. En parallèle, un modèle cinétique détaillé de l'oxydation du *n*-octane, généré sous EXGAS, a été utilisé. De nombreuses réactions ont été ajoutées et des paramètres cinétiques ont été ajustés, dans le but d'adapter le modèle aux conditions de réservoirs. Le modèle modifié a été validé par les résultats expérimentaux à différentes températures et pour différentes concentrations d'oxygène. L'accord satisfaisant entre les expérimentations et le modèle d'oxydation modifié, est prometteur pour le développement d'un outil prédictif de la stabilité chimique d'un réservoir d'hydrocarbures.

ABSTRACT

CO_2 geo-sequestration or enhanced oil recovery (EOR) by CO_2 injection in hydrocarbon reservoirs are suggested as short-term solutions for limiting CO_2 atmospheric accumulation. In the case of oxy-combustion CO_2 capture, the main annex gas associated with CO_2 is O_2 in important proportion (≤ 7 %). Even if hydrocarbon oxidation processes by O_2 are well known in high-temperature – low-pressure (HT-LP) conditions, scarce data are available under reservoir conditions (high-pressure – low-temperature, HP-LT). To predict the hydrocarbon evolution in the presence of O_2 in oil-depleted reservoir, it is necessary to investigate their reactivity. As a matter of fact, a double approach combining experimentation and modeling was performed in this study.

Experiments were carried out on a model compound (*n*-octane), by injecting O_2/N_2 gas mixtures in a HP-LT titanium reactor. In parallel, a detailed kinetic model for *n*-octane, generated by the software EXGAS, was applied. Several reactions were added, and some rate parameters have been adjusted to adapt the model to reservoir conditions. The modified model was validated by experiments performed at different reaction temperatures and O_2 concentrations. The consistency between experimentations and modified oxidation model is promising for the development of a tool allowing the prediction of hydrocarbon reservoir stability.

KEYWORDS

CCS, EOR, hydrocarbons, quantitative analysis, kinetic modeling, experimentation

1. INTRODUCTION

Combustion of fossil organic matter (coal, crude oil, gas) is the current main source of energy production in the world. However, the combustion of fossil organic matter results in the emission of greenhouse gases in the atmosphere, the dominant contributor being CO_2, leading to its continuous increase. The Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) admits that this CO_2 production contributes to the Earth global warming, and puts at risk the global climate system (Metz et al. 2005).

Faced with dwindling petroleum resources, and with environmental problems related to global warming, and before a transition to alternative energies, some short-term solutions could be considered: (i) improving oil recovery by Enhanced Oil Recovery (EOR), (ii) limiting CO_2 atmospheric emission by geo-sequestration processes and (iii) increasing the fossil organic matter combustion efficiency by the development of oxy-combustion.

EOR processes were used in order to produce additional oil in reservoirs approaching the end of their life. These techniques allowed improving the oil flow in the reservoir, by modifying its flow properties and its interaction with the rocks (Jacquard 1991). Among these processes, EOR promoted by CO_2 injection is a promising solution. The CO_2 EOR process can (i) improve oil recovery and also (ii) leads to a permanent storage of one part of the injected CO_2 into the geological formation (approximately 60 % of gross injected CO_2) (Gozalpour et al. 2005).

As a CO_2 mitigation alternative, CO_2 Capture and Storage (CCS) seem to hold immense potential. It consists of the following steps: (i) CO_2 capture at the industrial source, (ii) transportation from the source to the storage location mainly by pipeline, and (iii) long-term storage in deep geological reservoir (Kaldi et al. 2009). CO_2 can be captured from major CO_2 emitting industries like natural gas production, synthetic or fossil fuel power plants. A power plant with CCS could reduce CO_2 atmospheric emissions by approximately 80-90 % compared to a plant without CCS (Metz et al. 2005).

Finally, CO_2 injection can have two objectives (i) improving oil recovery and/or (ii) decreasing its atmospheric emission by long-term storage. Except when a natural CO_2 reservoir is developed for EOR purposes, in both EOR and CCS cases, the first step consists of the capture of CO_2. There are different types of capture processes: (i) pre-combustion, (ii) post-combustion and (iii) oxy-combustion. Oxy-combustion capture process (combustion in high oxygen concentration = 90-95 %) provides a better combustion efficiency than the other combustions, and leads to CO_2 enriched gas stream. Indeed, oxy-combustion limits the production of nitrogenated gases (especially NO_x and N_2O). But relatively high levels of impurities can remain in the gas stream, like water, Ar (0-5%), N_2 (0-15%), O_2 (0-7%), SO_2 (0-1.5%) (Li et al. 2009), which are called « annex gases ».

Water is generally removed from gas mixture by condensation. But it is not planned to achieve a complete CO_2 separation from the other annex gases, because of (i) the high cost of the

purification steps, (ii) the increase in the energy penalty and (iii) the reduced CO_2 avoidance (Mikunda 2012).

Impurities could greatly affect the thermodynamic properties of the gas stream, which in turn would affect the different steps of EOR and CCS processes.

A lot of studies have already focused on the consequences of gas impurities on EOR and CCS installations, especially on mineral fractions of wells, reservoirs and seals (Renard et al. 2011, Wang et al. 2011, Wang et al. 2012, Belgodere et al. 2013, Corvisier et al. 2013, Sterpenich et al. 2013, Renard et al. 2014). On the contrary, few studies have examined the impacts of annex gases co-injected with CO_2 on hydrocarbons remaining in oil and gas reservoirs. Especially, the injection of O_2 associated with CO_2 after oxy-combustion capture processes can induce oxidation of hydrocarbons contained in oil reservoirs, until auto-ignition. These properties of hydrocarbons and oxygen mixtures are already used since many years during *in situ* combustion EOR (Dechelette et al. 2006). However, this process generally requires an ignition phase and presents significant risks and uncertainties because the combustion reactions are difficult to manage and control inside the oil reservoir, and must be avoided in pipes, wells and surface facilities, because of the explosivity risk.

Hence, it is extremely important to investigate the reactivity of hydrocarbons towards O_2 under reservoir conditions (i) for EOR to determine the limit to attain *in situ* combustion and control it and (ii) for CCS to establish what could be the evolution of fluids in the reservoir.

However, since petroleum consists of a complex mixture of hydrocarbons, it is important to first investigate the reactivity and oxidation kinetics of individual hydrocarbon towards O_2, to better understand the oxidation mechanism under reservoir conditions, before investigating a complex hydrocarbon system.

According to the temperature range, the oxidation kinetic mechanisms are broadly classified into two categories i.e. low temperature kinetic model (500 - 900 K) and high temperature kinetic model (> 900 K) (Warnatz 1983, Battin-Leclerc 2008, Battin-Leclerc 2008, Biet et al. 2008). Since most oil reservoirs are subjected to temperatures ≤ 450 K, the oxidation chemistry of hydrocarbons under the reservoir conditions, can be expected to be in accordance with the low temperature kinetic model. In 1967, the first investigation on the low temperature oxidation of alkanes was carried out by Knox and co-workers (Knox et al. 1967) followed by Fish in 1968 (Fish 1968). Since then, the detailed kinetic models for the low temperature oxidation of alkanes have undergone major improvements over the past 30 years. However, there exist important discrepancies between the kinetic parameters used in the different models as stated in the review by Battin-Leclerc (Battin-Leclerc 2008).

Apart from the existing complexity and the discrepancies in the kinetic parameters used in the different models, another important factor that influences the kinetics is the high pressure; 1 MPa in depleted oil reservoirs to 100 MPa in deep buried reservoirs (for economical reasons most of the CO_2 EOR projects are below 35 MPa). The kinetic rate parameters and the reactions that are discussed above have been validated for reaction pressures ≤ 3 MPa (Battin-Leclerc 2008). No validation of the kinetic parameters under the reservoir conditions has been reported so

far in the literature to the best of our knowledge. Even though it is expected that most rate constants would become independent of the pressure (1 to 100 MPa), major discrepancies could arise when accounting for the branching ratios of the various radical channels, which would in turn affect the overall oxidation chemistry of the hydrocarbons and the products distribution. In addition, such high pressures favor the bimolecular reactions leading to significant effect on the rate of oxidation and overall conversion.

In this study we intend to investigate the O_2 initiated oxidation chemistry of *n*-octane (*n*-C_8H_{18}) as a model compound in context of CO_2/O_2 injection in oil reservoir, under low temperature and high pressure, in order to study the geo-sequestration of CO_2, as well as EOR process. Experiments and simulations using detailed kinetic models have been performed in parallel to explain the reactivity of *n*-C_8H_{18} in presence of O_2 under reservoir conditions.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Experimentation

2.1.1 Reactants

Oxidation experiments were carried out with a model compound, i.e. *n*-C_8H_{18} (Sigma, purity 99+ %) because, *n*-alkanes (i) were considered as representative of crude oil constituents, and (ii) were simple and linear compounds whose oxidation mechanisms are relatively well understood. To simulate the gas injection, artificial air (Table 1), and mixtures of oxygen (3 %) (Table 2) and nitrogen (97 %) (Table 3) or oxygen (3 %) + CO_2 (97 %) (Table 4), were injected into the reactor.

Table 1: Composition of artificial air gas bottle, Air Product.

Compounds	Proportions	Incertitudes
N_2	79.1 %	+/- 1 %
O_2	20.9 %	+ /- 1 %
H_2O	< 3 ppm	---
$CO + CO_2$	< 1 ppm	---
light hydrocarbons (as CH_4)	< 0.2 ppm	---

Table 2: Composition of minor elements of oxygen gas cylinder, Air Liquide, Alphagas 2 Oxygen.

Compounds	Proportions
CO_2	< 100 ppm
CO	< 100 ppm
Total C_nH_{2n+2}	< 100 ppm
N_2	< 500 ppm
H_2	< 100 ppm
NO_x	15 ppb

Table 3: Composition of minor elements of nitrogen gas cylinder, Air Product.

Compounds	Proportions
H_2O	< 2 ppm
O_2	< 3 ppm
light hydrocarbons (as CH_4)	< 0.5 ppm

Table 4: Composition of minor elements of carbon dioxide gas cylinder, Air Product, Ultra Pure Liquide Dioxide de Carbon.

Compounds	Proportions
H_2O	< 2 ppm
O_2	< 0.5 ppm
CO	< 0.5 ppm
N_2	< 2 ppm
CH_4	< 0.1 ppm

2.1.2 Experimental device

Oxidation experimentations were carried out with an original single experimental device developed in the lab. This device is composed of two parts (i) an experimental and (ii) an analytical part. A schematic representation of the experimental setup is shown in Figure 1.

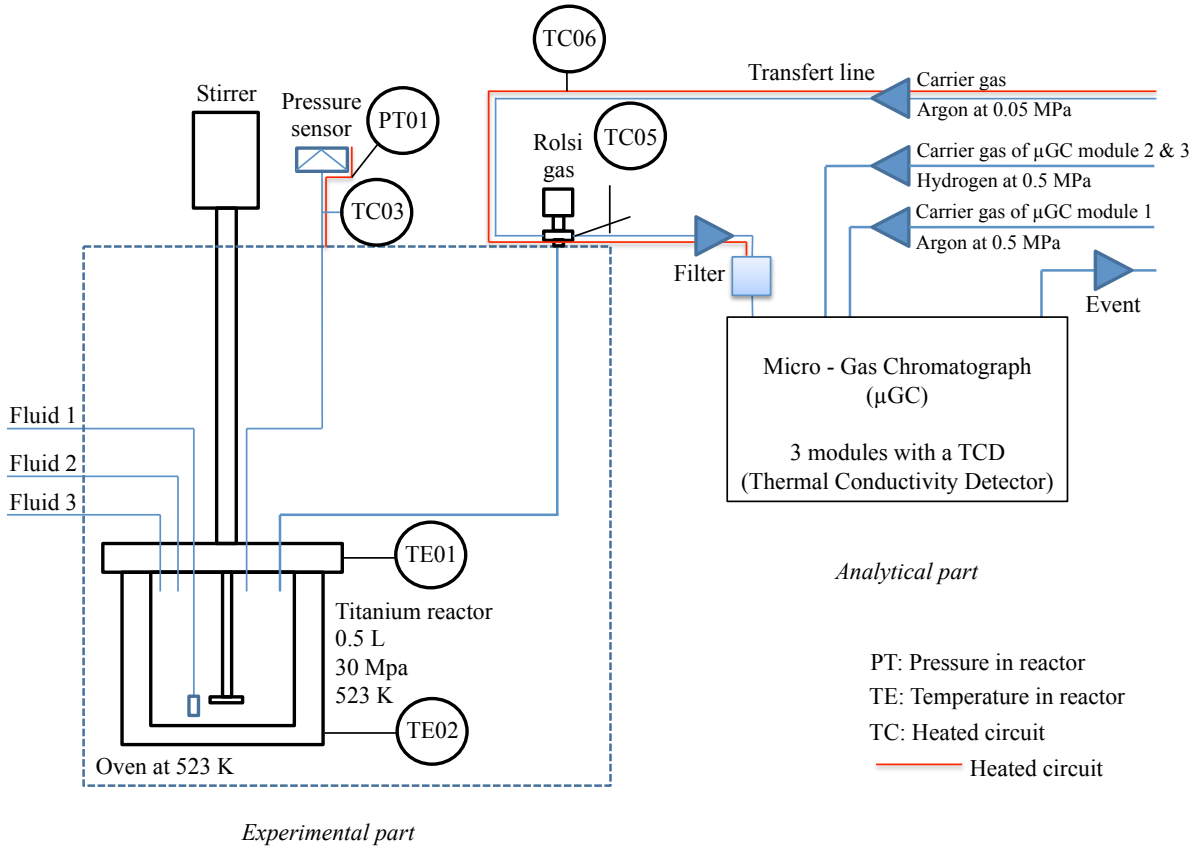


Figure 1:Experimental device with the details of the Experimental and Analytical parts.

- ***Experimental part:***

To be close to the reservoir conditions, oxidation experiments were carried out in a high-pressure/low-temperature reactor. The system was isochoric (volume: 500 ml) and isothermal. In the reactor, an electromagnetic propeller stirrer allowed the homogenization of the content. The three injection valves allowed simultaneous injection of three different gases into the reactor. The reactor was placed in an oven, whose temperature could be varied up to 448 K. The pressure vessel was built in titanium and the other components (stirrer, valves, tubes…) were in hastelloy to avoid corrosion problems.

The influence of wall reactions potentially catalyzed by titanium was tested by significantly varying the surface to volume ratio (factor of 2). Similar oxidation kinetics were observed in the test conditions as those in a regular experiment. Hence it was concluded that the effect of titanium surface is insignificant under the experimental conditions of this study.

The reactor was connected to a Rolsi® valve (Rapid On-Line Sampler Injector). The Rolsi valve is a gas sampling valve which allowed on-line micro-sampling, and so a continuous monitoring of the system during the time of the experiment. This valve was entirely automated and allowed reliable *in situ* sampling. The sampled quantities could be varied from 0.01 mg to 10 mg, depending on the pressure system and the opening time of the valve, with an upper limit of 473 K for proper functioning of the valve. The Rolsi® valve was connected to a transfer line, which was heated at the reactor temperature, under 0.05 MPa of argon. The micro-volume sampling could be achieved without disturbing the system equilibrium and the pressure in the transfer line. The transfer line allowed the sample circulation from the experimental part to the analytical part. A controller allowed the temperature regulation of the components (rupture disc, pressure transmitter, Rolsi valve and transfer line). The temperature and the pressure of the vessel were recorded every 10 seconds. Entire experimental system was maintained at the same temperature to avoid cold spots, and so compound condensation for the analysis in the equilibrium state. The speed of the electromagnetic propeller stirrer was also controlled with the graphic recorder.

- ***Analytical part:***

Sample analyses were carried out with a gas micro-chromatogram SRA R-3000 (µGC), coupled with three modules. Each module included (i) a pressure regulator, (ii) a tyre and wheel assembly of injection micro-valve, (iii) an injection valve, (iv) a capillary column and (v) a Thermal Conductivity Detector (TCD).
In the first module, argon was used as carrier gas at 0.5 MPa, heated at 363 K. It was equipped with a capillary pre-column PPU BF (3 m, 0.32 mm i.d., 30 µm e.f.), and a column MS-5A (10 m, 0.32 mm i.d., 12 µm e.f.).
In the second and the third modules, hydrogen was used as carrier gas at 0.5 MPa. The second module was equipped with a capillary column PPU VV (8 m, 0.32 mm i.d., 30 µm e.f.), heated at 348 K. The third module was equipped with a capillary column OV-1 (8m, 0.15 i.d., 1.2 µm e.f.), heated at 353 K.
The µGC allowed analysis of the following gas compounds:

- 1st module: He, N_2, O_2, CO, CH_4
- 2nd module: CO_2
- 3rd module: H_2O, *n*-C_8H_{18}

Standard gases were used as reference to calibrate the different gas compounds (N_2, O_2, CO, CO_2, H_2O) and a solution of pure *n*-C_8H_{18} was injected at different concentrations to construct a calibration plot for the reactant. The gases were injected in the reactor and sampled with the Rolsi® valve, to perform an on-line calibration of the µGC. Helium was used as internal standard, as it stays inert during the hydrocarbon oxidation.
For each analysis, ten samplings with the Rolsi® valve were realized to test the variation in the concentration of the sample, its homogeneity and the detector (TCD) response of the µGC.

The other analytic results (evolution of CO_2, H_2O concentration…) will be used in a future work, which will focuses on the evolution of oxygenated compounds distribution during oxidation in context of gas mixture injection CO_2/O_2.

2.1.3 Oxidation protocol

Five experiments were carried out with *n*-C_8H_{18}, (i) in the presence of 20 % O_2 and 80 % N_2 (artificial air), at 398 K, 423 K, 448 K, each at 20 MPa, to investigate the effect of initial temperature on the oxidation kinetics, (ii) in the presence of 3 % O_2 and 97 % N_2 at 423 K and 20 MPa, to investigate the effect of O_2 concentration on the oxidation kinetics, and (iii) in the presence of 3 % O_2 and 97 % CO_2 at 423 K and 20 MPa, to investigate the effect of buffer gas on the oxidation kinetics (Table 5).

20 MPa was chosen to correspond to realistic pressure conditions in natural petroleum reservoirs. This pressure corresponds to a good compromise between a strongly depleted reservoir and a reservoir in hydrostatic conditions.

Finally, a control experiment in the unique presence of nitrogen at 423 K, 20 MPa was also carried out in order to test our experimental system (Table 5).

The reactant, approximately 1g of *n*-C_8H_{18}, was placed in the reactor at atmospheric temperature and pressure. The reactor was purged with helium to eliminate the residual air from the reactor, followed by addition of 0.2 MPa He, as internal standard.

Gas mixtures (20 % O_2 + 80 % N_2; 3 % O_2 + 97 % N_2; 3 % O_2 + 97 % CO_2) were injected into the reactor at ambient temperature and 14.2 MPa at 398 K, 13.2 MPa at 423 K, and 12.2 MPa at 448 K. The reactor was heated up to 398, 423 or 448 K and by consequence, the pressure attained 20 MPa after stabilization of the temperature. The temperature was measured by a calibrated thermocouple and the pressure by a pressure sensor during all the experiment.

Table 5: Mole fraction reactants, temperature and pressure applied for closed experiments during 48 hours.

***n*-octane (mole fraction)**	**O_2 (mole fraction)**	**N_2 (mole fraction)**	**Temperature (K)**	**Pressure (MPa)**
0.29	19.94	79.77	398	20
0.31	19.94	79.75	423	20
0.31	2.99	96.70	423	20
0.33	19.93	79.74	448	20

2.2 Modeling

A detailed kinetic model for the oxidation of *n*-C_8H_{18} was generated using the software EXGAS (Dahm et al. 2004, Biet et al. 2008, Battin-Leclerc et al. 2010). The working of EXGAS has been extensively described in earlier studies especially in the case of alkanes and hence will not be repeated here. The model generated by EXGAS consists of:

1. A reaction base C_0-C_2 that includes all reactions of molecules having less than three carbon atoms with kinetic parameters recommended by Baulch et al. (Baulch et al. 1994, Baulch et al. 2005) and Tsang and Hampson (Tsang et al. 1986). The pressure dependent rate constants are calculated according to the Troe formalism (Troe 2011).
2. A comprehensive primary mechanism that contains the organic compound and O_2 as molecular reactants and includes only the elementary reaction steps such as, (i) uni-molecular and bimolecular initiation, (ii) decomposition and oxidation of alkyl radicals to HO_2• radicals and conjugated alkenes, (iii) alkyl and hydroperoxyalkyl radicals addition to O_2, (iv) reactions of •OOQOOH radicals, (v) isomerisation of alkyl and alkylperoxy radicals, (vi) decompositions of hydroperoxyalkyl and dihydroperoxyalkyl radicals to form cyclic ethers, alkenes, aldehydes, ketones, and oxohydroperoxyalkanes, (vii) metathesis involving H abstraction from initial reactant by radicals and (viii) radical termination reactions (Biet et al. 2008, Battin-Leclerc et al. 2010).
3. A lumped secondary mechanism that includes reactions consuming the molecular products produced in the primary mechanism, which are not included in the C_0-C_2 reaction base. The secondary mechanism lumps together all the molecular products formed in the primary mechanism with the same functional groups and molecular formula as a single lumped reactant without distinction between the different isomers (Biet et al. 2008).

The thermo-chemical data are automatically calculated for molecules and radicals using the software THERGAS (Muller et al. 1995) based on the group and bond additivity methods proposed by Benson (Benson 1976) and stored as 14 polynomial coefficients, according to the CHEMKIN formalism (Kee et al. 1995). The kinetic parameters were generated using the software KINGAS (Bloch-Michel 1995). Kinetic modeling was performed with CHEMKIN II using the code SENKIN (Lutz et al. 1995) for the simulation in closed isochoric reactor; the thermal output was fixed to allow simulating an adiabatic or an isothermal reactor. In order to explain the experimental results, the initial model was modified either by adjusting the kinetic parameters wherever applicable (within the uncertainties) or by adding the missing reactions that were not accounted for by EXGAS (more details in section 3). The modified model comprises 3722 reactions and 394 species.

2.3. Phase state of the mixtures

The software CHEMKIN II assumes an ideal gas equation of state, which can obviously not apply at high pressure. First the phase states of the *n*-$C_8H_{18}/CO_2/O_2$ and *n*-$C_8H_{18}/N_2/O_2$ mixtures were checked. All reactants need to be in the same homogeneous phase, in order to apply the homogeneous kinetic formalism. To predict the phase state of the ternary mixture in the studied pressure and temperature conditions, the Soave-Redlich-Kwong model developed by Soave (1972) was used, with the binary interaction parameters (BIPs) taken from the software PRO/II (Soave 1972). This model shows that, in the studied conditions, the *n*-$C_8H_{18}/CO_2/O_2$ mixture is in the supercritical state, as well as the *n*-$C_8H_{18}/N_2/O_2$ mixture. In this study, the pressure and the temperature remained constant. CHEMKIN II needs the pressure as input data in order to calculate the concentrations, which determine the kinetics. First, the initial concentration of the reactants was calculated by the SRK equation of state. The ideal gas pressure was calculated, which leads to the same reactant concentration. This ideal gas pressure is equal to 19.74 MPa, instead of 20 MPa, which are very similar because of large excess concentration of nitrogen. The pressure value of 19.74 MPa was used as an input parameter for the simulation, in order to take into account the non-ideality of the mixture.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Experimentations

The concentration of *n*-C_8H_{18} as a function of reaction time was monitored throughout the oxidation experiment. Figure 2A presents the experimental results of the *n*-C_8H_{18} conversion versus time, obtained from a series of experiments conducted at the above mentioned temperatures.

The temperature remained constant throughout all experiments with 3 % and 20 % of O_2 at 398, 423 and 448 K, which confirms the isothermal conditions of our experiments. A similar observation was made for the pressure, which was equal to 20 MPa during all experiments.

The conversion kinetics of *n*-C_8H_{18} at 423 and 448 K increased rapidly after a short delay < 3 hours, which then subsided into a slower kinetic until all *n*-C_8H_{18} was consumed (~ 50 hours at 448 K). The experiment at 423 K showed very slow oxidation kinetics of *n*-C_8H_{18}.

The kinetics at 398 K was the slowest one and only 25 % conversion of *n*-C_8H_{18} after 48 hours was achieved. The rate of conversion increased with the temperature, leading to 70 % and 96 % conversion of the initial carbon content after 48 hours at 423 and 448 K respectively.

The conversion rate of the *n*-C_8H_{18} for the experiments with 3 % and 20 % of O_2 had a similar evolution, with a rapid increase at the beginning of the experimentation and a kinetic decrease after 40 hours (Figure 2B).

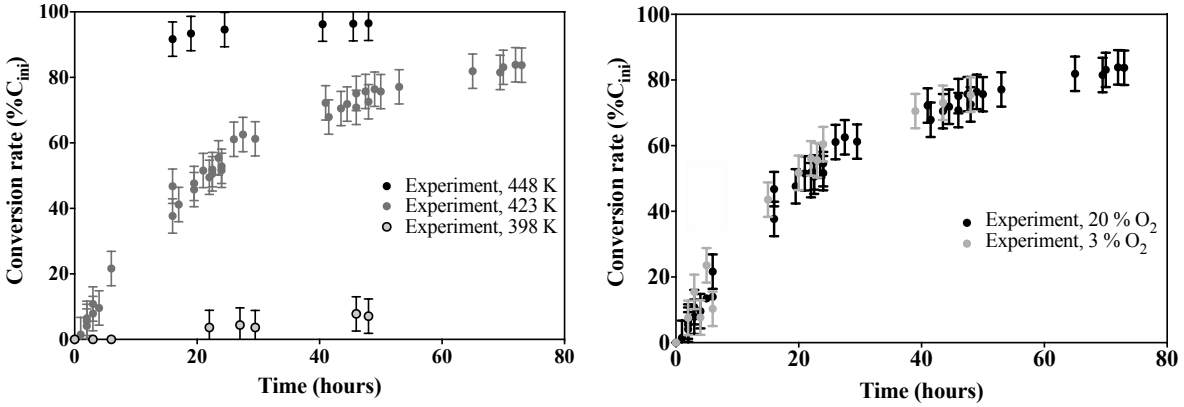


Figure 2: The variation in the conversion kinetics of *n*-C_8H_{18} as a function of A) reaction temperature with 20 % of O_2 at 398, 423 and 448 K, B) oxygen concentration at 423 K with 3 and 20 % of O_2, at 20 MPa.

On another hand, the conversion rate of the *n*-C_8H_{18} for the experiments with 3 % of O_2 and 97 % of N_2 or CO_2 had a similar evolution, leading to 70 % conversion of the initial carbon content after 48 hours (Figure 3). These results showed that the bath gas had no influence on the oxidation kinetics and reactivity. This conclusion was in disagreement with the study of Wagnon et al. (Wagnon et al. 2014). They have shown that carbon dioxide does not lead to the same kinetics as nitrogen for hydrocarbons ignition in adiabatic conditions. This discrepancy could possibly be due to a difference in thermal behavior of the buffer gas in adiabatic conditions, which has no influence in isothermal conditions. In fact, our experimentation and modeling were carried out in isothermal conditions.

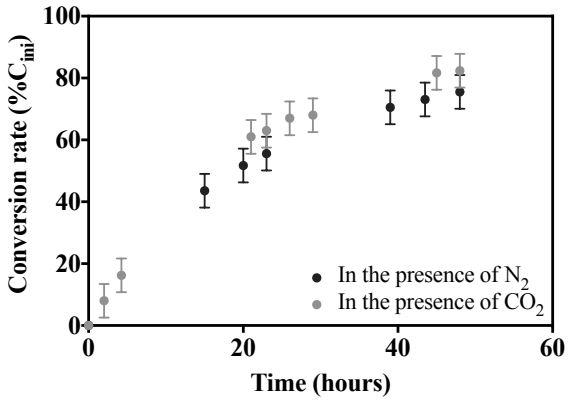


Figure 3: The variation in the conversion kinetics of *n*-C_8H_{18} as a function of the buffer gas N_2 or CO_2 at 423 K, 20 MPa, with 3 % of O_2.

To simulate the observed decay kinetics of *n*-C_8H_{18}, a detailed kinetic model was constructed using EXGAS. Kinetic modeling was performed using the reaction mechanism along with the same initial parameters as in Table 5. The results of the simulation were compared with the experimental results of *n*-C_8H_{18} concentration evolution.

3.2 Performance of the EXGAS model

The low temperature (< 900 K) oxidation models, as they are currently understood, are based on the work of Pollard, Cox and Cole (Pollard et al. 1977, Cox et al. 1985), Walker and Moorley (Walker et al. 1997), and they are summarized by Battin-leclerc (Battin-Leclerc 2008) in Figure 4. The oxidation reaction is initiated by the abstraction of a hydrogen atom (H-abstraction) from the alkane (RH) by O_2 or (•OH) radicals to give alkyl (R•) and hydroperoxy (HO_2•) radicals, whose reactivity towards RH is rather low in comparison to that of (•OH). At low temperatures, alkyl radicals react rapidly with O_2 to form the alkyl peroxy radicals (ROO•), which can lead to the formation of peroxide species (ROOH) and small radicals by several reactions as shown in Figure 4. The ROO• radicals also isomerize to give hydroperoxyalkyl radicals (•QOOH). The •QOOH radicals can thereafter add to O_2 and yield •OOQOOH radicals that react by a second internal isomerization producing •$U(OOH)_2$ radicals, which then rapidly decompose into (•OH) and oxohydroperoxyalkanes which also rapidly decompose to produce new radicals and (•OH). So the decompositions of •OOQOOH radicals lead to the production of two (•OH) and other radicals, which increases the reactivity of the system. These reactions are particularly important at low temperature, because the additions of alkyl (R•) and hydroperoxyalkyl (•QOOH) radicals to O_2 are not reversible.

The newly formed small radicals react with alkanes by metathesis (H-transfers) to regenerate alkyl radicals. The •OH radicals mainly carry out the reaction chain propagation. The formation of peroxides (ROOH) is extremely important, because they include an O–OH bond, which can easily break and lead to the formation of two radicals, which in turn react with alkanes to give alkyl radicals. These degenerated branching steps involve a multiplication of the numbers of radicals, which, in a chain reaction, induces an exponential increase of reaction rates leading in some conditions to spontaneous auto-ignition. The competition between the channels leading to peroxide species and those producing less reactive products, such as alkenes or cyclic ethers, accounts for (at least in part) the increase in reactivity of alkanes when the length of the linear chain increases (Battin-Leclerc 2008). The extent to which a given alkane is oxidized thus depends on the competition between the radical propagating and radical terminating reactions. When the above model was used to simulate the time evolution of *n*-C_8H_{18}, very contrasting results were obtained as shown in Figure 5.

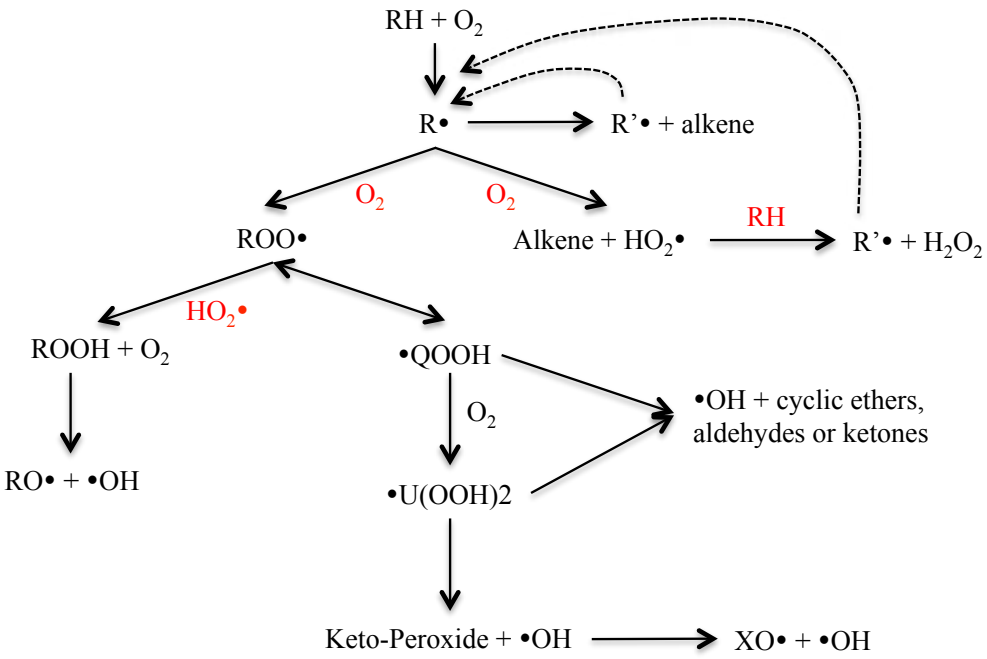


Figure 4: A simplified version of the low temperature oxidation model of alkanes (Battin-Leclerc, 2008).

The two major contradicting features of EXGAS prediction compared to the experimentally measured *n*-C_8H_{18} evolution were, (i) the delay in kinetic initiation of the oxidation process (≤ 10 hours in simulation) compared to experimentally observed delay of < 3 hours, and (ii) the shape and speed of the kinetic decay profile of *n*-C_8H_{18}. The EXGAS model predicted a total consumption of *n*-C_8H_{18} in ≤ 15 hours at 423 K. On the contrary, experiments showed that 85 % of *n*-C_8H_{18} was consumed in 100 hours at 423 K (Figure 5), while a total conversion could be achieved in approximately 50 hours only at 448 K (Figure 2A). Hence there existed a clear disagreement between the EXGAS predictions and the experimental observations of *n*-C_8H_{18} reactivity under reservoir conditions.

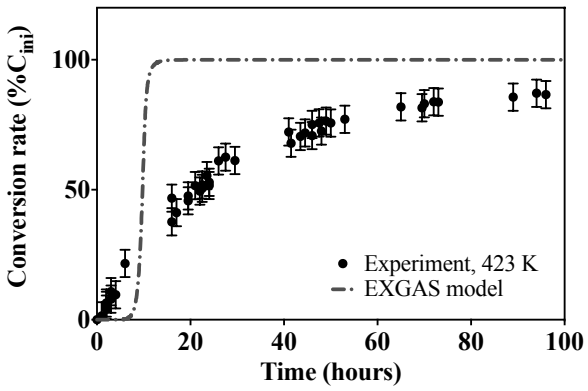


Figure 5: Conversion kinetics of *n*-C_8H_{18} versus time a) *n*-C_8H_{18} experiment (points) b) simulation using EXGAS model (dotted line) at 423 K and 20 MPa with 20 % of O_2.

3.3 Possible causes of disagreement between experiments and EXGAS predictions

The disagreement between any model predictions and experimental observations in general is subjected to various factors such as, temperature, pressure, reactor material and wall reactions, accuracy and efficiency of detection techniques, complexity and completeness of the mechanism used etc. Although, the EXGAS model takes into account results that have been validated under different experimental conditions (pressure < 5 MPa and temperature 500 - 1600 K) which are more suitable for combustion engine research (Battin-Leclerc 2008), it is very important to note that these models have never been validated under petroleum reservoir conditions and low temperature (423 K). In addition, there always have been discrepancies in the kinetic parameters used in different models by different research groups in the existing kinetic model structure as discussed by Cord et al (Cord et al. 2012). Hence, the observed disagreement between the EXGAS prediction and the experimental observations of *n*-C_8H_{18} were as expected and some modifications to the EXGAS model with respect to rate parameters and/or new reaction channels were required to explain the experimental results.

3.4 Modifications to the EXGAS model

3.4.1 Search for missing reaction channels

The mechanism constructed by EXGAS is rather a detailed kinetic model especially for the primary mechanism, until the lumping of the species and isomers takes effect in the secondary model. However, due to the complexity of the O_2 initiated oxidation model, which involves a large number of radical reactions, the computation time could be very long and hence some simplifications are made by EXGAS. Thus, it is possible that some of the significant reactions in the reservoir conditions might not have been considered during the automatic generation of the mechanism in EXGAS. A few of such missing metathesis reactions, especially of the larger alkyl (R', carbon atoms ≥ 5) and alkylperoxy (R'OO$^\bullet$) with *n*-C_8H_{18} and molecules produced from the complex mechanism were manually incorporated for completeness of the model. The rate constants for these R' + *n*-C_8H_{18} reactions were chosen similar to their smaller counter parts (R$^\bullet$ + *n*-C_8H_{18}).

However, it was found that, an important reaction, bimolecular self-reaction of ROO$^\bullet$ radicals, which is a well-known reaction in the atmospheric chemistry domain at lower temperatures, was unaccounted in the EXGAS model.

The EXGAS model considers that, the chemistry of $HO_2^\bullet$ with ROO$^\bullet$ forming ROOH and the second O_2 addition to ROO$^\bullet$ leading to $^\bullet U(OOH)_2$ and subsequent decompositions to $^\bullet OH$ radicals, plays an important role in the oxidation of hydrocarbons under high temperature and low pressure conditions (combustion engine). The bimolecular self-reaction of ROO$^\bullet$ forming alkoxy radical (RO$^\bullet$) and O_2 (R3), experimentally measured and accounted for (Wallington et al. 1992, Fenter et al. 1993), in the atmospheric chemistry domain at lower temperatures and pressures (Monks 2005), could be of less significance under combustion conditions and hence could have

been left out of the model. This reaction is however, extremely important under our experimental conditions and hence was manually incorporated into the modified model. The rate constant $k_{ROO^{\bullet}+ROO^{\bullet}}$ was obtained from the NIST kinetic database for ethylperoxy radical self-reaction at 298 K. The effect of $k_{ROO^{\bullet}+ROO^{\bullet}}$ on the *n*-C_8H_{18} decay profile is shown in Figure 6A.

$ROO^{\bullet} + ROO^{\bullet} \Rightarrow 2\ RO^{\bullet} + O_2$ (R3)

$RO^{\bullet} + O_2 \Rightarrow$ Aldehydes + $HO_2^{\bullet}$ (R4)

The addition of $ROO^{\bullet}$ self-reaction had a significant effect on the overall *n*-C_8H_{18} reactivity mainly because, unlike the EXGAS model, where the production of highly reactive $^{\bullet}OH$ radicals (ROOH decomposition, second O_2 addition on $ROO^{\bullet}$, and subsequent decompositions) was extremely important, the self-reaction of $ROO^{\bullet}$ forms relatively less reactive $RO^{\bullet}$ radicals which apart from some metathesis reactions, are mainly oxidized by O_2 to form stable molecule like aldehydes and $HO_2^{\bullet}$ radicals (R4). As a consequence, the overall reactivity of *n*-C_8H_{18} slows down due to a decrease in the overall radical budget.

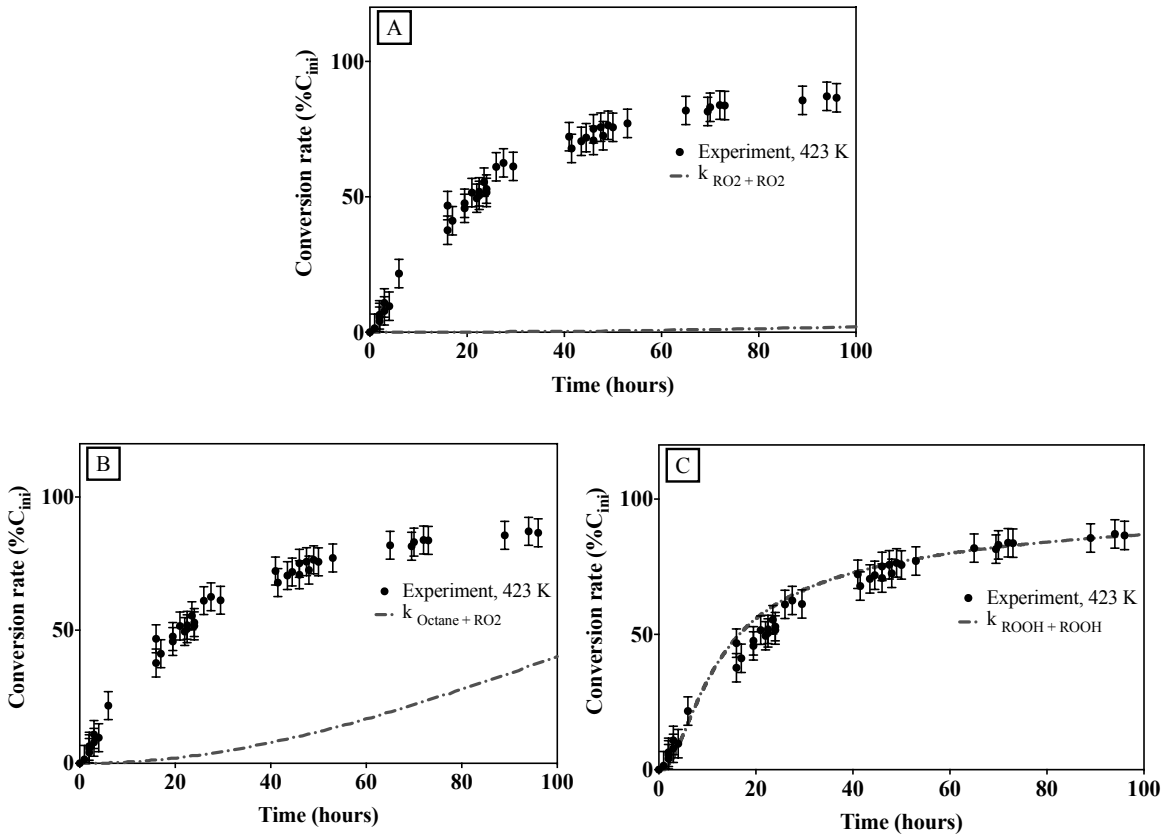


Figure 6: Conversion kinetics of *n*-C_8H_{18} versus time. Points represent experimental data while dotted and solid lines represent simulation. A) Effect of $ROO^{\bullet}$ + $ROO^{\bullet}$ reaction addition to model EXGAS; B) Effect of Octane + $ROO^{\bullet}$ reaction addition to the model in step A); C) Effect of ROOH + ROOH reaction addition to the model in step B) at 423 K.

3.4.2 Increase in ROO• metathesis of n-C_8H_{18}

As an alternative, to compensate for the loss of ROO• radicals by self-reaction, as well as to increase the overall *n*-C_8H_{18} consumption and the overall reactivity, the rate constant $k_{C8H18+ROO^•}$ (R5) had to be increased to 10 times (maximum allowed uncertainty on the estimated rate constant value in combustion research) the EXGAS value. The subsequent increase in *n*-C_8H_{18} reactivity is showed in Figure 6B.

3.4.3 A new bimolecular reaction: self-reaction of alkyl-peroxide (ROOH)

Along with ROO• radicals, another key species in the EXGAS model is ROOH. As explained earlier, these peroxide molecules contain a weak O-OH bond, which easily breaks especially at higher temperatures (> 600 K) to produce •OH radicals. This uni-molecular decomposition reaction is a first order reaction and its significance increases with increase in temperature. However, at lower temperatures such as those in the present study, the ROOH decomposition is relatively a slower process and hence leads to the accumulation of ROOH species. The increase in metathesis reaction $k_{C8H18+ROO^•}$ also leads to an increase in the ROOH concentration (R5).

$ROO^• + n\text{-}C_8H_{18} \Rightarrow ROOH + R^•$ (R5)

Under such circumstances, if the ROOH undergoes a bi-molecular self-reaction (a second order reaction) through a concerted mechanism, possibly leading to the formation of H_2O, RO• and regeneration of ROO• radicals (Figure 7), which in turn will consume more *n*-C_8H_{18} via metathesis in a chain reaction until the *n*-C_8H_{18} concentration diminishes to a negligible value or the radicals undergo termination reactions leading to a decrease in overall reactivity. Such a bimolecular self-reaction of ROOH was introduced in the model. The "A" factor and the activation energy (Ea) of this reaction were estimated by simulating the recorded *n*-C_8H_{18} decay at 423 K in a complex model, in a trial and error method. A good agreement between the model and experiment could be obtained for the reactivity of *n*-C_8H_{18} (Figure 6C) using estimated values of $A = 5 \times 10^9$ $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$ and $Ea = 11 \times 10^3$ $cal.mol^{-1}$ at 423 K. These estimated values could also very well simulate the reactivity of *n*-C_8H_{18} at 398 K and 448 K (Figure 8) without any further modifications to the model, providing a greater confidence on the estimated values of A and Ea and on the possibility of the existence of such a bimolecular channel for ROOH. The quantum computational calculations could be used to establish the potential energy diagram and could better estimate the A factor and activation energy for such a reaction. Analogous to the ROOH self-reaction, the ketohydroperoxide self-reaction was also introduced in the model with initial guess values of "A" and "Ea" similar to those estimated for ROOH self reaction. However, this reaction was found to have negligible influence on the major part of the kinetic decay (< 40 hours) and a slight increase in reactivity at the tail end of the kinetic delay (> 80 hours) was observed. When the rate constant for this reaction was adjusted to a value 1000 times smaller

than k_{2ROOH}, this would lead to a slightly better agreement between the experimental data and the simulation at long reaction times (> 80 hours). However, not much information regarding the possibility of the ketohydroperoxide self-reaction could be extracted due to the low concentration of *n*-C_8H_{18} at such long reaction times leading to low radical concentrations and hence lower reactivity of the system.

It is important to note that the proposed model leads approximately to the same evolution of the *n*-C_8H_{18} conversion than the original EXGAS model in more usual oxidation conditions: 773 K, 0.1 or 1 MPa, isothermal or adiabatic system, large excess of O_2 as in this study or stoichiometric conditions. The channels that were added in this study were missing in the original model without real consequences in usual oxidation conditions.

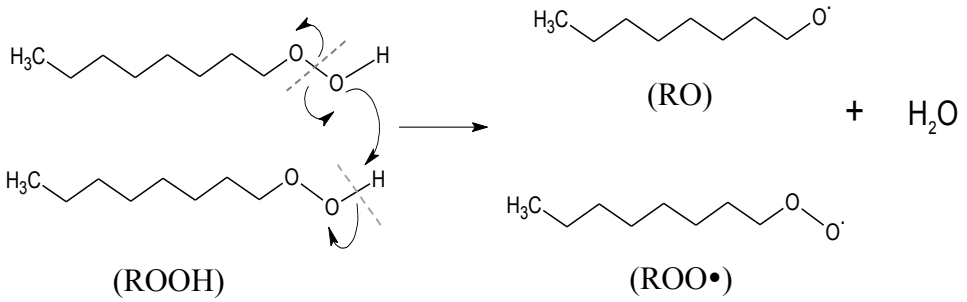


Figure 7: Probable reaction scheme of the ROOH self-reactions.

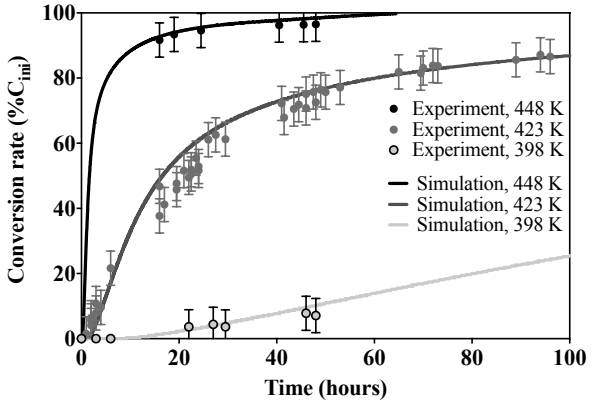


Figure 8: Conversion kinetics of *n*-C_8H_{18} versus time. Points represent experimental data at 393, 423 and 473 K and 20 MPa, with 20 % of O_2 and dotted lines represents the simulation obtained with the newly constructed model under all the above experimental conditions.

3.5 Predicted yields of some small species

The model allows predicting the yields of some small species, which are usually important in oxidation reaction, *i.e.* CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_3H_6 and CH_3CHO (Figure 9). In the studied conditions, the predicted yields of CH_4 and C_3H_6 are negligible, and the yields of CH_3CHO and CO are very low. The predicted yields of CO_2 and C_2H_4 appear much more important. Note also that the predicted consumption of O_2 is very low, which is coherent with the μGC analysis and with the fact that O_2 is present in large excess.

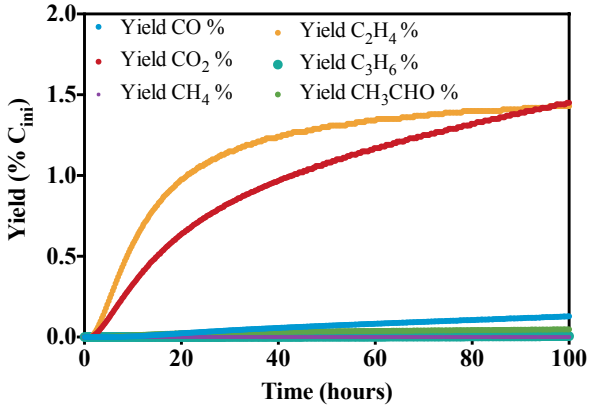


Figure 9: Yields of CO, CO_2, CH_4, C_2H_4, C_3H_6, and CH_3CHO versus time. Points present modeling data at 423 K, 20 MPa, with 20 % O_2.

4. GLOBAL ACTIVATION ENERGY OF *N*-C_8H_{18} OXIDATION

In order to evaluate the global activation energy of *n*-C_8H_{18} consumption, the rate of *n*-C_8H_{18} decay for a fixed and low percentage of *n*-C_8H_{18} conversion (chosen after the delay in kinetic initiation) was calculated as a function of reaction temperature. The consumption rate of *n*-C_8H_{18} is directly calculated by CHEMKIN II. A plot of ln (Rate) versus reciprocal of temperature (1/T) was constructed and the global activation energy Ea = 34 696 cal mol^{-1} was obtained from the slope (Ea/R). In comparison, the global activation energy of hydrocarbons pyrolysis in high pressure – low temperature conditions, or in fields conditions, is 68000 $cal.mol^{-1}$ (Behar et al. 1997, Burklé-Vitzthum et al. 2011).

5. EFFECT OF O_2 INITIAL CONCENTRATION ON *N*-C_8H_{18} CONSUMPTION

The formation and the lifetime of R• radicals are determined by its reactivity towards O_2. Consequently, an increase in O_2 concentration increases the formation rate of alkylperoxy radicals (ROO•), which then enter a complex chemistry and participate in consumption of *n*-C_8H_{18} as explained in earlier sections. At low O_2 concentrations, the lifetime of R• radicals is relatively longer and under these conditions, the R• radicals could undergo metathesis reaction with *n*-C_8H_{18} leading to a slight increase in *n*-C_8H_{18} reactivity as can be seen in Figure 10 with 3% O_2. The experiments conducted with 3% O_2 lead to about the same *n*-C_8H_{18} decay profile than with 20 % O_2. However, considering the scatter of experimental data points and the accounting for all experimental errors, it can be considered that a slight increase in reactivity would not be evident through such experiments.

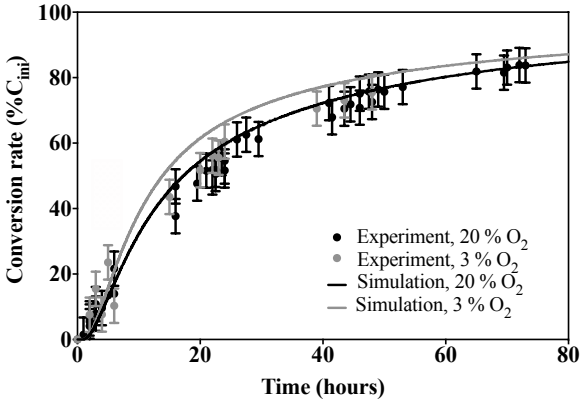


Figure 10: Effect of O2 on conversion kinetics of *n*-C_8H_{18} versus time. Points represent experimental data solid lines represent model simulation at 423 K, 20 MPa, for 20% and 3% O_2.

6. IMPLICATIONS OF THE FINDINGS OF THIS STUDY TO GEOLOGICAL RESERVOIR SYSTEM

The conditions of both experiment and modeling (temperature and pressure) were representative of natural petroleum reservoirs. Moreover, the oxygen percentage chosen was in agreement with a case of CCS with oxy-combustion capture (3-10 % of oxygen) or EOR with air injection (20 % of oxygen).

The kinetic model developed and validated with experimental data, was able to predict the *n*-C_8H_{18} reactivity under isothermal conditions in the supercritical phase system. Nevertheless, this modified model could not be used directly to predict the evolution of the reactivity of *n*-C_8H_{18} under reservoir conditions, because hydrocarbon reservoirs are (i) expected to exhibit an intermediate behavior between an isothermal and adiabatic system, (ii) a multi-phasic system, (iii) and they consisted of more parameters such as nature of the reservoir rocks (minerals, porosity, permeability…), water saturation, hydrocarbon complex composition etc.

Still, the results of this study provide some important information about oxidation kinetics and the potential reactivity of hydrocarbons in presence of oxygen during CO_2/O_2 injection in reservoir. On the other hand, the estimation of oxygen consumption is very important in case of EOR process (CO_2 injection with impurities, or air injection). Indeed, the oil production in a well is stopped if the oxygen proportion in the produced gases is superior to a few %. The modeling could estimate the oxygen concentration evolution, and so permits a safe oil production.

This preliminary work allowed understanding the basic oxidation kinetics of individual hydrocarbon, which just takes account of the *n*-alkane reactivity. It is now important to study the products of the hydrocarbon oxidation, from the intermediate oxygenated compounds to the final products of oxidation that are CO_2 and water. In fact, it is important to study the intermediate oxygenated compounds to (i) better understand the oxidation mechanism and (ii) to estimate the oil composition, which is modified after its oxidation.

These future results will be interesting (i) for storage studies to predict the risk of instability during the injection of CO_2/O_2, and (ii) for EOR process to evaluate the modifications to the oil composition after oxidation, its alteration and EOR potential.

On another hand, it will be necessary to take into account the influence of the various other parameters of the reservoirs by addition in our system of more representative oil, water and minerals in order to predict (i) the kinetics of the hydrocarbon oxidation and (ii) the potential risk of instability.

7. CONCLUSION

This is the first experimental study of oxidation kinetics of *n*-C_8H_{18} under reservoir conditions, i.e, low temperature and high pressure. A detailed kinetic model has been constructed and used to simulate the oxidation kinetics of *n*-C_8H_{18}, with the improvement of the primary mechanism of the EXGAS model. Some rate parameters have been slightly adjusted, missing radical reactions have been incorporated and a new alkyl peroxide self-reaction that allows better agreement between the EXGAS model and the experimental observations has been proposed. The modified model was validated by comparison between the experimental observations at three different reaction temperatures and two different O_2 concentrations, and the simulation results. The good agreement between our experiments and our improved numerical model is promising for the development of a tool for the prediction of stability of hydrocarbon reservoirs in CCS or EOR context.

In future works it will be necessary to focus on (i) the investigation of various oxygenated compounds produced during the oxidation of *n*-C_8H_{18} and the influence of temperature and O_2 concentration on product distribution, (ii) the investigation of the effect of heat transfer and boundary conditions on oxidation kinetics of hydrocarbons.

ACKNOWLEDGEMENT

We would like to thank Chaire industrielle « CAPTAGE, TRANSPORT ET STOCKAGE DU CO_2 » of Mines Paris Tech and TOTAL for financial support. The authors wish to thank Dr. Pierre-Alexandre Glaude and Pr. René Fournet from the LRGP, for their fruitful discussions.

REFERENCES

Battin-Leclerc, F. (2008). Combustion chemistry. Progress in Energy and Combustion Science **34**(440-498).

Battin-Leclerc, F. (2008). Detailed chemical kinetic models for the low-temperature combustion of hydrocarbons with application to gasoline and diesel fuel surrogates. Progress in Energy and Combustion Science **34**(4): 440-498.

Battin-Leclerc, F., Biet, J., Bounaceur, R., Côme, G. M., Fournet, R., Glaude, P.-A., Grandmougin, X., Herbinet, O., Scacchi, G. and Warth, V. (2010). EXGAS-ALKANES-ESTERS : A software for the automatic generation of mechanisms for te oxidation of alkanes and esters. LRGP, UPR CNRS 3349.

Baulch, D. L., Bowman, C. T., Cobos, C. J., Cox, R. A., Just, T., Kerr, J. A., Pilling, M. J., Stocker, D., Troe, J., Tsang, W., Walker, R. W. and Warnatz, J. (2005). Evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement II. J. Phys. Chem. Ref. Data **34**: 757.

Baulch, D. L., Cobos, C. J., Cox, R. A., Franck, P., Hayman, G. D., Just, T., Kerr, J. A., Murrells, T. P., Pilling, M. J. and Troe, J. (1994). Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling: Supplement I. Combust. Flame **98**: 59.

Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F. and Espitalie, J. (1997). Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. Organic Geochemistry **26**(5–6): 321-339.

Belgodere, C., Sterpenich, J., Pironon, J., Jobard, E., Randi, A. and Birat, J.-P. (2013). CO_2 storage from Blast Furnace in the triassic sandstones of Lorraine, (eastern Paris Basin, France): an experimental study. Energy Procedia **37**(0): 5315-5322.

Benson, S. W. (1976). Thermochemical kinetics.

Biet, J., Hakka, M. H., Warth, V., Glaude, P.-A. and Battin-Leclerc, F. (2008). Experimental and modeling study of the low-temperature oxidation of large alkanes. Energy & Fuels **22**(4): 2258-2269.

Bloch-Michel, V. (1995). KINGAS: Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse. , PhD.

Burklé-Vitzthum, V., Bounaceur, R., Marquaire, P. M., Montel, F. and Fusetti, L. (2011). Thermal evolution of n- and iso-alkanes in oils. Part 1: Pyrolysis model for a mixture of 78 alkanes (C_1–C_{32}) including 13,206 free radical reactions. Organic Geochemistry **42**(5): 439-450.

Cord, M., Sirjean, B., Fournet, R., Tomlin, A., Ruiz-Lopez, M. and Battin-Leclerc, F. (2012). Improvement of the modeling of the low-temperature oxidation of *n*-butane: study of the primary reactions. The Journal of Physical Chemistry A **116**(24): 6142-6158.

Corvisier, J., Bonvalot, A.-F., Lagneau, V., Chiquet, P., Renard, S., Sterpenich, J. and Pironon, J. (2013). Impact of co-injected gases on CO_2 storage sites: Geochemical modeling of experimental results. Energy Procedia **37**(0): 3699-3710.

Cox, R. A. and Cole, J. A. (1985). Chemical aspects of auto-ignition of hydrocarbon–air mixtures. Combustion Flame **60**: 109–123.

Dahm, K. D., Virk, P. S., Bounaceur, R., Battin-Leclerc, F., Marquaire, P. M., Fournet, R., Daniau, E. and Bouchez, M. (2004). Experimental and modelling investigation of the thermal decomposition of *n*-dodecane. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis **71**(2): 865-881.

Dechelette, B., Christensein, J. R., Heugas, O., Quenault, G. and Bothua, J. (2006). Air injection-improved determination of the reaction scheme with ramped temperature experiment and numerical simulation. Calgary, CANADA, Society of Petroleum Engineers.

Fenter, F. F., Catoire, V., Lesclaux, R. and Lightfoot, P. D. (1993). The ethylperoxy radical: its ultraviolet spectrum, self-reaction, and reaction with hydroperoxy, each studied as a function of temperature. The Journal of Physical Chemistry **97**(14): 3530-3538.

Fish, A. (1968). Oxidation of organic compounds. Adv Chem Ser **2**: 76:69.

Gozalpour, F., Ren, S. R. and Tohidi, B. (2005). CO_2 EOR and storage in oil reservoir. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP **60**(3): 537-546.

Jacquard, P. (1991). Improved oil recovery in the global energy perspective. 6th European Sympsium On IOR.

Kaldi, J. G., Gibson-Poole, C. M. and Payenberg, T. H. D. (2009). Geological input to selection and evaluatin of CO_2 geosequestration sites. Carbon Dioxide sequestration in geological media - State of the science : AAPG Studies in Geology **59**: p. 5 - 16.

Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A. (1995). Chemkin II : A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Sandia Report.

Knox, J. H., Ashmore, P. G., Sugden, T. M. and Dainton, F. S. (1967). Photochemistry and reaction kinetics.

Li, H., Yan, J. and Anheden, M. (2009). Impurity impacts on the purification process in oxy-fuel combustion based CO_2 capture and storage system. Applied Energy **86**(2): 202-213.

Lutz, A. E., Kee, R. J. and Miller, J. A. (1995). SENKIN : A fortran program for predicting homogenous gas-phase chemical kinetics with sensitivity analysis Sandia Report.

Metz, B., Davidson, O., de Connick, H. C., Loos, M. and Meyer, L. A. (2005). IPCC special report on carbon dioxide capture and storage, prepared by Working Group III of the IPCC. New York, Cambridge University Press: 442.

Mikunda, T. (2012). CO_2 storage: Do impurities matter? Carbon Capture Journal.

Monks, P. S. (2005). Gas-phase radical chemistry in the troposphere. Chemical Society Reviews **34**(5): 376-395.

Muller, C., Michel, V., Scacchi, G. and Come, G. M. (1995). THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique **92**(5): 1154-1178.

Pollard, R. T., Bamford, C. H. and Tipper, C. F. H. (1977). Comprehensive chemical kinetics: gas-phase combustion.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P., Lescanne, M. and Randi, A. (2011). Geochemical study of the reactivity of a carbonate rock in a geological storage of CO_2 : Implications of co-injected gases. Energy Procedia **4**(0): 5364-5369.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P. and Randi, A. (2014). Geochemical effects of an oxycombustion stream containing SO_2 and O_2 on carbonate rocks in the context of CO_2 storage. Chemical Geology **382**(0): 140-152.

Soave, G. (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. Chemical Engineering Science **27**(6): 1197-1203.

Sterpenich, J., Dubessy, J., Pironon, J., Renard, S., Caumon, M.-C., Randi, A., Jaubert, J.-N., Favre, E., Roizard, D., Parmentier, M., Azaroual, M., Lachet, V., Creton, B., Parra, T., Ahmar, E. E., Coquelet, C., Lagneau, V., Corvisier, J. and Chiquet, P. (2013). Role of impurities on CO_2 injection: Experimental and numerical simulations of thermodynamic properties of water-salt-gas mixtures (CO_2 + co-injected gases) under geological storage conditions. Energy Procedia **37**(0): 3638-3645.

Troe, J. (2011). The thermal dissociation/recombination reaction of hydrogen peroxide H_2O_2(+M) <=> 2 OH(+M): Analysis and representation of the temperature and pressure dependence over wide ranges. Combustion Flame **158**: 594.

Tsang, W. and Hampson, R. F. (1986). Chemical kinetic data base of combsution chemistry: Part I. Methene and related compounds. J. Phys. Chem. Ref. Data **15**: n°3.

Wagnon, S. W. and Wooldridge, M. S. (2014). Effects of buffer gas composition on autoignition. Combustion and Flame **161**(4): 898-907.

Walker, R. W., Morley, C. and Pilling, M. J. (1997). Comprehensive chemical kinetics: low-temperature combustion and auto-ignition.

Wallington, T. J., Dagaut, P. and Kurylo, M. J. (1992). UV absorption cross sections and reaction kinetics and mechanisms for peroxy radicals in the gas phase. Chemical Reviews **92**(4): 667-710.

Wang, J., Ryan, D., Anthony, E. J., Wigston, A., Basava-Reddi, L. and Wildgust, N. (2012). The effect of impurities in oxyfuel flue gas on CO_2 storage capacity. International Journal of Greenhouse Gas Control **11**(0): 158-162.

Wang, J., Ryan, D., Anthony, E. J., Wildgust, N. and Aiken, T. (2011). Effects of impurities on CO_2 transport, injection and storage. Energy Procedia **4**(0): 3071-3078.

Warnatz, J. (1983). Hydrocarbon oxidation at high temperatures. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **87**(11): 1008-1022.

3. DETERMINATION DES CHEMINS REACTIONNELS DU MECANISME SECONDAIRE D'OXYDATION DU *n*-OCTANE A BT – HP

L'étude de la distribution des composés oxygénés durant l'oxydation du *n*-octane en conditions de réservoirs pétroliers (Expériences n°4 à 13 – Chapitre 2 § 4.2), a permis de mettre en évidence l'influence (i) de la température initiale, (ii) de la concentration initiale en oxygène. Deux chemins réactionnels principaux ont pu être établis, (i) avec préservation de la chaîne aliphatique du *n*-alcane initial, qui permet la génération de composés oxygénés de même nombre de carbone que le réactif de départ, et (ii) avec rupture de la chaîne aliphatique du *n*-alcane initial, qui permet la génération de composés oxygénés de nombres de carbone inférieurs à celui du réactif de départ. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication intitulée « ***Oxidation of n-alkane (n-C_8H_{18}) under reservoir conditions, in response to gas mixture injection (CO_2/O_2): understanding of oxygenated compounds distribution*** », qui sera soumise au journal Energy & Fuels très prochainement.

OXIDATION OF *N*-ALKANE (n-C_8H_{18}) UNDER RESERVOIR CONDITIONS, IN RESPONSE TO GAS MIXTURE INJECTION (CO_2/O_2): UNDERSTANDING OF OXYGENATED COMPOUNDS DISTRIBUTION

C. PACINI-PETITJEAN [a], P. MORAJKAR [c], V. BURKLE-VITZTHUM [c], A. RANDI [a], C. LORGEOUX[a], J. PIRONON [a] and P. FAURE [b]

[a] Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources lab, BP 70239, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

[b] Université de Lorraine, CNRS, LIEC, Vandœuvre-lès-Nancy, F-54506, France

[c], Université de Lorraine, CNRS, LRGP, Nancy, F-54001, France

RESUME

La géo-séquestration du CO_2 (CTSC) et la récupération assistée de pétrole (Enhanced Oil Recovery – EOR) par injection de CO_2 dans des réservoirs d'hydrocarbures déplétés pourraient permettre de limiter l'accumulation de CO_2 atmosphérique. Dans le cas du captage de CO_2 par oxy-combustion, le gaz annexe principal associé au CO_2 est l'oxygène. L'oxygène présent dans les gaz de combustion injectés, peut induire l'oxydation des hydrocarbures contenus dans le réservoir. L'effet de l'oxygène doit donc être étudié en termes de bénéfice et/ou de risque pour le CTSC et l'EOR.

Pour comprendre le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures, il est essentiel d'analyser la distribution des composés oxygénés formés. Des expériences sont réalisées sur un composé modèle (*n*-octane) dans un réacteur fermé, à différentes températures et avec différentes concentrations en oxygène.

La distribution des produits de réaction permet de décrire 2 chemins réactionnels d'oxydation des *n*-alcanes, avec (i) la préservation de la chaîne aliphatique du *n*-alcane initial, entraînant la formation de composés oxygénés de même nombre de carbone que le réactif de départ, et (ii) la rupture de la chaîne aliphatique du *n*-alcane initial, entraînant la formation de composés oxygénés plus petits que le réactif de départ.

Ces nouvelles réactions peuvent ainsi être ajoutées dans le mécanisme modifié EXGAS, développé dans une étude précédente (§ 2), et ont permis d'adapter le modèle aux conditions de réservoirs pétroliers.

ABSTRACT

CO_2 geo-sequestration (CCS) and enhanced oil recovery (EOR) by CO_2 injection in hydrocarbon-depleted reservoirs could limit the CO_2 atmospheric accumulation. In the case of oxy-combustion CO_2 capture, the main annex gas associated with CO_2 is O_2. The O_2 occurring in the flue gas for injection can induce the oxidation of hydrocarbons, contained in the reservoirs. Effect of O_2 must be studied in terms of benefit and/or risk for CCS or EOR.

To investigate the mechanism of hydrocarbons oxidation, it is essential to analysis the oxygenated compound distributions. Experiments have been performed with a model compound (*n*-octane) in closed reactor at different temperature and with different oxygen concentrations.

The product distribution described two pathways of *n*-alkane oxidation, with (i) the preservation of the aliphatic chain length of the initial *n*-alkane, which generated oxygenated products with the same number of carbon, and (ii) the breakdown processes of the initial *n*-alkane, which generated oxygenated products with shorter aliphatic chains than the initial product. The new understanding of the mechanism of *n*-alkane oxidation could be incorporated into the EXGAS modified mechanism, of the previous study, especially for the reservoir conditions.

KEYWORDS

CCS, EOR, hydrocarbons, quantitative analysis, oxygenated compound distribution, experimentation

1. INTRODUCTION

The combustion of fossil fuels is the largest source of emissions of carbon dioxide (CO_2), which is the primary greenhouse gas emitted in the atmosphere (Metz et al. 2005). Several options are considered to prevent the release of large quantities of CO_2 into the atmosphere, and hence mitigating the contribution of industrial source emission to global warming via (i) Enhanced Oil Recovery (EOR), and (ii) Carbon Capture and Storage (CCS).

EOR processes are applied in depleted oil fields and can produce additional oil. The main objective of these operations is to increase the oil production, by decreasing the oil viscosity (Jacquard 1991). One of such techniques is EOR promoted by CO_2 injection. The CO_2 EOR process has 2 objectives, improve oil recovery and leads to the geosequestration of more than a half of the injected CO_2 into the petroleum reservoir (approximately 60 % of CO_2 injected) (Gozalpour et al. 2005).

The CCS process consists of (i) capturing waste CO_2 from large point sources such as fossil fuel power plant, (ii) transporting it to a geological storage site and (iii) long-term isolation from the atmosphere in deep geological formation (Kaldi et al. 2009). Several geo-sequestration options are conceivable for CCS like unmineable coal seams, deep saline formations, or depleted oil and gas fields. Among these storage options, oil and gas fields have several advantages. These natural fields have proved their potential containment by retention of hydrocarbons during millions years. Moreover, these sites being already exploited, they present the advantage of being amply studied in context of storage capacity, structural and stratigraphic patterns etc. (Kaldi et al. 2009).

In both cases, EOR and CCS, the first step of CO_2 injection involves CO_2 capture. Among the different CO_2 capture mode, oxy-combustion (combustion with elevated oxygen concentration = 90-95 %) seems to be a promising process (high energetic efficiency and low annex gases production). Even if oxy-combustion limit nitrogenous gas (NO_x and N_2O) content compared to air combustion, flue gas contain however a relatively high level of other impurities, like water, Ar (0-5 %), N_2 (0-15 %), O_2 (0-7 %), SO_2 (0-1.5 %) (Mikunda 2012). But a complete separation of CO_2 is not planned because of (i) the high cost of purification stages, (ii) the increase in the energy penalty and (iii) to avoid reduction in the amount of CO_2 produced (Mikunda 2012). Therefore it is envisioned to compress the flue gas with a minimal conditioning (no purification) and inject it directly into a suitable geologic formation.

Impurities could greatly affect the thermodynamic properties of the gas stream, and in turn would affect the different steps of CO_2 injection process (Mikunda 2012). Moreover, the oxygen can induce oxidation of the residual hydrocarbons in the reservoir, and modify the composition of oil with the production of several oxygenated compounds (Niu et al. 2011). It is important to study the oil modified by oxidation (i) for geo-sequestration, to estimate the chemical stability of the storage system, (ii) for EOR process, to assess the chemical and physical modification of oil (viscosity, acidity…), in order to estimate the potential of oil recovery and the oil quality.

However, hydrocarbon oxidation studies generally do not mimic reservoir conditions and/or do not identify and quantify products from the hydrocarbon oxidation.

As an example, Dechelette et al. (2006) performed oxidation of oil by gradually increasing the reaction temperature. A global oxidation reaction was proposed, based on the molecular analysis of final oxidation products such as CO, CO_2, residual coke and water. However, no identification of the intermediate and stable oxygenated compounds were performed (Dechelette et al. 2006).

More recently, Khansari et al. (2014) investigated the oxidation of a heavy oil (Lloydminster, Canada) via a TGA (Thermo-Gravimetric Analysis) study from 323 to 623 K. However, this study does not mimic realistic reservoir conditions (atmospheric pressure). Moreover, elementary analyses (C, H and O) were performed to determine major oxygenated products, by basic comparison with functional group ratios. Even if a reaction scheme was proposed, no by-product detection and identification were performed (Khansari et al. 2014, Khansari et al. 2014). These indirect estimation methods (comparison of the functional group ratios) are based on an old analysis method of coal established by D.W. Krevelen in 1961 (Krevelen 1961), but they are no sufficient to determine precisely the product nature and distribution.

To facilitate by-product characterization inherited from oxidation, some works use model compounds (pure or in mixture). As an example, Faure et al. (2003) investigated the oxidation at low temperature and atmospheric pressure of a mixture of pure aliphatic compounds. Molecular analysis were performed to identify oxygenated compounds and they proposed a reaction scheme based on free radical chemistry (Faure et al. 2003).

However, to understand the oil transformation during oxidation in response to CO_2/O_2 injection, it is important to work in reservoir conditions (low temperature and high pressure, LT – HP). Furthermore, since the oil consists of a complex mixture of numerous organic compounds, it is difficult to identify the oxidation reaction pathways and so to describe a detailed scheme of hydrocarbon oxidation. Therefore, in this work we have chosen to study the oxidation of a representative single hydrocarbon (*n*-octane), to enable the determination and understanding of the product distribution. Moreover, we have chosen experimental conditions similar to reservoir conditions, LT – HP (398 to 448 K and 200 bar).

Oxidation mechanisms of hydrocarbons and especially alkanes are well described in homogeneous phase via free-radical chemistry, but concern mainly high temperature – low pressure conditions, for engine optimization. During the hydrocarbon oxidation, peroxy radicals and various intermediate oxygenated compounds are formed, until transformation into the final products, i.e. water and CO_2. Knox et al. (1967), followed by Fish (1968), carried out the first low temperature oxidation of alkanes (Knox et al. 1967, Fish 1968). The detailed kinetic models have undergone major improvement, especially with the work of Battin-Leclerc et al., and the development of the EXGAS modeling software (Battin-Leclerc 2008, Battin-Leclerc et al. 2010). The oxidation chemistry of hydrocarbons in the reservoir conditions was expected to be in accordance with the low temperature kinetic model (600-900 K). However the model needed to

be upgraded in order to take into account the high pressure (1 MPa to 100 MPa) and the particularly low temperature (< 500 K) of a petroleum reservoir. In a previous study, these reservoir conditions were considered, i.e. some new reactions were added to the literature kinetic model and some kinetic parameters were optimized, in the primary mechanism of EXGAS (Pacini-Petitjean et al. 2014). This new kinetic model perfectly enables the simulation of the *n*-alkane conversion. This new study is the continuation of this first work and aims to better understand the product distribution. Experiments have been performed in a closed reactor at 3 different temperatures and with 2 different concentrations of O_2, in order to highlight the influence of temperature and O_2 concentration on the product distribution and abundance. The main reaction pathways of the oxygenated products have also been determined by means of the kinetic model.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Reactants

Oxidation experiments were carried out with a model compound, i.e. *n*-C_8H_{18} used as received (Sigma, purity 99+ %), because *n*-alkanes are (i) representative of crude oil constituents, and (ii) are simple and linear compounds. To simulate the gas injection, artificial air (Table 1), and a mixture of oxygen (3 %) (Table 2) and nitrogen (97 %) (Table 3) were injected into the reactor.
The gas solvent was tested in a previous study (Pacini-Petitjean et al. 2014); we showed that neither nitrogen nor carbon dioxide have any influence on the oxidation kinetics and reactivity. Therefore, artificial air was selected rather than a mixture of CO_2 + O_2, to be able to quantify CO_2 production during the oxidation.

Table 1: Composition of artificial air gas bottle, Air Product.

Compounds	Proportions	Incertitudes
N_2	79.1 %	+/- 1 %
O_2	20.9 %	+ /- 1 %
H_2O	< 3 ppm	---
CO + CO_2	< 1 ppm	---
light hydrocarbons (as CH_4)	< 0.2 ppm	---

Table 2: Composition of minor elements of oxygen gas cylinder, Air Liquide, Alphagas 2 Oxygen.

Compounds	Proportions
CO_2	< 100 ppm
CO	< 100 ppm
Total C_nH_{2n+2}	< 100 ppm
N_2	< 500 ppm
H_2	< 100 ppm
NO_x	15 ppb

Table 3: Composition of minor elements of nitrogen gas cylinder, Air Product.

Compounds	Proportions
H_2O	< 2 ppm
O_2	< 3 ppm
light hydrocarbons (as CH_4)	< 0.5 ppm

2.2 Experimental device

2.2.1 Experimentation

To be close to the reservoir conditions, oxidation experiments were carried out in a high-pressure/low-temperature reactor, already described (Pacini-Petitjean et al., 2014). To sum up, the system was isochoric (volume: 500 ml) and isothermal. An electromagnetic propeller stirrer enabled the homogenization of the reactor content during the experiment. The reactor was placed in an oven. The pressure vessel was built in titanium and the other components (stirrer, valves, tubes…) were in hastelloy to avoid corrosion problems.

The temperature and the pressure of the vessel were recorded every 10 seconds. The entire experimental system was maintained at the same temperature to avoid cold spots, and so compound condensation.

The reactor was connected to a Rolsi valve (Rapid On-Line Sampler Injector), which realized an on-line micro sampling of the gas phase in the system. The valve was connected to a transfer line, which was heated to the reactor temperature, under 0.05 MPa of argon. It enabled performing a continuous gas monitoring of the system during the experiment.

2.2.2 Product analysis

The transfer line was connected to a gas micro-chromatograph SRA R-3000 (μGC), already described (Pacini-Petitjean et al., 2014).

The μGC was coupled with three modules. Each module contained a Thermal Conductivity Detector (TCD).

The µGC enabled the analysis of the following compounds:

- 1st module: He, N_2, O_2, CO, CH_4
- 2nd module: CO_2 (3.71 % of analytical measurement dispersion)
- 3rd module: H_2O (2.28 % of analytical measurement dispersion), *n*-C_8H_{18} (10.49 % of analytical measurement dispersion)

For each analysis time, ten samples with the Rolsi valve were collected and analyzed to check the reproducibility of the results.

At the end of the experiment, the products were analyzed by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS). The GC used was an Agilent Technologies 6890 containing a split-splitless injector and equipped with a capillary polar column in silica glass (VF-WAXms) specific to oxygenated compounds analysis (60 m, 0.25 mm i.d., 25 µm e.f.). The GC was coupled to a MS Agilent Technologies 5973 inert detector working in fullscan mode. The temperature program was as following: from 313 K to 513 K at 3 K/min. Helium was used as the carrier gas at 1.4 $mL.min^{-1}$ constant flows. 1µL of the solution was directly injected into the gas chromatograph in split mode.

A solution of standard compounds (alkanols, alkanals, alkanones, alkanoic acids and lactones) was used as reference to calibrate the GC-MS. 2-undecanone was added in the product solution as internal standard.

2.3 Protocol (Pacini-Petitjean et al., 2014)

Experiments were carried out with *n*-C_8H_{18} at three different temperatures at 20 MPa, and in the presence of artificial air (20 % O_2 and 80 % N_2) or in the presence of 3 % O_2 and 97 % N_2 (Table 4). Experiments were performed in order to investigate (i) the effect of the initial temperature and (ii) the effect of O_2 on the oxidation kinetics.

The reactant (*n*-C_8H_{18}) and the gas mixture (O_2 + N_2) were placed in the reactor at ambient temperature and atmospheric pressure, with 0.2 MPa of helium (internal standard for the µGC). After heating at the set temperature, the pressure attained 20 MPa.

The temperature was measured using a calibrated thermocouple, and the pressure using a pressure sensor during all the experiment. At the end of the experiment (6 to 96 hours), the heating was stopped, and the reactor was cooled to 258 K by an immersion cooler. When the reactor attained this temperature, the pressure was reduced slowly to the atmospheric pressure, in order to minimize the loss of the volatile compounds before opening the reactor. The sample was recovered and injected in GC-MS, in split mode injection.

Table 4: Mole fraction of reactants, temperature and pressure applied for closed experiments.

***n*-octane (mole fraction)**	**O_2 (mole fraction)**	**N_2 (mole fraction)**	**Temperature (K)**	**Pressure at ambient temperature (MPa)**	**Pressure (MPa)**	**Time (hours)**
0.29	19.94	79.77	398	14.2	20	48
0.31	19.94	79.75	423	13.2	20	6, 24, 48, 72, 96
0.31	2.99	96.70	423	13.2	20	6, 24, 48, 72, 96
0.33	19.93	79.74	448	12.2	20	48

3. RESULTS

During all experiments, temperature and pressure remained constant.

- ***398 K, 20 MPa, n-octane + artificial air, 48 hours (Figure 1):***

Very low production of CO_2 was observed while there was no H_2O production. The yield of CO_2 was 0.5 % of initial carbon (C_{ini}).

The GC-MS analysis of final solution showed a very low content of oxygenated compounds. The chromatogram was dominated by alkanoic acids from C_2 to C_8 (yield 0.03 % C_{ini}), alkanones from C_4 to C_8 (yield 0.013 % C_{ini}), alkanals from C_4 to C_8 (yield 0.005 % C_{ini}), alkanol only C_8 (yield 0,003 % C_{ini}), and γ-lactones from C_5 to C_8 (yield 0,001 % C_{ini}). The short length chains were dominant (C_4 and C_5).

- ***448 K, 20 MPa, n-octane + artificial air, 48 hours (Figure 1):***

The yield of H_2O and CO_2 increased with temperature, to attain respectively, 30 % of initial hydrogen (H_{ini}) and 18 % C_{ini} at 448 K. The chromatogram revealed some oxygenated compounds: 11 % C_{ini} of alkanoic acids (C_2 to C_8), 3 % C_{ini} of alkanones (from C_4 to C_8), 0.3 % C_{ini} of γ-lactones (C_4 to C_8), 0,008 % C_{ini} of alkanols (only C_8). The shorter aliphatic chain compounds were predominant, and alkanoic acids were the major compound family.

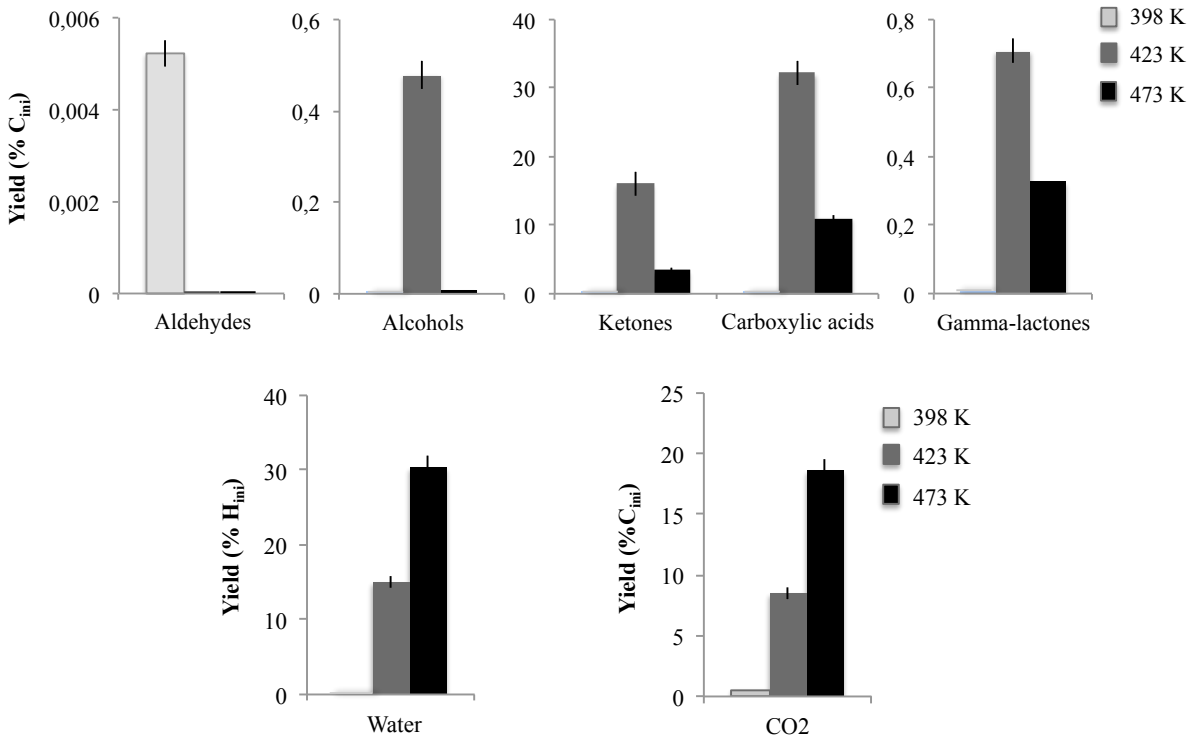


Figure 1: Yields normalized to the initial concentration of carbon for aldehydes, alcohols, ketones, carboxylic acids, lactones and CO_2; yields normalized to the initial concentration of hydrogen for water, at 398, 423 and 473 K, after 48 hours with 20 % initial O_2.

- 423 K, 20 MPa, *n*-octane + 3% O_2 + 97% N_2, and 423 K, 20 MPa, *n*-octane + artificial air, 6-96 hours (Figures 2 and 3)

The yield of H_2O and CO_2 increased with time, to attain respectively, 13.5 % H_{ini} and 10 % C_{ini} for the 3% O_2 experiment, and respectively, 15 % H_{ini} and 8.5 % C_{ini} for the 20% O_2 experiment, after 48 hours. After 96 hours, the H_2O and CO_2 yields were respectively 23 % H_{ini} and 14 % C_{ini} (Figure 2).

The oxygenated compounds were analyzed after 6 hours and every 24 hours until 96 hours (Figure 3). Alkanals were observed only at 6 hours, with a yield of 0.008 % C_{ini} (3 % O_2 experiment) and 0.5 % C_{ini} (20 % O_2 experiment). At 6 hours, alkanols yield was close to alkanals one. Alkanols were mostly observed at 24 hours with a yield of 12 % C_{ini} (3 % O_2 experiment), and 26 % C_{ini} (20 % O_2 experiment). Only alkanols with the same number of carbon than the initial *n*-alkane were detected, but all the isomers positions were observed.

Alkanones and alkanoic acids were predominant and their abundance increased with time until 24 or 48 hours, and then decreased. The maximum of alkanones amount was observed at 24 hours with a yield of 5 % C_{ini} (3 % O_2 experiment), and 6 % C_{ini} (20 % O_2 experiment); after 96 hours the alkanone yields were 4 % C_{ini} for the 20 % O_2 experiment.

Alkanoic acids increased with time until 24 hours, with a maximum yield of 16 % C_{ini} (3 % O_2 experiment) and until 48 hours, with a maximum yield of 32 % C_{ini} (20 % O_2 experiment). Then, the alkanoic acids yield decreased to 15 % C_{ini} (20 % O_2 experiment) after 96 hours.

γ-lactones increased with time until 24 hours, with a maximum at 1% C_{ini} (3 % O_2 experiment) and 2 % C_{ini} (20 % O_2 experiment), and decreased to 0.6% C_{ini} (20 % O_2 experiment) after 96 hours.

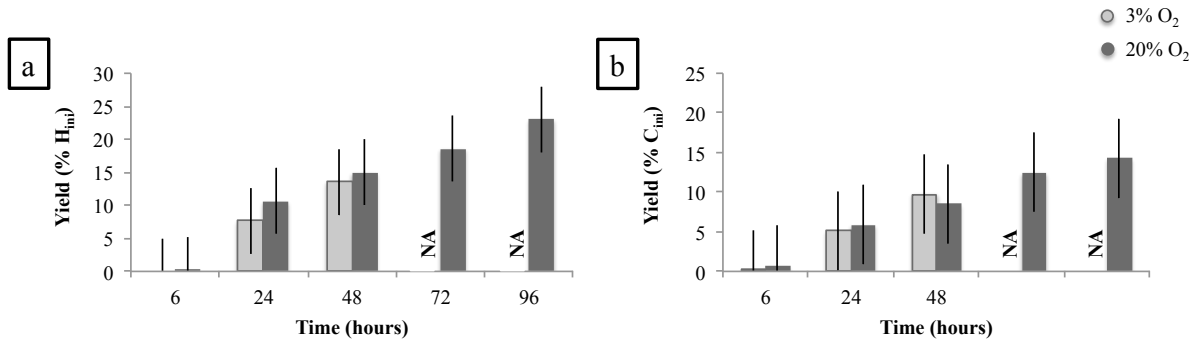


Figure 2: a) Yields of water normalized to the initial concentration hydrogen for 3% O_2 and 20% O_2 experiments, at 423 K; b) Yields of CO_2 normalized to the initial concentration carbon for 3% O_2 and 20% O_2 experiments, as a function of time at 423 K.

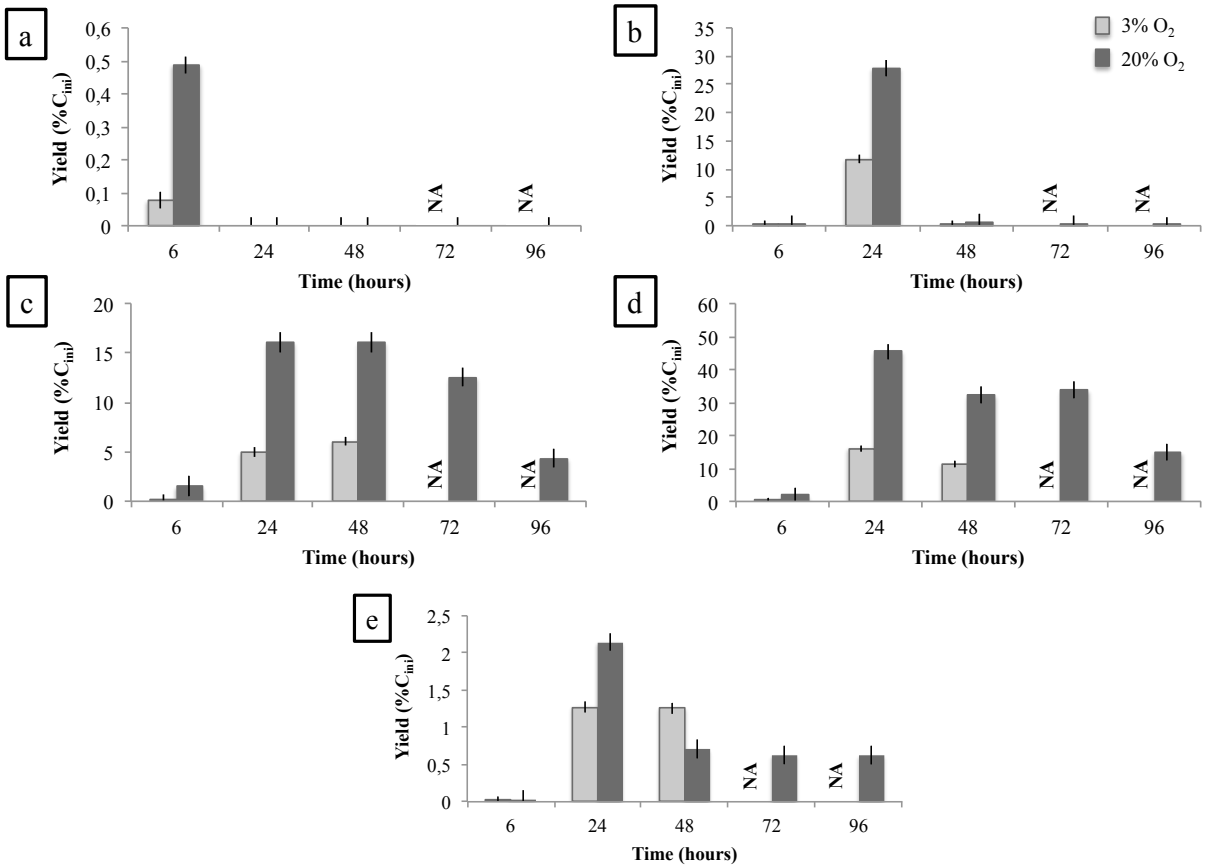


Figure 3: Yields normalized to the initial concentration of carbon for 3% O_2 and 20% O_2 experiments, for a) aldehydes, b) alcohols, c) ketones, d) carboxylic acids, e) lactones, as a function of time at 423 K.

4. DISCUSSION

4.1 Effect of temperature

The *n*-octane oxidation at 448 K during 48 hours led to higher yields of H_2O and CO_2 than experiments carried out at 423 K and 398 K. The production of CO_2 and H_2O continuously increased with temperature from 423 to 448 K.

Moreover, the composition of the oxygenated final solution was different for each temperature after 48 hours. At 398 K, the solution presented a very low concentration of oxygenated compounds; at 423 K, alkanones and alkanoic acids were predominant; and finally at 448 K, the final solution was mainly composed of alkanoic acids.

The oxidation temperature greatly affects the abundance and the distribution of the intermediate products and the yield of the final products. Especially, alkanals and alkanols are observed only at lower temperature and shorter time of experiment. They can be considering as primary products of the reaction. Molecular investigation reveals also that oxidation kinetics increases with the experiment temperature.

4.2 Effect of initial concentration of oxygen

The experiment with 3 % of O_2 showed close yields of H_2O and CO_2 (generally slightly lower) to the yields from experiment with 20 % of O_2. As a consequence, the initial concentration of O_2 seems not to have a strong influence on the final products amount.

On the other hand, for intermediate compounds, the through tendencies were similar but their yields were very different: in almost all experiments, the yields with 3% of O_2 were lower by a factor between 1.5 and 3. As a matter of fact, the initial O_2 concentration has a strong influence on the concentration of the intermediate compounds.

These observations suggest that reaction pathways leading to CO_2 and H_2O production are independent from the reaction pathways involving intermediate products (Zhang et al. 2011), although these pathways were not identified yet.

4.3 Effect of time

During the first 6 hours, alkanals, alkanols, alkanones and alkanoic acids occured in similar amounts. The yields of these families were very low. After 24 hours the analysis did not reveal alkanals anymore; alkanols, alkanones, and alkanoic acids were the predominant species. Small amounts of γ-lactones were also detected at 24 hours; after 24 hours, all oxygenated compounds decreased in the final solution.

These intermediate compounds, and the description of their evolution over the time, enable to highlight the pathways of *n*-alkane oxidation process.

4.4 Oxidation reaction scheme

The identification and quantification of the oxygenated compounds by GC-MS and μGC analysis enabled us to highlight the reaction pathways, which could explain the production and consumption of the intermediate oxygenated compounds. The evolution of the molecular distribution suggested two pathways: (i) formation of oxygenated compounds with the same carbon number as the initial *n*-alkane, (ii) production of oxygenated compounds characterized by a shorter aliphatic chain length than the initial *n*-alkane.

- ***Initiation reactions of oxidation:***

At low temperature (< 700 K), the formation of the first radicals is caused by the bimolecular reactions with oxygen. Hydroperoxy (HO_2•) and alkyl (R•) radicals are formed; the alkyl radicals contain the same carbon number than the initial *n*-alkane RH (R1 and R1'). Activation energy of this reaction is 238.5 kJ mol^{-1}. R• radicals react principally by addition to oxygen, to form peroxyalkyl radicals (ROO•) (R2 and R2'). Activation energy is considered likely to be zero.

Hydroperoxydes (ROOH) can be produced by metathesis between the peroxyalkyl and the initial *n*-alkane (R3 and R3'). The unstable peroxides are subjected to decomposition by the homolytic cleavage of the O-O bond (159 $kJ.mol^{-1}$). Alkoxyl (RO•) and hydroxyl (HO•) radicals are formed in (R4 and R4'). The radical RO• contains the same carbon number as the initial *n*-alkane, and depending on the position of the free-radical center, the positional isomers 1-RO•, 2-RO•, 3-RO• and 4-RO• are obtained.
Radicals RO• are also obtained by the peroxyalkyl radicals (R5 and R5') and peroxides (R6 and R6') self-reactions whose importance was demonstrated in our previous study (Pacini-Petitjean et al., 2014).

- ***Preservation of the aliphatic chain:***

- Octanol:

The different chromatograms showed only alkanols with the same number of carbon than the initial *n*-alkane, but all the isomers positions were observed. The alkoxy radical RO• can induce the formation of alkanols, with the same carbon number than the initial *n*-alkane.
They are produced by metathesis with the alkoxyl radical RO• and the initial alkane RH (R7 and R7'). Hence, 1-octanol, 2-octanol, 3-octanol, and 4-octanol are formed as a function of the free radical position in RO•.

- Octanal:

Octanal is produced very quickly by oxidation of 1-RO• (R8) (Atkinson et al. 2004). This reaction is favored at low temperature, because of its very low activation energy (4574 kJ/mol), and in high concentration of oxygen, as in our study. There are two other pathways with peroxyalkyl radicals. The first one (R9) is more difficult (lower rate constant: $k9 << k8\times[O_2]$) than (R8). The second one (R10) is the pathway included in the software EXGAS (Battin-Leclerc

et al. 2010) and validated at lower pressure and higher temperature. It appears negligible in our conditions because no cyclic ether was identified and most of the reactions in (R10) are unimolecular, whereas high pressure favors bimolecular reactions.

- Octanone:

Octanones are produced by similar reactions than octanal (R8', R9'and R10'), but with the isomers of the alkoxyl and peroxyalkyl radicals.

- ***Breakdown of the aliphatic chain:***

The occurrence of oxygenated compounds with shorter carbon chain length than initial *n*-alkane indicated that aliphatic chain breakdown processes occur.

- Alkanals:

The alkoxyl radical can be decomposed by β cleavage to form aldehydes and alkyl radicals U•, shorter than the initial *n*-alkane (R11). The beta cleavage consists in the breaking of the chemical bond at the β position of the free radical site. Another pathway is the isomerization of the peroxyalkyl radical followed two successive decompositions by β-scission (R12). Note that alkenes were detected, but not quantified. The third pathway is important at low temperature and may explain the consumption of the alcohols (R13) (Ray et al. 1973). It is also favored in high concentration of oxygen, as is our study.

- Alkanones:

The production pathways of short alkenones are more difficult to identify. Two pathways may be suggested. The first one (R14) also leads to the consumption of alkanols by metathesis, followed by decomposition via β-scission, but it requires a ketoenol-tautomery, which is not well described yet, but probably very slow, because of the high activation energy (Teixeira-Dias et al. 2003).
The second one (R15) is probably faster: it consists of the addition of •OH to alkenes, which were identified (note that the rate constant of additions is high and the activation energy low), followed by an isomerization and an oxidation similar to (R8).

- Alkanoic acids and γ-lactones formation with the same number of carbon of the initial *n*-alkane, or shorter than the initial chain reactant.

The current literature models do not explain how carboxylic acids and lactones can be produced under the present experimental conditions. One possibility is that alkanals oxidation may induce the production of alkanoic acids and γ-lactones.

- Alkanoic acids:

Alkanals can react with the initial alkyl radical R• by metathesis to form formylalkyl radicals R•O. The R•O radical can undergo an oxygen addition to the free radical center to produce a peroxycarboxyl radical ROOO•. The peroxycarboxylic acid ROOOH may be obtained by metathesis with the initial *n*-alkane . The peroxycarboxylic acids are not stable, and can be decomposed into formyalkoxyl radicals ROO• and hydroxyl radicals •OH. Alkanoic acids are obtained by metathesis (R16). These reaction pathways explain the consumption of alkanals.

- γ-lactones:

Peroxycarboxylic acid ROOOH may react by metathesis with the initial alkyl R• to form hydroperoxycarboxyl radicals R•OOOH. The γ-lactones and the hydroxyl radical •OH are produced by self-reaction of R•OOOH (R17). The γ-lactones are more stable than δ-lactones, that explains the higher proportion of γ-lactones in our experiments.

These following reaction pathways may explain not just the formation of oxygenated compounds observed in the present study (alkanones, alkanoic acids, and γ–lactones), but also the consumption of intermediate compounds such as alkanols and alkanals.

Initiation reactions:

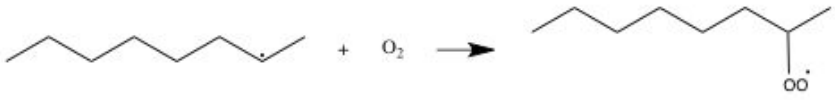
(R1)

(R1')

etc.

(R2)

(R2')



etc.

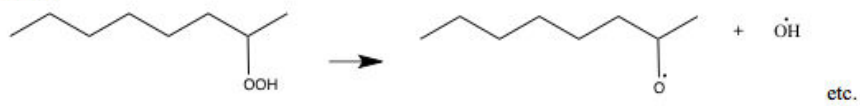
(R3)

(R3')

etc.

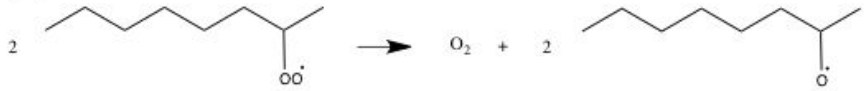
(R4)

(R4')



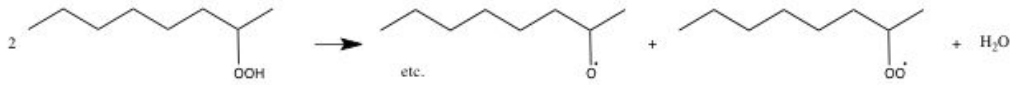
(R5)

(R5')



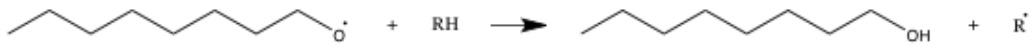
(R6)

(R6')

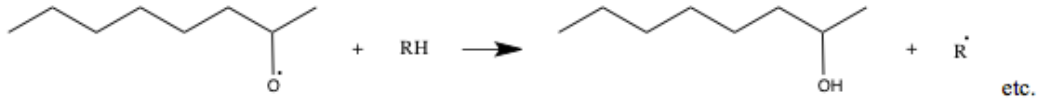


Alcohols production with the same number of carbon than the initial *n*-alkane:

(R7)



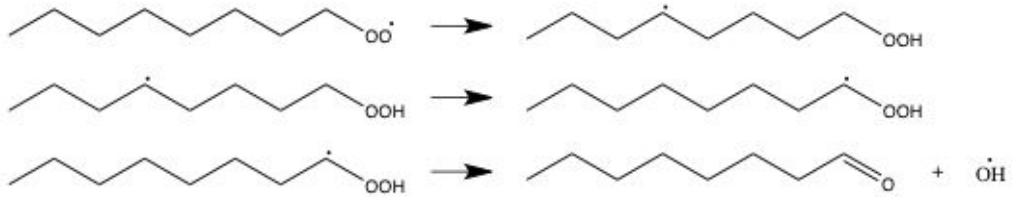
(R7')



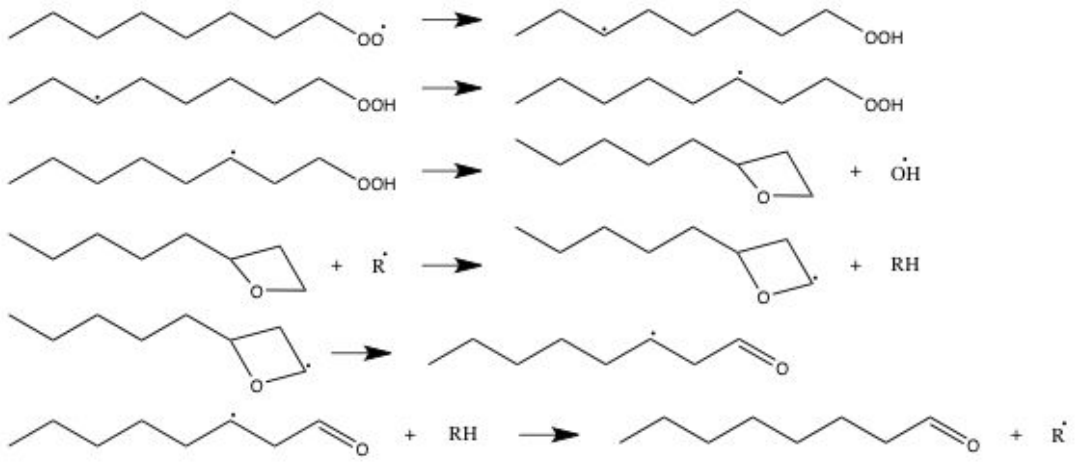
Aldehydes production with the same number of carbon than the initial *n*-alkane:

(R8)

(R9)



(R10)

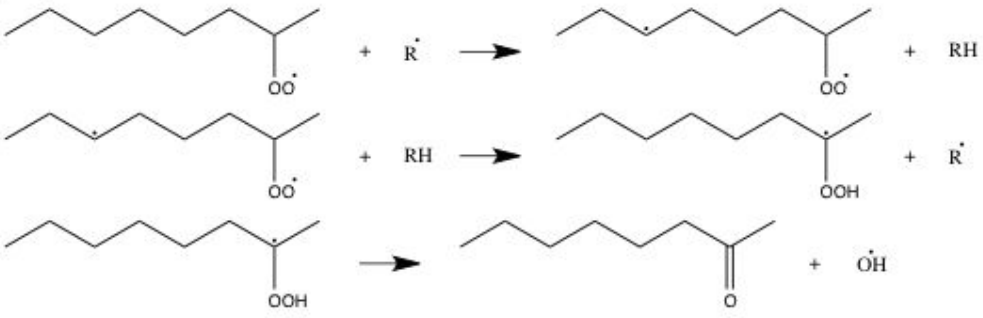


Ketones production with the same number of carbon than the initial *n*-alkane:

(R8')

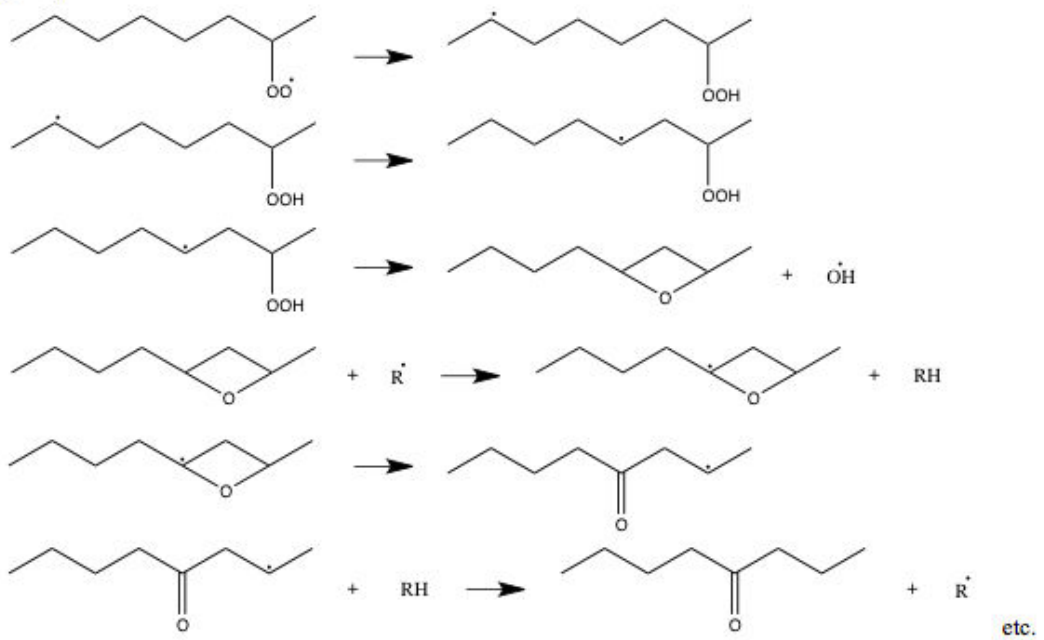
etc.

(R9')



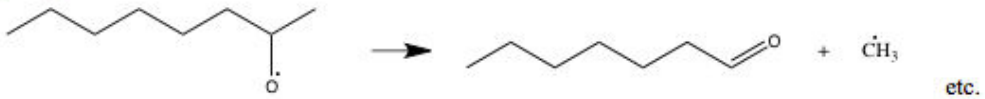
etc.

(R10')

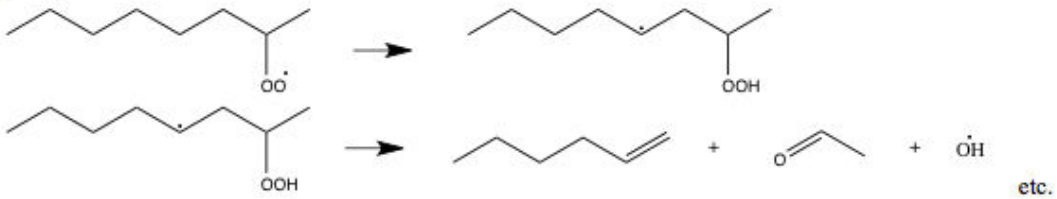


Aldehydes production shorter than the initial *n*-alkane:

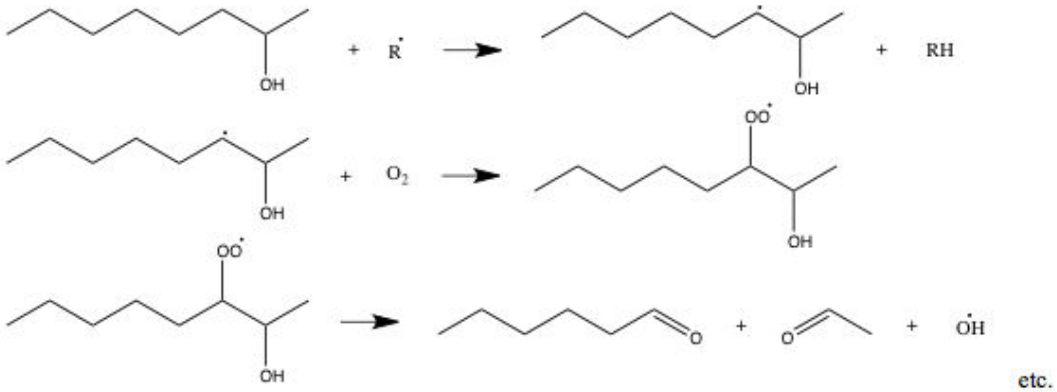
(R11)



(R12)

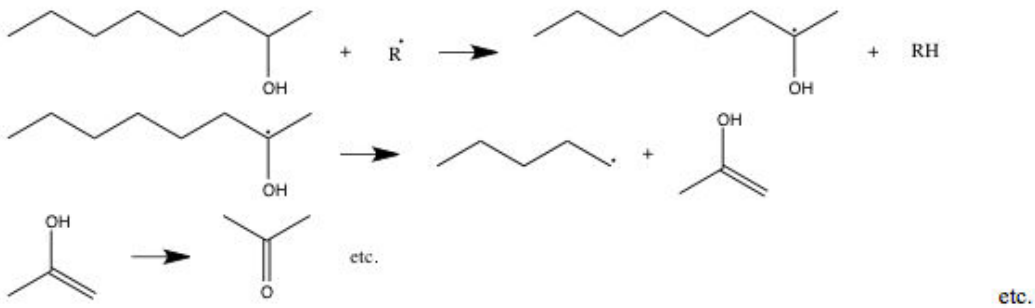


(R13)

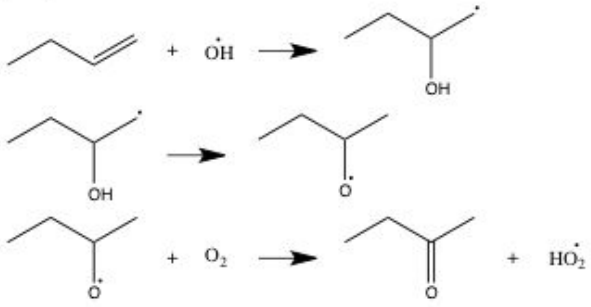


Ketones production shorter than the initial *n*-alkane:

(R14)

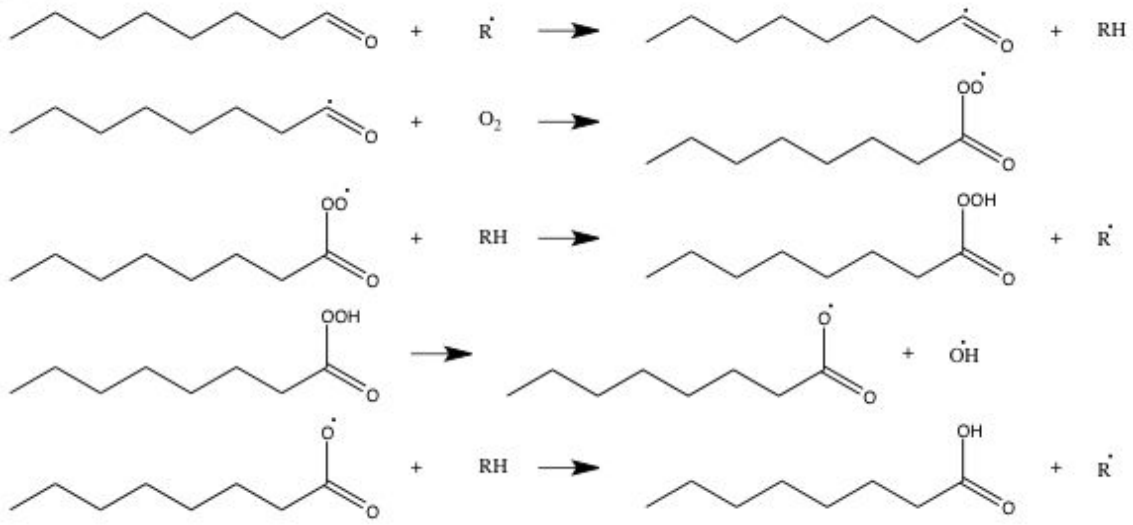


(R15)



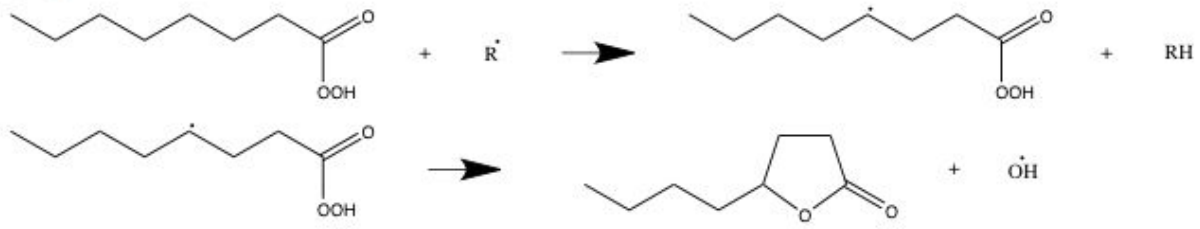
Carboxylic acids production:

(R16)



Lactones production:

(R17)



5. CONCLUSION

This paper presents the evolution of the distribution of oxygenated compounds, which are produced during the oxidation of a pure *n*-alkane (*n*-octane) in reservoir condition. It is the second part of a study that focuses on the oxidation of *n*-octane in context of gas mixture injection CO_2/O_2 in reservoir conditions (low temperature and high pressure), and which enabled to complete a detailed kinetic model (Pacini-Petitjean et al., 2014) of the literature (Battin-Leclerc et al. 2010).

Experimental results showed that the oxidation kinetics and the products distribution depend on the initial temperature. Indeed, the kinetics increased with the initial temperature. Moreover, the initial concentration of oxygen had no influence on the final products proportion but had a strong influence on the distribution of the intermediate compounds.

On the other hand, the results reveal the high abundance and diversity of oxygenated compounds product during oxidation.

These conclusions provide important information on *n*-alkane oxidation mechanism, and highlight the probable alteration of oil during oxidation in reservoir conditions.

Finally, the focus on the oxygenated compounds enabled us to complete the description of the oxidation pathways of *n*-alkane. Two pathways were observed, (i) the preservation of the aliphatic chain length of the initial *n*-alkane, which generated oxygenated products with the same number of carbon, (ii) the breakdown processes of the initial *n*-alkane, which generated oxygenated products with lower chain length than initial reactant. The new understanding of the mechanism of *n*-alkane oxidation could be incorporated into the mechanism of the previous study, the Exgas modified mechanism, especially for the reservoir conditions, to improve the secondary mechanism of the kinetic modeling.

It is important to note that the modeling could not be used directly to predict the reactivity of hydrocarbons under reservoir conditions because it will be necessary now to take into account the influence of various other parameters of the reservoirs (water, minerals, porosity…).

The modified model will be interesting (i) for storage to predict the risk of chemical stability during the injection of CO_2/O_2 and (ii) for EOR processes to evaluate the alteration in oil composition during oxidation, and EOR potential.

ACKNOWLEDGEMENT

We would like to thank Chaire industrielle « CAPTAGE, TRANSPORT ET STOCKAGE DU CO_2 » of Mines Paris Tech and TOTAL for financial support. The authors wish to thank Dr. Pierre-Alexandre Glaude and Pr. René Fournet from the LRGP, for their fruitful discussions.

REFERENCES:

Atkinson, R., Baulch, D. L., Cox, R. A., Crowley, J. N., Hampson, R. F., Hynes, R. G., Jenkin, M. E., Rossi, M. J. and Troe, J. (2004). Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume I - Gas Phase Reactions of Ox, Hox, Nox and Sox Species. Atmos. Chem. Phys. **4**(6): 1461-1738.

Battin-Leclerc, F. (2008). Detailed Chemical Kinetic Models for the Low-Temperature Combustion of Hydrocarbons with Application to Gasoline and Diesel Fuel Surrogates. Progress in Energy and Combustion Science **34**(4): 440-498.

Battin-Leclerc, F., Biet, J., Bounaceur, R., Côme, G. M., Fournet, R., Glaude, P.-A., Grandmougin, X., Herbinet, O., Scacchi, G. and Warth, V. (2010). Exgas-Alkanes-Esters : A Software for the Automatic Generation of Mechanisms for Te Oxidation of Alkanes and Esters. LRGP, UPR CNRS 3349.

Dechelette, B., Christensein, J. R., Heugas, O., Quenault, G. and Bothua, J. (2006). Air Injection-Improved Determination of the Reaction Scheme with Ramped Temperature Experiment and Numerical Simulation. Calgary, CANADA, Society of Petroleum Engineers.

Faure, P., Schlepp, L., Burkle-Vitzthum, V. and Elie, M. (2003). Low Temperature Air Oxidation of N-Alkanes in the Presence of Na-Smectite. Fuel **82**(14): 1751-1762.

Fish, A. (1968). Oxidation of Organic Compounds. Adv Chem Ser **2**: 76:69.

Gozalpour, F., Ren, S. R. and Tohidi, B. (2005). Co2 Eor and Storage in Oil Reservoir. Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP **60**(3): 537-546.

Jacquard, P. (1991). Improved Oil Recovery in the Global Energy Perspective. 6th European Sympsium On IOR.

Kaldi, J. G., Gibson-Poole, C. M. and Payenberg, T. H. D. (2009). Geological Input to Selection and Evaluatin of Co2 Geosequestration Sites. Carbon Dioxide sequestration in geological media - State of the science : AAPG Studies in Geology **59**: p. 5 - 16.

Khansari, Z., Gates, I. D. and Mahinpey, N. (2014). Low-Temperature Oxidation of Lloydminster Heavy Oil: Kinetic Study and Product Sequence Estimation. Fuel **115**(0): 534-538.

Khansari, Z., Kapadia, P., Mahinpey, N. and Gates, I. D. (2014). A New Reaction Model for Low Temperature Oxidation of Heavy Oil: Experiments and Numerical Modeling. Energy **64**(0): 419-428.

Knox, J. H., Ashmore, P. G., Sugden, T. M. and Dainton, F. S. (1967). Photochemistry and Reaction Kinetics.

Krevelen, D. W. (1961). Coal. Elsevier.

Metz, B., Davidson, O., de Connick, H. C., Loos, M. and Meyer, L. A. (2005). Ipcc Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage, Prepared by Working Group Iii of the Ipcc. New York, Cambridge University Press: 442.

Mikunda, T. (2012). Co2 Storage: Do Impurities Matter? Carbon Capture Journal.

Niu, B., Ren, S., Liu, Y., Wang, D., Tang, L. and B., C. (2011). Low-Temperature Oxidation of Oil Components in an Air Injection Process for Improved Oil Recovery. Energy & Fuels **25**(10): 4299-4304.

Pacini-Petitjean, C., Faure, P., Burklé-Vitzthum, V., Randi, A. and Pironon, J. (2014). Oxidation of N-Hexadecane and Crude Oil in Response to Injection of a Co2/O2 Mixture under Depleted Reservoir Conditions: Experimental and Kinetic Modeling Preliminary Results.

Pacini-Petitjean, C., Morajkar, P., Burkle-Vitzthum, V., Randi, A., Lorgeoux, C., Morelle, D. and Pironon, J. (2014). Oxidation of N-Alkane (N-C8h18) under Reservoir Conditions, in Response to Injection of a Co2/O2 Mixture: Construction of a Kinetic Model. Energy and Fuel.

Ray, D. J. M. and Waddington, D. J. (1973). Gas Phase Oxidation of Alkenes—Part Ii. The Oxidation of 2-Methylbutene-2 and 2,3-Dimethylbutene-2. Combustion and Flame **20**(3): 327-334.

Teixeira-Dias, J. J. C., Furlani, T. R., Shores, K. S. and Garvey, J. F. (2003). Transition States for H Atom Transfer Reactions in the Ch2ch2oh Radical: The Effect of a Water Molecule. Physical Chemistry Chemical Physics **5**(22): 5063-5069.

Zhang, J., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P. M., Wild, G. and Commenge, J. M. (2011). Direct Conversion of Methane in Formaldehyde at Very Short Residence Time. Chemical Engineering Science **66**(24): 6331-6340.

4. CONCLUSIONS

L'étude de la réactivité du *n*-octane en présence d'O_2, a permis de mettre en évidence des informations importantes sur le mécanisme de l'oxydation des *n*-alcanes dans des conditions de réservoirs pétroliers, et notamment sur :

- l'influence de la température et de la concentration en oxygène initiale sur la cinétique, et la distribution des composés oxygénés,
- l'influence des réactions bimoléculaires prédominantes à basse température ajoutées au mécanisme primaire, qui ont un effet important sur la cinétique de l'oxydation (réactions biomoléculaires des radicaux peroxyles ROO• et des peroxydes •ROOH),
- les différents chemins réactionnels de production et de consommation des composés oxygénés du mécanisme secondaire.

Le modèle cinétique modifié via notamment la précision du mécanisme primaire, a été validé par comparaison avec les données expérimentales de conversion du *n*-octane, à 3 températures initiales différentes et pour 2 concentrations initiales en oxygène différentes, en conditions isothermes et dans le cas d'un système monophasique (gazeux ou supercritique).

Néanmoins ce modèle ne peut pas être utilisé directement pour la simulation de l'injection d'un mélange CO_2/O_2, dans le cas de CTSC, ou d'air dans le cas d'EOR par combustion *in situ*. En effet, la modélisation ne prend pas en compte les réactions possibles avec la roche réservoir et leurs propriétés (compositions minérales, porosités, perméabilités...) et la saturation en eau du réservoir. De plus, le mécanisme développé contient un grand nombre de réactions, il ne peut donc pas être intégré facilement dans un modèle dynamique de réservoir qui ne peut gérer que des mécanismes réactionnels simplifiés et globalisés.

Finalement, l'accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux et de modélisation, est prometteur pour le développement d'un outil de prédiction de la stabilité et/ou de la réponse d'un réservoir pétrolier face à une opération de CTSC ou d'EOR. La précision et l'ajout des chemins réactionnels dans le mécanisme secondaire, établis grâce à l'étude fine de la distribution des composés oxygénés, permettraient encore d'améliorer le modèle cinétique détaillé, et donc son pouvoir de prédiction.

Le chapitre suivant présente l'étude de deux autres cas d'oxydation par cette double approche expérimentation et modélisation, (i) du méthane pur, et (ii) du mélange binaire méthane + *n*-octane, dans le but de simuler le stockage de $CO_2 + O_2$, dans le pilote de CTSC de Lacq-Rousse, opéré par Total de 2010 à 2013.

REFERENCES :

Allara, L. R. and Shaw, R. (1980). A compilation of kinetic parameters for the thermal degradation of n-alkane molecules. J. Phys. Chem. **9**(3): 523.

Atkinson, R. (1986). Estimations of OH radical rate constants from H-atom abstraction from C-H and O-H bonds over the temperature range 250-1000K. Int. J. Chem. Kin. **18**: 555.

Baldwin, R. R., Dean, C. E. and Walker, R. W. (1986). Relative rate study of the addition of HO2 radicals to C2H4 and C3H6. J. Chem. Soc. Faraday Trans. **2**(82): 1445.

Barbe, P., Battin-Leclerc, F. and Come, G. M. (1995). Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K. Les Ulis, FRANCE, EDP Sciences.

Battin-Leclerc, F., Biet, J., Bounaceur, R., Côme, G. M., Fournet, R., Glaude, P.-A., Grandmougin, X., Herbinet, O., Scacchi, G. and Warth, V. (2010). EXGAS-ALKANES-ESTERS : A software for the automatic generation of mechanisms for te oxidation of alkanes and esters. LRGP, UPR CNRS 3349.

Benson, S. W. (1976). Thermochemical kinetics.

Bloch-Michel, V. (1995). KINGAS: Logiciel d'estimation de paramètres cinétiques de processus élémentaires en phase gazeuse. , PhD.

Cavanagh, J. and Cox, R. A. (1990). Computer modeling of cool flames and ignition of acetaldehyde. Combust. Flame **82**(15).

Chevalier, C., Warnatz, J. and Melenk, H. (1990). Automatic Generation of Reaction Mechanisms for the Description of the Oxidation of Higher Hydrocarbons. Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie **94**(11): 1362-1367.

Cox, R. A. (1989). Energy, kinetics and mechanisms of elementary chemical process of importance in combustion. N. EN3E-0096(2).UK(H).

Cox, R. A. and Cole, J. A. (1985). Chemical aspects of auto-ignition of hydrocarbon–air mixtures. Combustion Flame **60**: 109–123.

Glaude, P.-A. (1999). Construction automatique et validation de modèles cinétiques de combustion d'alcanes et d'éthers, INP Lorraine, PhD.

Goldfinger, P., Letort, M. and Niclause, M. (1948). Volume Commémoratif Victor Henri : Contribution à l'Etude de la Structure Moléculaire.

Hohlein, G. and Freeman, G. R. (1970). Radiation-sensitized pyrolysis of dietyl ether. Free radical rate parameters. J. Am. Chem. Soc. **92**(6118).

Kee, R. J., Rupley, F. M. and Miller, J. A. (1995). Chemkin II : A fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Sandia Report.

Kiefer, J. H. and Shaw, J. N. (1987). Unimolecular dissociation of cyclohexane at extremely high temperatures : behavior of the energy-transfer collision efficiency. J. Phys. Chem. **91**(3094).

Laidler, K. J. (1987). Chemical kinetics, 3rd ed.

Lightfoot, P. D. (1992). Organic peroxy radicals : kinetics, spectroscopy and tropospheric chemistry. Atmospheric chemistry **26A**(10): 1805.

Muller, C., Michel, V., Scacchi, G. and Come, G. M. (1995). THERGAS: a computer program for the evaluation of thermochemical data of molecules and free radicals in the gas phase. Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique **92**(5): 1154-1178.

Pollard, R. T. (1977). Chapter 2 - Hydrocarbons. Comprehensive Chemical Kinetics. C. H. Bamford and C. F. H. Tipper, Elsevier. **Volume 17:** 249-367.

Ranzi, E., Sogaro, A., Gaffuri, P., Pennati, G., Westbrook, C. K. and Pitz, W. J. (1994). A new comprehensive reaction mechanism for combustion of hydrocarbon fuels. Combustion and Flame **99**(2): 201-211.

Rowley, D. and Steiner, H. (1951). Kinetics of diene reactions at high temperature. Disc. Faraday Soc. **10**(198).

Tsang, W. (1988). Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 3 : propane. J. Phys. Chem. **17**(2): 887.

Tsang, W. (1990). Chemical kinetic data base for combustion chemistry. Part 4 : isobutane. J. Phys. Chem. **19**(1): 1.

Walker, R. W. (1975). Reaction kinetics.

Warnatz, J. (1984). Rate coefficient in the C/H/O system.

CHAPITRE 5 :

Application à un réservoir déplété riche en méthane – Exemple du site de stockage de Lacq-Rousse

TABLE DES MATIERES

1. Pilote de CSTC de Lacq-Rousse – France 197
1.1 Structure du gisement de Rousse 197
1.1.1 La roche couverture 200
1.1.2 La roche réservoir 200
1.1.3 Réactivité de la roche réservoir de Lacq-Rousse au cours de l'injection de CO_2 201
1.2 Composition du gaz naturel de Rousse 202
2. Oxydation du méthane 202
2.1 Simulation numérique – Mécanisme d'oxydation du méthane utilisé 203
2.2 Résultats – Simulations expérimentales et numériques 203
2.3 Discussions et conclusions 205
2.3.1 Méthane – Composé très stable 205
2.3.2 Comparaison de l'oxydation du méthane et du *n*-octane 205
3. Oxydation du mélange méthane + *n*-octane 206
3.1 Construction d'un mécanisme réactionnel d'oxydation du mélange binaire méthane + *n*-octane 207
3.2 Résultats expérimentaux 208
3.3 Expérimentation vs. Modélisation 211
3.4 Discussions 213
3.4.1 Effet de la concentration en oxygène 213
3.4.2 Effet de la présence de méthane 213
3.4.3 Divergences entre simulation expérimentale et simulation numérique 214
4. Application a un site de stockage similaire à celui de Rousse 215
4.1 Conditions des simulations numériques 215
4.2 Résultats 216
4.3 Discussions et conclusions 216
5. Conclusions 217

TABLES DES ILLUSTRATIONS

Figure V. 1 : Coupe géologique du gisement de Rousse (Gapillou et al. 2009) 198
Figure V. 2 : Log stratigraphique et lithologique du système gazéifère de Rousse, a) Flyschs du Campanien, b) Brèche du Campanien, et c) Dolomie de Mano, (d'après (De Chevilly et al. 1969, Renard 2010) 199
Figure V. 3 : a) Taux de conversion du méthane, b) évolution de la température et de la pression (valeurs expérimentales), au cours du temps, pour l'expérience méthane + air artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2), Conditions expérimentales : 150 °C, 200 bar pendant 48 heures..... 204
Figure V. 4 : a) Taux de conversion du méthane, b) évolution de la température et de la pression, au cours du temps, pour l'expérience méthane + air artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2), Conditions expérimentales : 200 °C, 200 bar pendant 48 heures. 204
Figure V. 5 : Evolution de la température et de la pression au cours du temps du mélange méthane + *n*-octane, en présence de a) 3 % O_2 ou b) 20 % O_2. Conditions expérimentales : 150 °C, 200 bar, 48 heures. 208
Figure V. 6 : Taux de conversion du méthane au cours du temps pour 2 expériences : CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 3% O_2 + 97 % N_2 ; CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 20% O_2 + 80 % N_2. Conditions expérimentales : 150 °C, 200 bar, 48 heures 208
Figure V. 7 : Taux de conversion du *n*-octane au cours du temps, pour 4 expériences : *n*-C_8H_{18} + 3 % O_2 + 97 % N_2 ; *n*-C_8H_{18} + 20 % O_2 + 80 % N_2 ; CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 3% O_2 + 97 % N_2 ; CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 20% O_2 + 80 % N_2. Conditions expérimentales : 150 °C, 200 bar, pendant 48 heures 209
Figure V. 8 : Taux de production des alcanones, acides alcanoïques, CO_2 et H_2O, après 48 heures à 150 °C, 200 bar, pour 4 expériences : *n*-C_8H_{18} + 3 % O_2 + 97 % N_2 ; *n*-C_8H_{18} + 20 % O_2 + 80 % N_2 ; CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 3% O_2 + 97 % N_2 ; CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 20% O_2 + 80 % N_2. 210
Figure V. 9 : Spectres infrarouges du a)*n*-octane pur ; du *n*-octane oxydé b) sous air artificiel et c) en présence de 3 % O_2 + 20 % N_2 ; Spectres infrarouges du mélange méthane + *n*-octane oxydé d) sous air artificiel et e)en présence de 3 % O_2 + 20 % N_2 ; à 150 °C, 200 bar. 211
Figure V. 10 : Taux de conversion du *n*-octane lors de l'oxydation du mélange méthane + *n*-octane en présence de 3 % O_2 ou 20 % O_2, par modélisation expérimentale et numérique. Condition expérimentale : 150 °C, 200 bar 212
Figure V. 11 : Schéma du mécanisme d'oxydation et prépondérance des réactions lorsque la concentration en oxygène est élevée ou faible et en présence de méthane 214
Figure V. 12 : Taux de conversion a) du *n*-octane, b) du CH_4, et c) de l'oxygène, dans les conditions de stockage de Rousse, sur 2 années. 216

LISTE DES TABLEAUX

Tableau V. 1 : Composition minérale de la roche couverture du champ de Rousse (De Chevilly et al. 1969, Renard 2010)..... 200
Tableau V. 2 : Composition minérale de la roche réservoir du champ de Rousse (pourcentages molaires) (Renard 2010)..... 201
Tableau V. 3 : Composition du gaz naturel de Rousse (De Chevilly et al. 1969)..... 202

Le chapitre 5 présente une application de nos travaux dans des conditions similaires à celles du pilote de captage transport et stockage de CO_2 de Lacq-Rousse, opéré par Total de 2010 à 2013. Deux systèmes d'oxydation sont étudiés par expérimentation et modélisation, en simplifiant la composition des hydrocarbures résiduels du gisement à du méthane pur et à un mélange binaire, méthane + *n*-octane.

Ces travaux ont pour but d'étudier l'influence de la présence de méthane sur l'oxydation du *n*-octane, mais également de développer un modèle cinétique détaillé de l'oxydation du mélange binaire dans des conditions de réservoirs pétroliers. Pour cela, un mécanisme d'oxydation du méthane existant a été couplé à celui du *n*-octane développé dans le cadre de cette thèse (Chapitre 4). De plus, une application de ces simulations a permis d'étudier le devenir d'un site similaire à celui de Rousse, 2 ans après l'arrêt de l'injection de $CO_2 + O_2$.

1. PILOTE DE CSTC DE LACQ-ROUSSE – FRANCE

Le pilote de CSTC de Total, situé dans la région de Pau dans le Sud-Ouest de la France, a permis de tester toute la chaîne de CTSC incluant un captage par oxy-combustion du CO_2, un transport par pipelines et un stockage dans un réservoir d'hydrocarbures déplété profond.

L'objectif de ce pilote était (i) de développer une méthodologie adaptée au CTSC, (ii) d'améliorer le captage par oxy-combustion, ainsi que (iii) d'élaborer des techniques de surveillances fiables pour réaliser du CTSC à grande échelle.

1.1 Structure du gisement de Rousse

Le site de stockage ciblé correspond au gisement de gaz déplété de Rousse. Ce système gazéifère a été choisi car il présente des qualités optimales de sécurité et de pérennité de stockage.

La structure du système gazéifère de Rousse est bien connue grâce à l'exploitation de son gaz naturel pendant une quarantaine d'années. Le réservoir de Rousse, géologiquement isolé des autres réservoirs de la région, est un réservoir profond, situé à environ 4500 m. Il n'est connecté à aucun aquifère sous-jacent Figure V. 1).

Le système gazéifère de Rousse est situé dans le Sud-Est du bassin d'Aquitaine. Le bassin d'Aquitaine est formé sur un socle daté du Paléozoïque. Le système débute par une plateforme carbonatée formée dans une mer peu profonde durant le Malm supérieur. Une phase d'extension avec rifting, au début du Crétacé, fracture et structure cette plateforme carbonatée. A la fin de l'Albien, la subduction de la plaque Ibérique sous la plaque Eurasienne stoppe cette extension ; les Pyrénées sont formées à la fin de l'Eocène (Figure V. 2).

Le réservoir de Rousse de la Dolomie de Mano, est constitué par cette plateforme carbonatée du Jurassique. La première phase de compression de l'Albien supérieur au Sénonien a isolé le système de Rousse des autres systèmes gazéifères de la région Figure V. 1). Une discordance marque la transition entre les dépôts du Jurassique supérieur et les niveaux de flyschs du Crétacé supérieur. Cette discordance peut être expliquée par la mise en place des bassins d'avant-pays au cours du Tertiaire. Au-dessus du réservoir, les sédiments du Barrémien à la fin du Crétacé inférieur ont été érodés durant le début du Crétacé supérieur. Un niveau de brèches sédimentaires fait la transition entre la Dolomie de Mano et le niveau du flysch campanien. La roche du flysch campanien correspond à la roche la roche couverture. Des sédiments composés d'une succession de calcaires et schistes intercalés avec des niveaux de grés, sont déposés au-dessus de la roche couverture. La fin de la série stratigraphique est marquée par des dépôts molassiques du Miocène composés de craies et de grés, qui marquent le début de l'érosion des Pyrénées Figure V. 1, Figure V. 2).

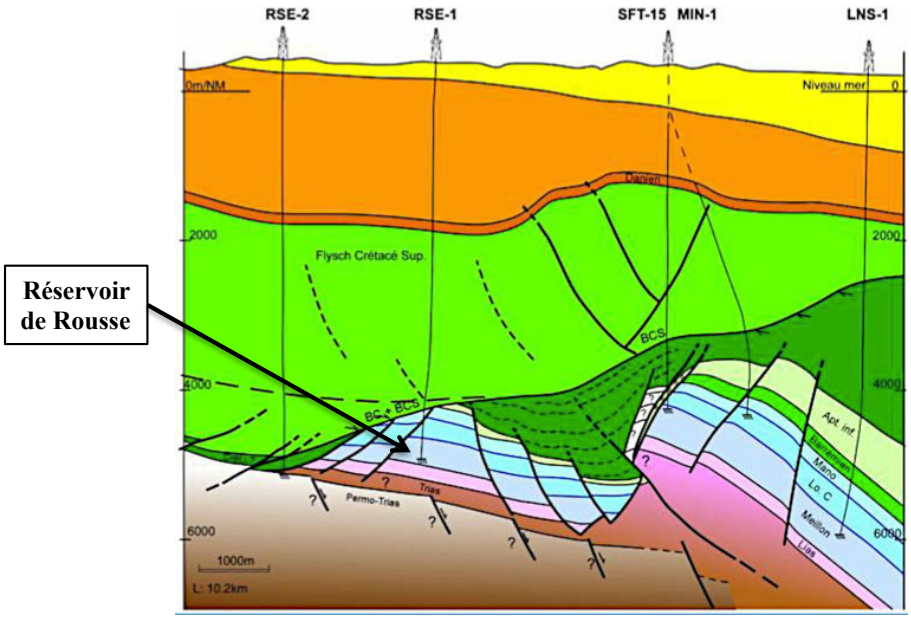


Figure V. 1 : Coupe géologique du gisement de Rousse (Gapillou et al. 2009).

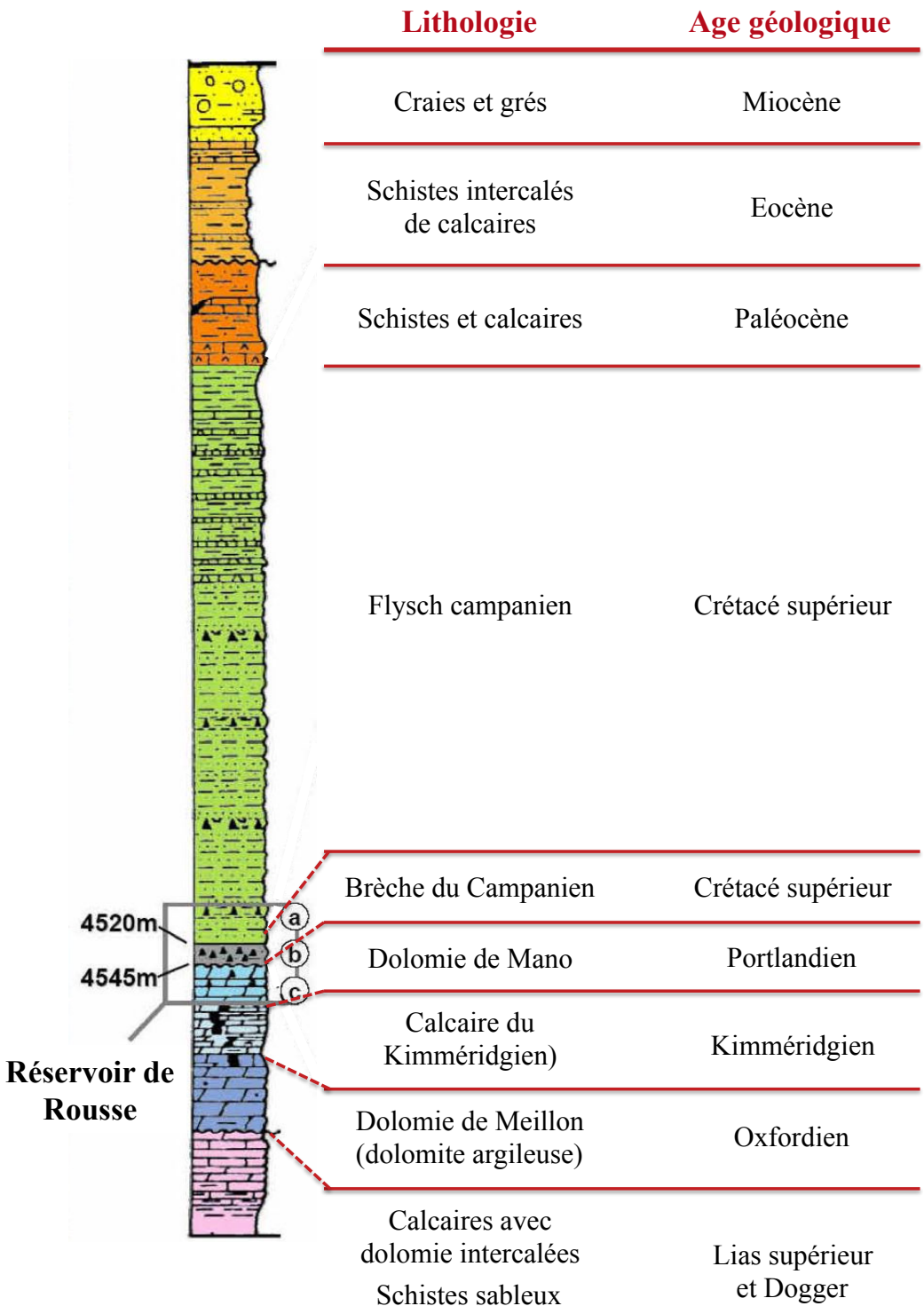


Figure V. 2 : Log stratigraphique et lithologique du système gazéifère de Rousse, a) Flyschs du Campanien, b) Brèche du Campanien, et c) Dolomie de Mano, (d'après (De Chevilly et al. 1969, Renard 2010).

1.1.1 La roche couverture

La roche couverture est une roche de type schiste silico-calcaire d'une épaisseur de 200 m, présentant des niveaux riches en quartz et en matière organique. Elle est principalement composée de calcite, de quartz et d'illite (Tableau V. 1).

Tableau V. 1 : Composition minérale de la roche couverture du champ de Rousse (De Chevilly et al. 1969, Renard 2010).

Minéraux	Pourcentages molaires
Calcite	71,3
Quartz	11,8
Illite	9,0
Ankérite	5,2
Dolomite non-Fe	2,4
Pyrite	0,3

1.1.2 La roche réservoir

La roche réservoir est une roche à matrice dolomicrosparitique (taille des cristaux de dolomie d'environ 5 μm), principalement composée de dolomite, de quartz et d'illite. Elle est caractérisée par une faible porosité (3 à 4 %) et perméabilité (0,1 mD) (Tableau V. 2).

La roche présente de nombreuses fractures, partiellement remplies par des carbonates, de tailles variables, comprises entre 200 μm et quelques millimètres. Elles sont classées selon leurs tailles : microfractures (< 1 mm), et macrofractures (> 1 mm). Des lits de quartz recoupent la matrice aléatoirement (Renard 2010).

La matrice de la roche réservoir est principalement composée de dolomite non-ferreuse. Les fractures sont remplies essentiellement par de la calcite, de la dolomite ferreuse et de la dolomite non-ferreuse. Les macrofractures formées durant l'épisode de rifting du début du Crétacé, contiennent surtout de la dolomite ferreuse, et les microfractures formées à la fin de l'Albien, contiennent de la calcite (Renard 2010).

Cette roche présente donc une double porosité-perméabilité, faible dans la matrice et importante dans le réseau de fractures. Il en résulte une perméabilité effective qui a été estimée à 5 mD. La saturation en eau du réservoir est faible et varie entre 20 et 40 % (De Chevilly et al. 1969).

Tableau V. 2 : Composition minérale de la roche réservoir du champ de Rousse (pourcentages molaires) (Renard 2010).

Minéraux	Matrice	Fractures
Dolomite non-Fe	93,6	2,0
Dolomite Fe	0	93,1
Quartz	2,5	0
Illite	2,5	0
Calcite	0,5	4,9
Pyrite	0,4	0
Chlorite	0,3	0
Apatite	0,2	0

1.1.3 Réactivité de la roche réservoir de Lacq-Rousse lors d'injection de CO_2

De récentes études ont souligné un impact fort des gaz associés au CO_2, injectés dans un contexte de CTSC, sur les roches réservoirs.

Renard et al. (2010, 2011) ont étudié la réactivité de gaz potentiellement co-injectés avec le CO_2 sur les roches du réservoir et de la couverture du pilote de CTSC de Lacq-Rousse. Les résultats montrent que le CO_2 a un impact très faible sur la roche. Cependant la co-injection de gaz oxydants, notamment le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde de soufre (SO_2), et le dioxygène (O_2), pourrait modifier les propriétés pétrophysiques des roches du site de Rousse. La formation de sulfates aqueux et d'acide nitrique semble induire une acidification des eaux du réservoir, et la dissolution de la calcite et de la dolomite. Une porosité importante est alors formée. De plus, d'autres minéraux, comme la pyrite, la chlorite de la roche couverture..., peuvent être oxydés. Des précipitations d'hématite, d'anhydrite et de barite ont été observées lors d'approches expérimentales en laboratoire. La roche initiale est ainsi partiellement dissoute et présente d'importantes altérations (Renard 2010, Renard et al. 2011).

Ces travaux soulignent la nécessité d'étudier le comportement des gaz co-injectés vis-à-vis des roches du réservoir. Toutefois, pour le moment seule la fraction minérale a été abordée alors qu'il est également important d'évaluer l'impact des gaz co-injectés sur les hydrocarbures présents, notamment (i) le type d'oxydation des hydrocarbures et son intensité, (ii) la composition des hydrocarbures résiduels et enfin (iii) les conséquences en terme d'altération des roches pour éviter la formation de zone de fuite de CO_2.

De plus, la réactivité spécifique de ces phases minérales et hydrocarbonées en condition *in situ*, face à l'injection des gaz co-injectés, peut entraîner des compétitions réactionnelles, impactant leur propre cinétique et taux de conversion

1.2 Composition du gaz naturel de Rousse

Le gaz naturel du gisement de Rousse est composé principalement de méthane (plus de 75 %), mais contient également d'autres alcanes plus lourds et du CO_2 (Tableau V. 3).

La température du réservoir est de 150 °C. Sa pression initiale, en 1972, était de 480 bar. Lorsque la production de gaz naturel a pris fin en 2008, la pression avait atteint 30 bar. Après deux années et 45000 tonnes de CO_2 injecté, la pression du réservoir a augmenté de 50 bar, pour atteindre 80 bar.

Il est important de noter que le site de Lacq-Rousse est un pilote de CTSC atypique. En effet, le réservoir est très profond et sa température est élevée ; deux paramètres qui font du site de Rousse, un pilote loin des conditions classiques du CTSC (plus de 800 m de profondeur, au moins 31, 3 °C, Chapitre 1, § 1.2.3).

Tableau V. 3 : Composition du gaz naturel de Rousse (De Chevilly et al. 1969).

Type de composé	Pourcentage molaire
Azote (N_2)	0,75
Sulfure d'hydrogène (H_2S)	0,77
Dioxyde de carbone (CO_2)	4,58
Méthane (CH_4)	76,52
Ethane (C_2H_6)	4,57
Propane (C_3H_8)	2,04
Butane (C_4H_{10})	1,62
Pentane (C_5H_{12})	0,8
Hexane et molécules plus lourdes (C_6^+)	8,26

Afin de simuler le stockage du CO_2, capté par oxy-combustion, sur le site de Rousse, des expériences d'oxydation ainsi que des modélisations ont été réalisées. Le gaz naturel de Rousse étant composé à plus de 75 % de méthane, les simulations ont été dans un premier temps réalisées avec du méthane pur (§ 2 de ce Chapitre), puis avec un mélange binaire méthane + *n*-octane (§ 3 de ce Chapitre).

2. OXYDATION DU METHANE

Afin de simuler l'évolution du gaz naturel de Rousse en contexte de stockage de CO_2 en présence d'O_2, des expériences d'oxydation de méthane ont été réalisées. En parallèle, des modélisations sont effectuées dans le but de prédire sur des temps géologiques le devenir d'un site de stockage similaire, en suivant au cours du temps l'évolution de la composition des hydrocarbures et les mécanismes d'oxydation.

L'oxydation est réalisée sur un composé pur, le méthane, et est étudiée en conditions voisines des conditions du réservoir de Rousse, soit deux températures différentes, 150 et 200 °C, une pression fluide à 200 bar, sur une durée de 48 heures, en présence d'air d'artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2). Les expériences en laboratoire sont effectuées via le dispositif expérimental décrit dans le Chapitre 2, § 2.2.

- X_{CH4} = 0,0215, X_{O2} = 0,196, X_{N2} = 0,783, 150 °C, 200 bar, 48 heures (Expérience n°2 – Chapitre 2, § 4.2)
- X_{CH4} = 0,0240, X_{O2} = 0,196, X_{N2} = 0,780, 200 °C, 200 bar, 48 heures (Expérience n°3 – Chapitre 2, § 4.2)

L'oxydation du méthane est réalisée en présence d'air et non avec des proportions en oxygène semblables à un cas de captage du CO_2 par oxy-combustion ($O_2 \leq 7$ %), afin de pouvoir observer des réactions d'oxydation du composé modèle sur une durée relativement courte, compatible avec des expériences en laboratoire.

2.1 Simulation numérique – Mécanisme d'oxydation du méthane utilisé

Les résultats expérimentaux sont modélisés à l'aide d'un mécanisme réactionnel d'oxydation du méthane existant. Le mécanisme utilisé comprend la base C_0-C_2 développé par Barbe et al. (Barbe et al. 1995) décrivant l'oxydation du méthane et de l'éthane à pression atmosphérique et pour une gamme de température comprise entre 500 et 600 °C. Ce mécanisme C_0-C_2 inclut donc toutes les molécules et les radicaux principaux contenant au maximum 2 atomes de carbone ; il contient 42 espèces et 450 réactions élémentaires. Le mécanisme a ensuite été enrichi par Fournet et al. (Fournet et al. 1999) et Belmekki et al. (Belmekki et al. 2002), avec l'ajout de réactions de formations de composés aromatiques en C_6 tels que les benzènes.

Enfin, Husson et al. (2013) ont fait évoluer le mécanisme vers une base C_0-C_6 (molécules et radicaux principaux contenant au maximum 6 atomes de carbone). Il décrit maintenant également l'oxydation de l'éthylbenzène à pression atmosphérique pour une gamme de température comprise entre 500 et 800 °C (Husson et al. 2013). Le mécanisme, finalisé par Husson, utilisé dans cette étude contient 95 espèces et 868 réactions élémentaires.

2.2 Résultats – Simulations expérimentales et numériques

- ***Expériences à 150°C – 200 bar*** **:**

Au cours de l'expérience d'oxydation en réacteur à 150°C, la température et la pression restent constantes, après la première heure de chauffe nécessaire à l'atteinte des consignes de température et de pression (Figure V. 3b).

Après 48 heures en présence d'air artificiel, le taux de conversion du méthane est de 5 % C_{ini} (+ ou – 5,55 % C_{ini}). Ainsi à 150 °C, en tenant compte des erreurs expérimentales, les résultats expérimentaux ne montrent pas de consommation de méthane (Figure V. 3a).

- ***Expériences à 200°C – 200 bar* :**

Tout comme à 150°C, la température est stable à 200°C, après la première heure de chauffe nécessaire à l'atteinte des consignes de température et de pression (Figure V. 4b). La pression reste globalement stable durant toute la durée des expériences, à 200 bar. Une légère baisse de pression est toutefois observée (Figure V. 4b). Elle est attribuée aux fréquents prélèvements de gaz réalisés *in situ* (vannes Rolsi) pour les analyses µGC au cours de l'expérience.

Lors de l'expérience à 200 °C, le taux de conversion du méthane reste faible et inférieur à 8 % C_{ini} (Figure V. 3). La modélisation est en désaccord avec ces résultats, et ne prévoit aucune conversion de méthane que ce soit à 150 ou à 200 °C après 48 heures (Figure V. 3a, Figure V. 4a,).

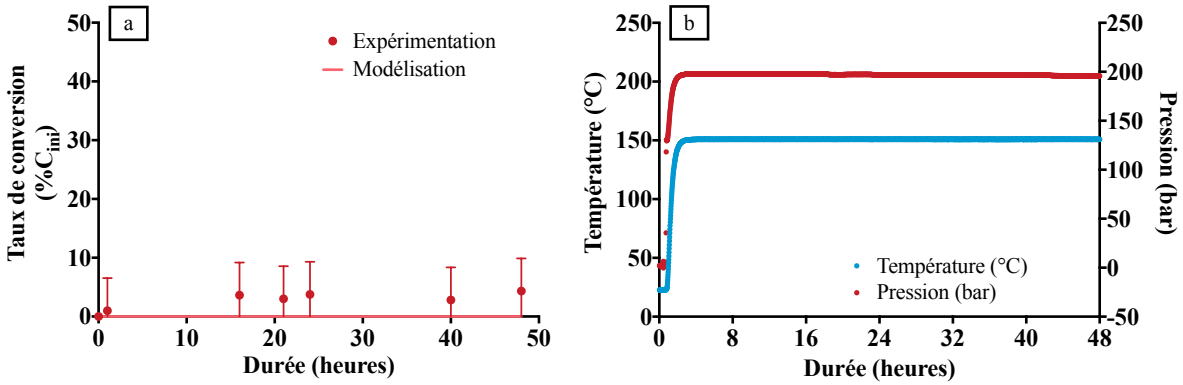


Figure V. 3 : a) Taux de conversion du méthane, b) évolution de la température et de la pression (valeurs expérimentales), au cours du temps, pour l'expérience méthane + air artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2), Conditions expérimentales : 150 °C, 200 bar pendant 48 heures.

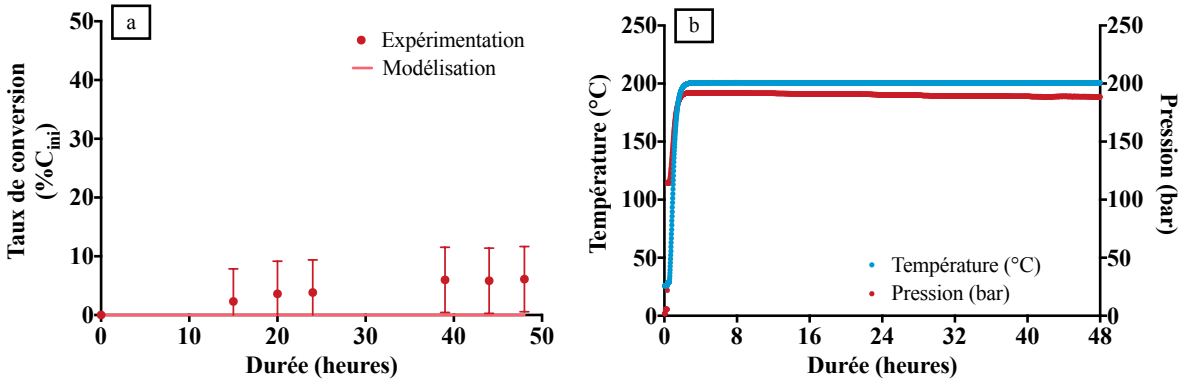


Figure V. 4 : a) Taux de conversion du méthane, b) évolution de la température et de la pression, au cours du temps, pour l'expérience méthane + air artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2), Conditions expérimentales : 200 °C, 200 bar pendant 48 heures.

2.3 Discussions et conclusions

2.3.1 Méthane – Composé très stable

Contrairement aux prédictions calculées par modélisation, les résultats expérimentaux montrent une réactivité faible mais observable du méthane en présence d'oxygène. En effet, le méthane est un composé très stable, normalement très difficilement oxydable en conditions de réservoirs pétroliers (BT – HP) même en présence de fortes concentrations d'oxygène (20 % O_2). L'énergie de liaison C-H de la molécule de méthane étant très élevée (412 kJ.mol^{-1}), il faut apporter beaucoup d'énergie pour pouvoir débuter l'oxydation via un amorçage bimoléculaire où l'oxygène viendrait arracher un atome d'hydrogène à la molécule de méthane.

Pour observer la conversion du méthane en CO_2 et H_2O, il est normalement nécessaire d'être dans des conditions de températures très élevées (températures entre 500 et 1300 °C) (Barbe et al. 1995, Caron et al. 1999, Zhang et al. 2011, Bahrini et al. 2012). Ces conditions n'étant pas celles observées dans les réservoirs pétroliers, l'oxydation du méthane à BT – HP n'a théoriquement pas lieu. Il est important de noter que différents modèles cinétiques de l'oxydation du méthane ont été testés, et qu'ils ne prévoient aucune réactivité du méthane à 200 °C, 200 bar (Konnov 2000, Hughes et al. 2001, El bakali et al. 2006).

Dans le cadre d'injection de CO_2 dans des réservoirs d'hydrocarbures déplétés, nos résultats ne suggèrent pas de conséquences majeures sur le court terme. En revanche, sur des temps géologiques, l'oxydation lente du méthane pourrait conduire à des taux de conversion élevés et avoir des implications plus importantes.

La comparaison des résultats expérimentaux et de modélisation souligne un désaccord. En effet les résultats expérimentaux présentent une oxydation faible du méthane alors que la modélisation ne prévoit aucune réactivité du composé modèle. Une des perspectives à ces travaux serait donc d'essayer d'expliquer cette réactivité inattendue à BT-HP : si les modèles cinétiques cités précédemment sont généralement exhaustifs, les paramètres cinétiques ne peuvent être considérés en toute rigueur comme constants que sur une plage de température de 200 °C. Ainsi, il faudrait identifier les processus importants dans les conditions étudiées et procéder à leur estimation, par exemple avec des méthodes de calcul issues de la chimie quantique. De tels travaux sortent du cadre de cette étude.

2.3.2 Comparaison de l'oxydation du méthane et du *n*-octane

Lors de l'oxydation du *n*-octane dans des conditions intermédiaires (175 °C), à 200 bar en présence d'air artificiel (20% O_2 + 80 % N_2), une conversion complète du réactif après quatre jours (Chapitre 4, § 2) est atteinte. Or le méthane est faiblement oxydé dans des conditions identiques et même pour une température de 200 °C. Ainsi, le *n*-octane, composé d'une chaîne de 8 atomes de carbone, est plus facilement oxydable que le méthane, composé d'un seul carbone.

Les composés organiques à longues chaînes carbonées sont en effet, plus facilement oxydés à basse température, que les composés à courtes chaînes carbonées. De la même façon, les huiles lourdes seront plus oxydables que les huiles légères (Niu et al. 2011). Ainsi, même si les résultats expérimentaux et de modélisation ne montrent pas les mêmes tendances sur la réactivité du méthane dans les conditions de réservoirs, ils confirment tous les deux que le méthane présente une réactivité nettement plus limitée que le *n*-octane.

Or, le gaz naturel de Rousse n'est pas uniquement composé de méthane puisqu'il contient plus de 8 % de composés organiques de plus de 6 atomes de carbone (Tableau V. 3). Il est donc important d'évaluer l'impact des hydrocarbures plus lourds sur l'oxydation, pour simuler le stockage de CO_2 en présence d'oxygène dans un site similaire à celui de Lacq-Rousse. C'est l'objectif de la section suivante.

3. OXYDATION DU MELANGE METHANE + *N*-OCTANE

Afin de simuler l'évolution d'un gaz naturel représentatif de Rousse en contexte de stockage de CO_2 en présence d'O_2, des expériences d'oxydation sur un mélange binaire ont été réalisées. En parallèle, des modélisations ont été effectuées dans le but de les valider/compléter par confrontation avec les résultats expérimentaux et, ensuite de pouvoir prédire sur des temps géologiques les mécanismes et les cinétiques d'oxydation mis en jeu, afin de mieux contraindre *in fine* le devenir d'un site de stockage.

Le gaz naturel issu du site de Lacq-Rousse contient 8,3 % d'hexane et de molécules plus lourdes, que nous assimilerons au *n*-octane, le reste correspondant à du méthane (91,7 %). Nous avons donc choisi de travailler sur le mélange binaire méthane (91,7 %) + *n*-octane (8,3 %).

Deux concentrations initiales en oxygène sont testées dans le but d'étudier l'effet de la proportion en oxygène sur la cinétique des réactions d'oxydation. L'oxydation est donc réalisée sur le mélange binaire en conditions de réservoirs pétroliers (150 °C - 200 bar) pendant 48 heures, en présence d'air d'artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2) ou d'un mélange 3 % O_2 + 97 % N_2.

- X_{CH4} = 0,0314, X_{C8H18} = 0,00296 X_{O2} = 0,193, X_{N2} = 0,770, 150 °C, 200 bar, 48 heures (Expérience n°16 – Chapitre 2, § 4.2)
- X_{CH4} = 0,0314, X_{C8H18} = 0,00296 X_{O2} = 0,0289, X_{N2} = 0,934, 150 °C, 200 bar, 48 heures (Expérience n°17 – Chapitre 2, § 4.2)

3.1 Construction d'un mécanisme réactionnel d'oxydation du mélange binaire méthane + *n*-octane

Les résultats expérimentaux sont modélisés à partir du mécanisme d'oxydation binaire méthane + *n*-octane. Ce mécanisme a été généré par couplage du mécanisme d'oxydation du *n*-octane, développé dans le cadre de cette thèse, et validé dans le chapitre 4, avec le mécanisme d'oxydation du méthane décrit dans le paragraphe 2.1 de ce chapitre (Barbe et al. 1995, Fournet et al. 1999, Belmekki et al. 2002, Husson et al. 2013).

Le couplage de deux mécanismes réactionnels consiste à reprendre l'intégralité des mécanismes et d'y ajouter différentes réactions de croisement entre les espèces dominantes des deux mécanismes, aussi bien les molécules que les radicaux.

Pour le couplage méthane + *n*-octane, il est important de considérer toutes les réactions bimoléculaires de type amorçages bimoléculaires, additions, métathèses et terminaisons :

- Les **réactions d'additions** concernent les radicaux prépondérants et les alcènes des deux mécanismes (R2), qui forment de nouveaux radicaux. Les réactions d'additions du couplage sont écrites dans le mécanisme EXGAS généré dans le cas de l'oxydation du *n*-octane à basse température.

(R2)

R• + alcène ➔ Q•

- Les **réactions de métathèses** concernent les radicaux principaux du premier mécanisme et les molécules prépondérantes du second mécanisme, et inversement (R3). Les réactions de métathèse de couplage sont écrites partiellement. En effet, seule une partie des réactions de métathèse entre les radicaux prépondérants du mécanisme du méthane et les molécules du mécanisme du *n*-octane a été incluse dans cette première étude.

(R3)

RH + Q• ➔ •R + QH

- Les **réactions de terminaisons** concernent les radicaux principaux des 2 mécanismes (R3). Aucune réaction de terminaison de couplage n'a été ajoutée.

(R4)

R• + Q• ➔ alcènes + alcanes

Le mécanisme réactionnel du mélange binaire méthane + *n*-octane, ainsi que les paramètres cinétiques associés sont présentés en Annexe 6.

3.2 Résultats expérimentaux

Que ce soit pour un mélange de 3 % O_2 + 97 % N_2 ou sous atmosphère d'air artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2), la température (150 °C) reste constante durant les expériences d'oxydation du mélange *n*-C_8H_{18} + CH_4. Il en est de même pour la pression, qui reste constante et égale à 200 bar (Figure V. 5, et Chapitre 4 – § 2).

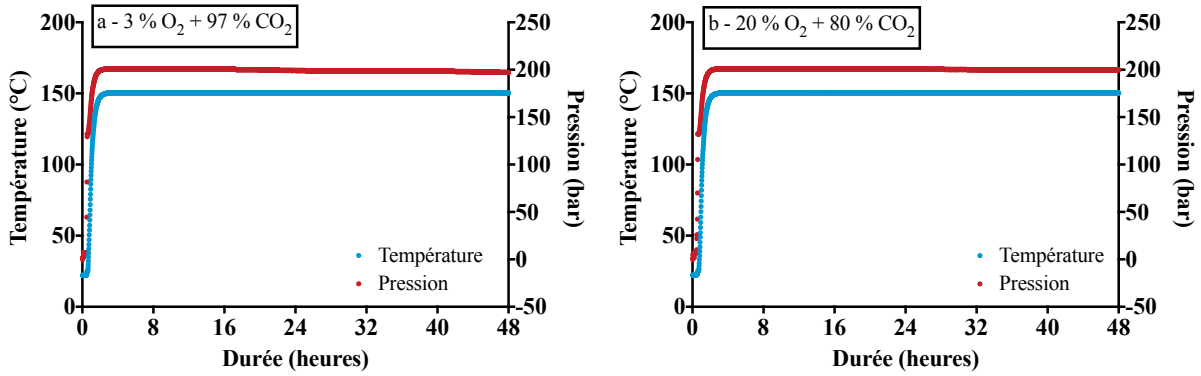


Figure V. 5 : Evolution de la température et de la pression au cours du temps du mélange méthane + *n*-octane, en présence de a) 3 % O_2 ou b) 20 % O_2.
Conditions expérimentales : 150 °C, 200 bar, 48 heures.

- ***Conversion méthane* :**

Les analyses moléculaires obtenues par µGC des expériences d'oxydation du mélange binaire (méthane + *n*-octane) en présence d'air artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2), ne présentent pas de conversion de méthane après 48 heures. Dans le cas de l'oxydation du mélange binaire en présence de 3 % O_2 + 97 % N_2, le taux de conversion du méthane est de 6 % C_{ini} après 48 heures (Figure V. 6).

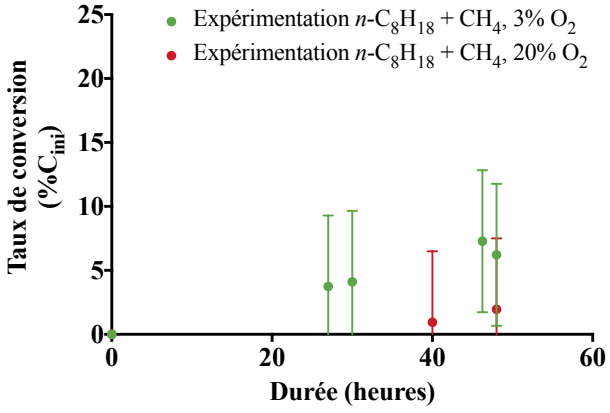


Figure V. 6 : Taux de conversion du méthane au cours du temps pour 2 expériences : CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 3% O_2 + 97 % N_2 ; CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 20% O_2 + 80 % N_2.
Conditions expérimentales : 150 °C, 200 bar, 48 heures.

- ***Conversion n-octane :***

Les taux de conversion du *n*-octane en présence de méthane ont été calculés et comparés à ceux du *n*-octane pur, présentés dans le Chapitre 4, § 2.

Le taux de conversion du *n*-octane pur ou en mélange avec le méthane, présente une évolution similaire au cours de l'oxydation. Ainsi, le taux de conversion du *n*-octane augmente rapidement après un court délai de 3 heures pour le *n*-octane pur et 5 heures dans le cas du mélange binaire quel que soit le pourcentage d'oxygène (3 ou 20 %). Après 40 heures, la cinétique de conversion ralentit aussi bien pour le mélange binaire que pour le *n*-octane pur. (Figure V. 7). Les expériences d'oxydation du mélange binaire présentent néanmoins une cinétique plus lente. En effet, après 48 heures, le taux de conversion du *n*-octane dans le cas du mélange binaire, est de 60 % C_{ini}, alors que le taux de conversion du *n*-octane pur atteint 70 % C_{ini} (Figure V. 7) quel que soit le pourcentage d'oxygène (3 ou 20 %).

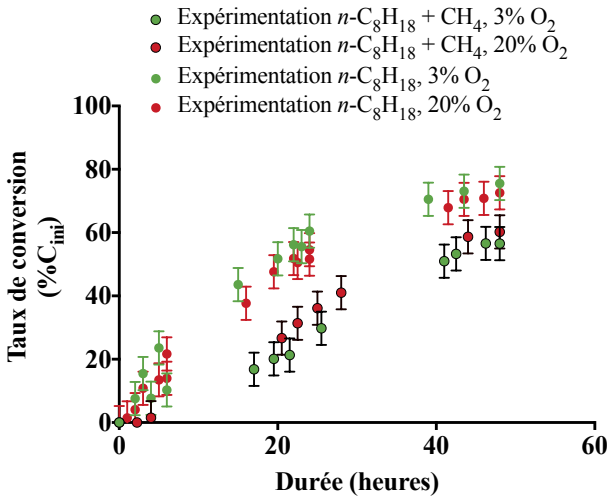


Figure V. 7 : Taux de conversion du *n*-octane au cours du temps, pour 4 expériences : *n*-C_8H_{18} + 3 % O_2 + 97 % N_2 ; *n*-C_8H_{18} + 20 % O_2 + 80 % N_2 ; CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 3% O_2 + 97 % N_2 ; CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 20% O_2 + 80 % N_2. Conditions expérimentales : 150 °C, 200 bar, pendant 48 heures.

L'analyse moléculaire via GC-MS révèle que l'évolution de la production des composés oxygénés en fonction de la teneur initiale en O_2, est similaire pour les expériences d'oxydation du *n*-octane pur et du mélange binaire. En effet, le taux de production total de composés oxygénés est toujours plus élevé dans le cas des oxydations sous atmosphère d'air artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2) qu'en présence de mélange 3 % O_2 + 97 % N_2 (Figure V. 8). Par ailleurs, la proportion relative des produits oxygénés formés reste voisine. Ainsi, les alcanones et les acides alcanoïques sont dominants après 48 heures. Des alcanols, des γ-lactones et des esters sont également présents mais en plus faible concentration. Les chromatogrammes sont présentés en Annexe 5.

Toutefois, pour une même teneur en O_2, les taux de production de composés oxygénés pour les expériences d'oxydation du mélange binaire sont plus faibles que pour les expériences d'oxydation du *n*-octane pur. En effet, après 48 heures, le taux de production des alcanones, lors de l'oxydation du mélange binaire, est de 2 % C_{ini} en présence de 3 %

d'oxygène initial, et de 3 % C_{ini} en présence de 20 % d'oxygène initial, contre respectivement 6 % C_{ini} et 16 % C_{ini} dans le cas de l'oxydation du *n*-octane pur. (Figure V. 8).

De la même façon, après 48 heures, le taux de production des acides alcanoïques lors de l'oxydation du mélange binaire est de 10 % C_{ini} en présence de 3 % d'oxygène initial et de 18 % C_{ini} en présence de 20 % d'oxygène initial, contre respectivement 11 % C_{ini} et 32 % C_{ini}, dans le cas de l'oxydation du *n*-octane pur (Figure V. 8).

Dans le cas de l'oxydation du *n*-octane pur, (Chapitre 4), après 48 heures, les taux de production de CO_2 et H_2O sont identiques quelle que soit la teneur initiale en oxygène (3 et 20 %). La même observation est faite pour l'oxydation du mélange binaire mais a des concentrations inférieures. En effet, on observe 3 % C_{ini} de production de CO_2 et 2,5 % C_{ini} de production de H_2O lors de l'oxydation du mélange binaire, et respectivement 9 % C_{ini} et 14 % C_{ini} dans le cas de l'oxydation du *n*-octane pur (Figure V. 8).

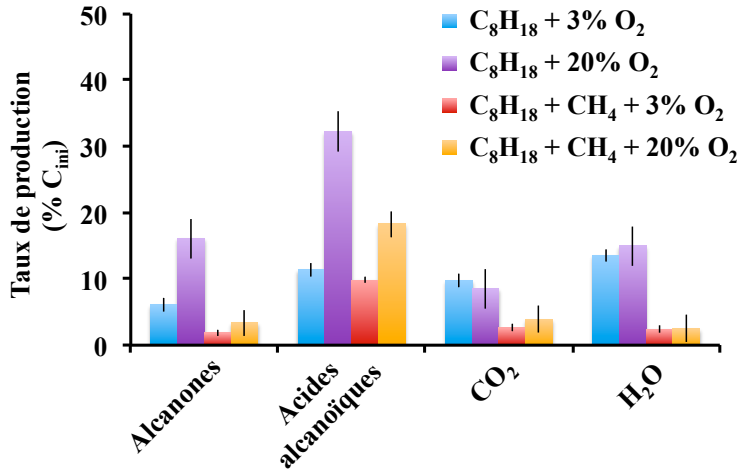


Figure V. 8 : Taux de production des alcanones, acides alcanoïques, CO_2 et H_2O, après 48 heures à 150 °C, 200 bar, pour 4 expériences : *n*-C_8H_{18} + 3 % O_2 + 97 % N_2 ; *n*-C_8H_{18} + 20 % O_2 + 80 % N_2 ; CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 3% O_2 + 97 % N_2 ; CH_4 + *n*-C_8H_{18} + 20% O_2 + 80 % N_2.

Les analyses par spectroscopie infrarouge des produits organiques issus de l'oxydation du mélange binaire révèlent une prédominance des structures aliphatiques (νCH_{ali} . δCH_{ali}), alors que les spectres issus des produits de l'oxydation du *n*-octane pur dans des conditions similaires montrent une quasi disparition des structures aliphatiques dès 24 heures d'oxydation.

Néanmoins, lors de l'oxydation du *n*-octane pur ou en mélange, les spectres montrent l'apparition de nombreuses fonctions oxygénées ($\nu C=O$, $\nu C-O$), avec des bandes plus intenses dans le cas du *n*-octane pur que dans le cas du mélange binaire (Figure V. 9).

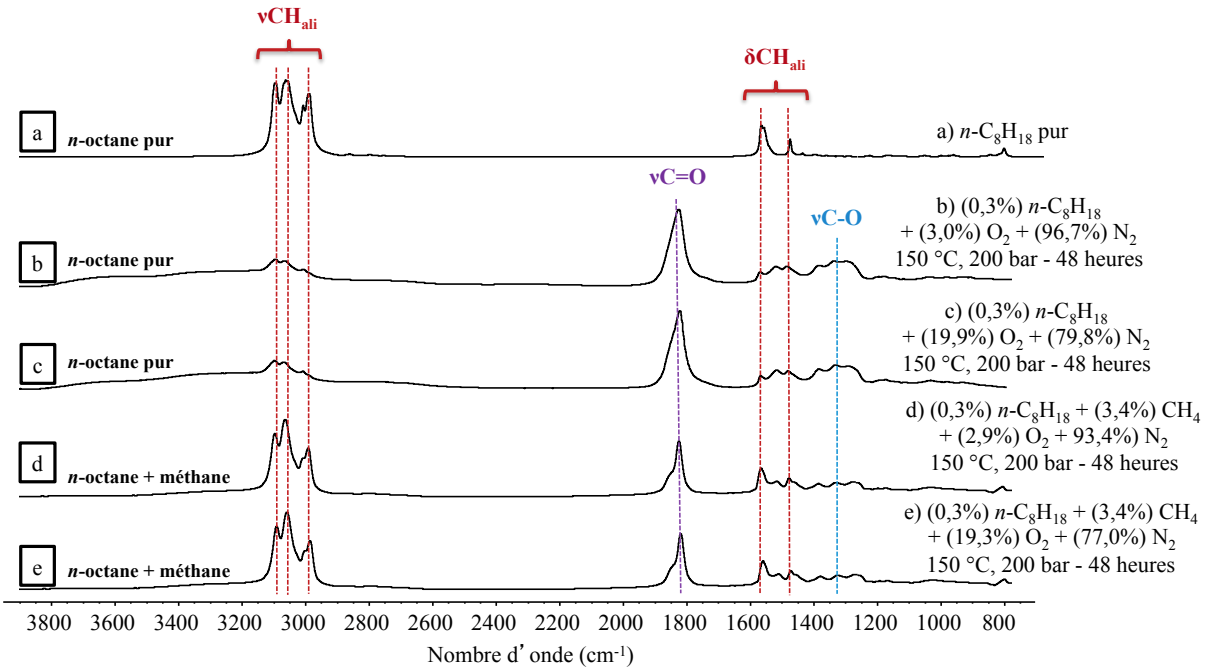


Figure V. 9 : Spectres infrarouges du a) *n*-octane pur ; du *n*-octane oxydé b) sous air artificiel et c) en présence de 3 % O_2 + 20 % N_2 ; Spectres infrarouges du mélange méthane + *n*-octane oxydé d) sous air artificiel et e)en présence de 3 % O_2 + 20 % N_2 ; à 150 °C, 200 bar.

Que ce soit dans le cas de l'oxydation du *n*-octane pur ou en mélange binaire, les évolutions sont relativement similaires avec la formation de nombreux composés oxygénés. Néanmoins, les analyses moléculaires et spectroscopiques après 48 heures d'expériences révèlent une préservation plus forte des structures aliphatiques dans le cas de l'oxydation du mélange binaire que dans le cas de l'oxydation du *n*-octane pur. Cette préservation des structures aliphatiques est probablement liée au taux de conversion du *n*-octane plus faible en présence de méthane.

Tous ces résultats expérimentaux montrent très clairement que le *n*-octane, même en présence de méthane, s'oxyde et conduit à la formation de produits aliphatiques oxygénés, d'eau et de CO_2. Cependant, la présence du méthane induit une cinétique d'oxydation du *n*-octane plus lente par rapport à l'oxydation du *n*-octane pur dans des conditions similaires.

3.3 Expérimentation vs. Modélisation

Les résultats d'oxydation du mélange méthane + *n*-octane observés lors des expériences ont été modélisés à l'aide du mécanisme d'oxydation couplé (§ 3.1).

Les résultats des simulations expérimentales et numériques de l'oxydation du mélange binaire, en présence d'air artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2) ou d'un mélange 3 % O_2 + 97 % N_2 sont présentés Figure V.10. Leurs tendances générales soulignent un accord satisfaisant, bien que les résultats expérimentaux et de modélisation présentent une divergence à court terme (durée < 40 heures). En effet, les résultats expérimentaux soulignent une cinétique de conversion du *n*-octane plus lente que celle prévue par la modélisation numérique, après un délai de 5 heures, alors que la modélisation prévoit un délai inférieur, égal à 3 heures (Figure V. 10).

Après 40 heures, la cinétique de conversion ralentit. Les résultats expérimentaux de l'oxydation sous atmosphère d'un mélange 3 % O_2 + 97 % N_2, semblent alors être en accord avec la modélisation numérique ; et au bout de 48 heures, 60 % C_{ini} de conversion de *n*-octane sont atteints. En revanche, expérience et modélisation numérique divergent légèrement dans le cas de l'oxydation en présence d'air artificiel (20 % O_2 + 80 % N_2) ; après 48 heures, la modélisation prévoit un taux de conversion du *n*-octane de 70 % C_{ini}, alors que lors des expériences un taux de 60 % C_{ini} a été atteint (Figure V. 10).

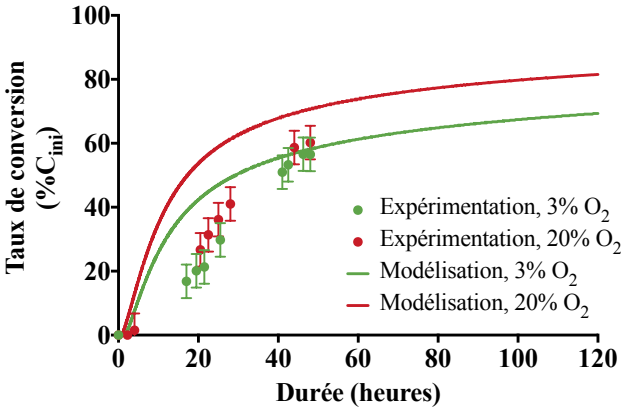


Figure V. 10 : Taux de conversion du *n*-octane lors de l'oxydation du mélange méthane + *n*-octane en présence de 3 % O_2 ou 20 % O_2, par modélisation expérimentale et numérique. Condition expérimentale : 150 °C, 200 bar.

Même si la modélisation n'est pas totalement en accord avec les résultats expérimentaux, elle semble fournir des résultats cohérents avec nos expériences. En effet, les expériences et les modélisations numériques révèlent une cinétique d'oxydation du *n*-octane plus lente en présence de méthane que lors de l'oxydation du *n*-octane pur. En revanche, il est important de noter que la modélisation suggère une forte influence de la proportion initiale d'oxygène lors de l'oxydation du *n*-octane en présence de méthane avec des taux de conversion de 69 % C_{ini} et 81 % C_{ini} pour respectivement 3 et 20 % d'oxygène initial. Cet effet de la teneur en oxygène initiale est également observé dans nos expériences d'oxydation du mélange, mais de façon plus limitée avec des taux de conversion du *n*-octane de 56 % C_{ini} et 59 % C_{ini} pour respectivement 3 et 20 % d'oxygène.

3.4 Discussions

Les résultats expérimentaux et de modélisation révèlent les effets (i) de la concentration initiale en oxygène, et (ii) de la présence de méthane, sur la cinétique de l'oxydation des hydrocarbures.

3.4.1 Effet de la concentration en oxygène

La modélisation semble souligner un effet non négligeable de la concentration initiale en oxygène sur la cinétique des réactions d'oxydation des hydrocarbures. En effet, principalement en présence de méthane, l'oxydation du *n*-octane apparaît plus lente en présence de 3 % d'oxygène initial qu'en présence de 20 % d'oxygène initial.

L'oxydation des hydrocarbures débute par des réactions d'amorçages. A basse température, les réactions bimoléculaires avec l'oxygène sont prépondérantes. Ainsi l'oxygène vient arracher un atome d'hydrogène au réactif organique de départ pour créer les premiers radicaux alkyles R• (R4), contenant le même nombre de carbone que le réactif de départ. D'autres radicaux alkyles sont également formés au cours de l'oxydation, et sont composés d'un nombre de carbone inférieur à celui du réactif de départ. On parle de radicaux alkyles moins.

Tous ces radicaux alkyles réagissent principalement par addition d'oxygène pour former des radicaux péroxyalkyles ROO• (R5), mais ils peuvent également réagir avec le réactif de départ par métathèse (R6).

(R4) $RH + O_2 \rightarrow R\bullet + HO_2\bullet$

(R5) $R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$

(R6) $R\bullet + RH \rightarrow RH + R\bullet$

La diminution de la concentration initiale en oxygène entraîne une augmentation de ces réactions de métathèse. Ainsi, l'augmentation des réactions de métathèses entre le *n*-octane et les radicaux alkyles va entraîner un léger accroissement de la consommation du *n*-octane en présence de 3 % d'oxygène initial et par conséquent diminuer le nombre de produits oxygénés formés.

Cet effet semble négligeable lors de l'oxydation du *n*-octane pur, et sa conversion peut être considérée comme similaire en présence de 3 et 20 % d'oxygène initial.

3.4.2 Effet de la présence de méthane

Lors de l'oxydation du mélange binaire méthane + *n*-octane, les radicaux alkyles produits (radicaux issus du réactif de départ et radicaux alkyles moins), peuvent réagir par métathèse à la fois avec le *n*-octane mais également avec le méthane, présent en forte proportion.

Ainsi la conversion du *n*-octane diminue en présence de méthane, quelle que soit la concentration initiale en oxygène. Le méthane peut donc être considéré comme un **inhibiteur de l'oxydation** du *n*-octane.

L'oxydation des hydrocarbures conduit à la formation de nombreux radicaux alkyles. Ces radicaux alkyles permettent la formation de peroxydes par propagation. En présence d'un inhibiteur de réactions d'oxydation, la production des peroxydes est réduite. En effet, l'inhibiteur, ici le méthane, s'insère dans les boucles de propagation par le biais de réactions de métathèse, et limite ainsi l'addition d'oxygène sur les radicaux alkyles, entraînant une diminution de la production de peroxydes (Scacchi et al. 1996) (Figure V.10). La présence d'un inhibiteur réduit donc la cinétique de l'oxydation. Dans notre cas, le méthane limite l'oxydation du *n*-octane.

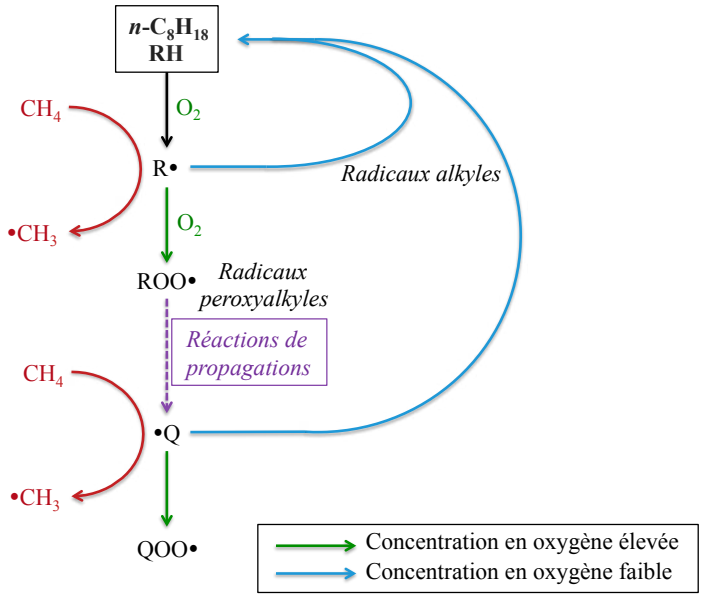


Figure V. 11 : Schéma du mécanisme d'oxydation et prépondérance des réactions lorsque la concentration en oxygène est élevée ou faible et en présence de méthane.

3.4.3 Divergences entre simulation expérimentale et simulation numérique

La modélisation présente une divergence avec les expériences d'oxydation du mélange binaire, en présence de 20 % d'oxygène initial. En effet, la conversion du *n*-octane observée lors des expériences est plus faible que celle qui a été modélisée.

Cette différence peut être expliquée par le fait que le mécanisme binaire n'a été que partiellement couplé. Des réactions de métathèses sont manquantes et aucune réaction de terminaisons de croisement n'a été écrite. De plus certains paramètres cinétiques restent mal définis dans le mécanisme (constante de vitesse).

Même si le modèle cinétique d'oxydation du mélange binaire n'est pas exhaustif, des résultats satisfaisants ont pu être obtenus (tendances similaires). Le mécanisme réactionnel peut ainsi être utilisé pour déterminer la réactivité des hydrocarbures pour l'étude d'un cas réel de CTSC similaire à celui de Lacq-Rousse.

4. APPLICATION A UN SITE DE STOCKAGE SIMILAIRE A CELUI DE ROUSSE

Des simulations sont effectuées à partir du mécanisme binaire méthane + *n*-octane dans le but de déterminer le type d'oxydation, modérée ou auto-inflammation, ainsi que l'évolution de la composition d'un gaz naturel similaire à celui de Rousse, 2 ans après l'arrêt de l'injection de $CO_2 + O_2$.

4.1 Conditions des simulations numériques

Les modélisations sont réalisées dans les conditions de température et de pression de Rousse, 150 °C, 80 bar, pendant 2 ans.

Les proportions des réactifs sont calculées à partir des données de pression du site de stockage de Lacq-Rousse. Le réservoir de Lacq-Rousse ayant une pression initiale avant le début de l'injection de CO_2 de 30 bar, 91,7 % de 30 bar est associé à du méthane, et 8,3 % de 30 bar est assimilé à du *n*-octane (composition du gaz naturel de Rousse – 91,7 % méthane + 8,3 % n-octane, § 3). A la fin de l'injection de CO_2, la pression du réservoir atteint 80 bar ; on en déduit que 50 bar de gaz a été injecté dans le réservoir. En utilisant des proportions réalistes de CO_2 (93 %) et O_2 (7 %), d'un site de CTSC avec captage par oxy-combustion, 93 % de 50 bar est associé à du CO_2 et 7 % de 50 bar est associé à O_2. Les fractions molaires sont données ci-dessous :

$X_{CH4} = 0,3439$
$X_{C8H18} = 0,0310$
$X_{O2} = 0,0438$
$X_{CO2} = 0,5813$

La modélisation nécessite de faire quelques suppositions. Le système est considéré comme fermé (volume de 500 ml) et isotherme, sans injection en continu de $CO_2 + O_2$. En effet, la totalité du gaz est injectée au début de l'expérience, avant de lancer la chauffe du système (Chapitre 2, § 4.2) Les interactions avec la roche réservoir sont négligées, comme les réactions chimiques avec les minéraux, l'influence des propriétés thermiques et pétrophysiques des roches.

4.2 Résultats

La température et la pression restent constantes durant toute la simulation. Le taux de conversion du *n*-octane augmente rapidement au début de la simulation après un délai de 3 jours. Après 4 mois, la cinétique de la consommation de *n*-octane diminue, et le taux de conversion du *n*-octane atteint 100 % C_{ini} après 22 mois. Le taux de conversion du méthane reste faible et atteint 0,5 % C_{ini} après 7 mois. 60 % O_{ini} est consommé après 2 ans de simulation (Figure V. 12).

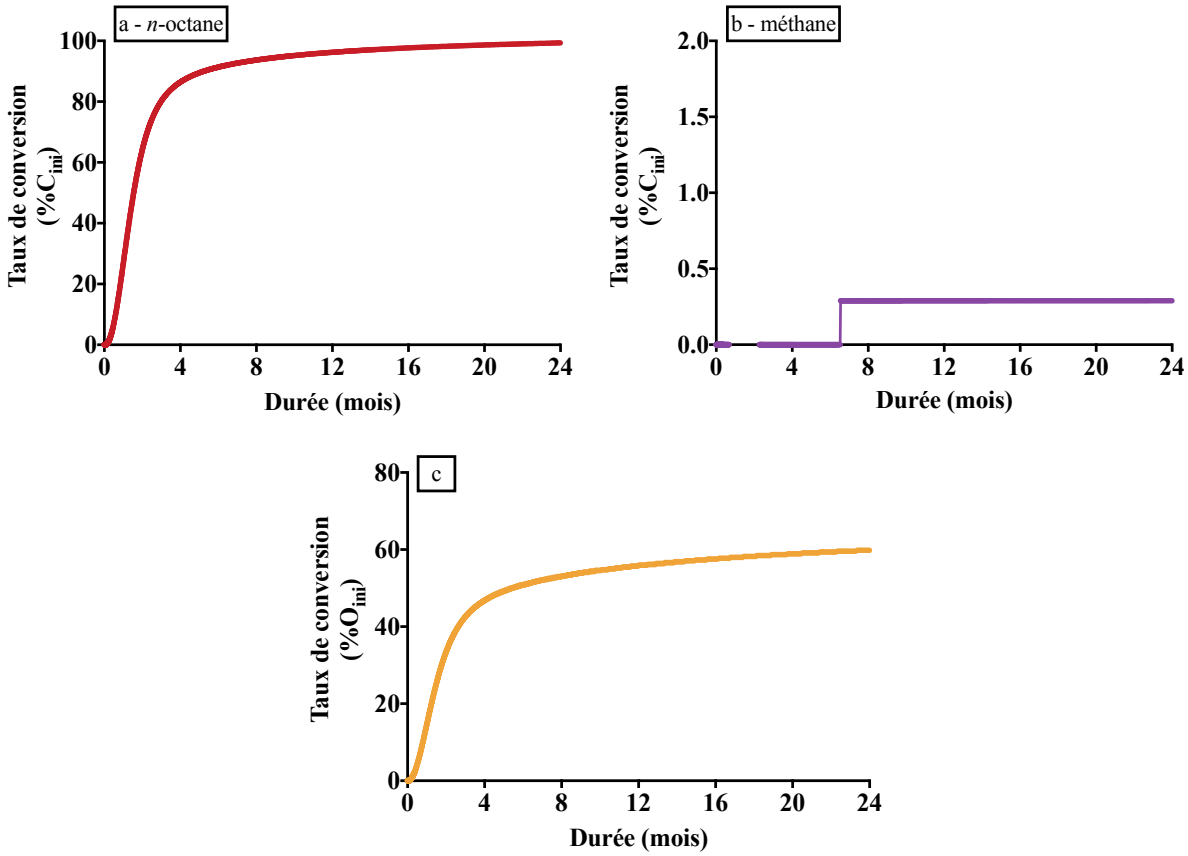


Figure V. 12 : Taux de conversion a) du *n*-octane, b) du CH_4, et c) de l'oxygène, dans les conditions de stockage de Rousse, sur 2 années.

4.3 Discussions et conclusions

La simulation de stockage de CO_2 (93 %) + O_2 (7 %), dans un site équivalent à celui de Lacq-Rousse, pilote de CTSC réalisé par Total de 2010 à 2013, présente une oxydation modérée mais relativement rapide des hydrocarbures encore présents dans le réservoir. Il n'y a pas d'auto-inflammation au cours des 2 premières années. Les hydrocarbures lourds (C_6 +) sont les plus sensibles à cette oxydation. En effet, le méthane très stable, est faiblement oxydé.

De plus, l'oxydation souligne la formation de nombreux composés oxygénés, et donc une modification de la composition du gaz naturel de Rousse. Enfin, les résultats montrent également la présence d'oxygène résiduel après la consommation complète des hydrocarbures

lourds. Cet oxygène encore présent dans des proportions non négligeables peut induire l'oxydation des hydrocarbures restants, des phases minérales, et entraîner potentiellement (i) des risques d'explosivité et (ii) la modification des propriétés du réservoir.

Même si de nombreuses incertitudes persistent dans ces simulations, avec de nombreuses suppositions faites et des paramètres de réservoirs négligés, notamment les interactions chimiques avec les minéraux du réservoir et leurs propriétés thermiques et pétrophysiques, ces résultats démontrent l'oxydation des hydrocarbures résiduels dans les systèmes de CTSC avec captage par oxy-combustion. Ils confirment donc la nécessité de poursuivre le développement d'outil de prédiction fiable pour mieux contraindre le devenir des systèmes d'injection de CO_2 en présence d'oxygène.

5. CONCLUSIONS

Dans un premier temps, l'étude expérimentale de l'oxydation du méthane pur dans des conditions de réservoirs pétroliers, a révélé une remarquable stabilité de ce composé. Ces résultats sont en accord avec les prédictions déduites des modélisations numériques. Néanmoins, les modèles cinétiques ne prédisent aucune conversion du méthane, alors que nos expériences montrent qu'après seulement 48 heures, une oxydation certes limitée et lente mais bien réelle, a lieu.

L'étude de l'oxydation du mélange méthane + *n*-octane a permis de mettre en évidence (i) l'effet de la concentration en oxygène et (ii) l'effet de la présence de méthane, sur l'oxydation du *n*-octane. Ainsi, l'augmentation de la concentration en oxygène semble entraîner une augmentation de la cinétique de l'oxydation sur des temps courts. Par ailleurs, le méthane joue le rôle d'**inhibiteur de l'oxydation** du *n*-octane.

Un modèle cinétique détaillé mais pour l'instant non exhaustif a été construit et utilisé pour simuler la cinétique d'oxydation du mélange méthane + *n*-octane, via le couplage des mécanismes d'oxydation du méthane et du *n*-octane. Un accord satisfaisant entre le mécanisme binaire et les résultats expérimentaux peut être considéré, même si des incertitudes de modélisation persistent encore, liées à l'absence de certaines réactions de couplage. Ces réactions importantes, devraient être a posteriori ajoutées dans le modèle afin de l'améliorer. Le développement de ce modèle pourrait ainsi permettre à la fois de (i) déterminer les conditions conduisant à l'apparition d'une auto-inflammation, et (ii) suivre l'évolution de la composition des hydrocarbures résiduels d'un réservoir pétrolier déplété, pour la surveillance d'un site de CTSC ou dans le cas de la mise en place d'un processus d'EOR.

Il est important de noter que la modélisation effectuée dans les conditions, certes simplifiées, d'un site similaire à celui de Rousse (température, pression, et composition des gaz), a montré une oxydation modérée mais relativement rapide, même en présence de forte proportion de méthane (effet inhibiteur).
Toutefois, la modélisation ne prend pas en compte (i) les réactions des gaz co-injectés avec le CO_2, avec les minéraux de la roche réservoir, ni (ii) les propriétés thermiques et pétrophysiques de la roche.

Le chapitre suivant présente la **modélisation dynamique** d'un site similaire à celui du pilote de captage transport et stockage de CO_2 de Lacq-Rousse, avec la simulation d'une injection en continu des gaz $CO_2 + O_2$ et la **prise en compte des propriétés thermiques** des roches du réservoir.

REFERENCES :

Bahrini, C., Herbinet, O., Glaude, P.-A., Schoemaecker, C., Fittschen, C. and Battin-Leclerc, F. (2012). Detection of some stable species during the oxidation of methane by coupling a jet-stirred reactor (JSR) to cw-CRDS. Chemical Physics Letters **534**(0): 1-7.

Barbe, P., Battin-Leclerc, F. and Come, G. M. (1995). Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K. Les Ulis, FRANCE, EDP Sciences.

Belmekki, N., Glaude, P. A., Da Costa, I., Fournet, R. and Battin-Leclerc, F. (2002). Experimental and modeling study of the oxidation of 1-butyne and 2-butyne. International Journal of Chemical Kinetics **34**(3): 172-183.

Caron, M., Goethals, M., De Smedt, G., Berghmans, J., Vliegen, S., Van't Oost, E. and van den Aarssen, A. (1999). Pressure dependence of the auto-ignition temperature of methane/air mixtures. Journal of Hazardous Materials **65**(3): 233-244.

De Chevilly, F., Colo, G., Henry, G., Nicolai, A., Quoix, J. and Winnock, E. (1969). Meillon-Rousse natural gas field and stratigraphic deep structure of Pau anticline, South-West France. Inst francais du petrole et annales des combustibles liquides **24**(5): 564-578.

El bakali, A., Pillier, L., Desgroux, P., Lefort, B., Gasnot, L., Pauwels, J. F. and Da Costa, I. (2006). NO prediction in natural gas flames using GDF-Kin®3.0 mechanism NCN and HCN contribution to prompt-NO formation. Fuel **85**(7-8): 896-909.

Fournet, R., Bauge, J. C. and Battin-Leclerc, F. (1999). Experimental and modeling of oxidation of acetylene, propyne, allene and 1,3-butadiene. International Journal of Chemical Kinetics **31**(5): 361-379.

Gapillou, C., Thibeau, S., Mouronval, G. and Lescanne, M. (2009). Building a geocellular model of the sedimentary column at Rousse CO2 geological storage site (Aquitaine, France) as a tool to evaluate a theorical maximum injection pressure. Energy Procedia **1**(1): 2937-2944.

Hughes, K. J., Turanyi, T., Clague, A. R. and Pilling, M. J. (2001). Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. International Journal of Chemical Kinetics **33**(9): 513-538.

Husson, B., Ferrari, M., Herbinet, O., Ahmed, S. S., Glaude, P.-A. and Battin-Leclerc, F. (2013). New experimental evidence and modeling study of the ethylbenzene oxidation. Proceedings of the Combustion Institute **34**(1): 325-333.

Konnov, A. A. (2000). Development and validation of a detailed reaction mechanism for the combustion of small hydrocarbons. 28-th Symposium (Int.) on Combustion, Edinburgh **Abstr. Symp. Pap**: 317.

Niu, B., Ren, S., Liu, Y., Wang, D., Tang, L. and B., C. (2011). Low-temperature oxidation of oil components in an air injection process for improved oil recovery. Energy & Fuels **25**(10): 4299-4304.

Renard, S. (2010). Rôle des gaz annexes sur l'évolution géochimique d'un site de stockage de dioxyde de carbone. Application à des réservoirs carbonatés., INP Lorraine, PhD.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P., Lescanne, M. and Randi, A. (2011). Geochemical study of the reactivity of a carbonate rock in a geological storage of CO_2 : Implications of co-injected gases. Energy Procedia **4**(0): 5364-5369.

Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J.-F. and Zahraa, O. (1996). Cinétique et catalyse.

Zhang, J., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P. M., Wild, G. and Commenge, J. M. (2011). Direct conversion of methane in formaldehyde at very short residence time. Chemical Engineering Science **66**(24): 6331-6340.

CHAPITRE 6 :

Modélisation dynamique – Application au site de stockage de Lacq-Rousse

TABLE DES MATIERES

1. Intérêts de la modelisation dynamique 229

2. Modèle statique 231

2.1 Conditions et paramètres de la modélisation 231

2.2 Résultats du modèle statique 232

3. – Modèle dynamique 233

3.1 Conditions et paramètres de la modélisation 233

3.1.1 Modèle mathématique 234

3.1.2 Description du système pétrolier modélisé 236

3.1.3 Transport de matière et transfert d'énergie thermique 237

3.1.4 Paramètres de la modélisation dynamique 237

3.2 Modèle dynamique avec enthalpie de réaction constante 239

3.3 Modélisation dynamique avec variation de l'enthalpie au cours de l'oxydation 240

3.3.1 Calcul de la variation de l'enthalpie 240

3.3.2 Résultats de la modélisation avec variation de l'enthalpie au cours de l'oxydation 241

3.3.3 Influence de la conductivité thermique 242

3.3.4 Influence de la capacité thermique 243

4. Conclusions 245

TABLES DES ILLUSTRATIONS

Figure VI. 1 : Taux de conversion du *n*-octane obtenu par modélisation sous CHEMKIN en conditions isotherme et adiabatique. 230
Figure VI. 2 : Evolution de la température et de la pression, obtenue par modélisation sous CHEMKIN en condition adiabatique. 230
Figure VI. 3 : Taux de conversion du *n*-octane obtenu par modélisation en conditions isothermes sous CHEMKIN et sous COMSOL. 233
Figure VI. 4 : Schéma illustrant le modèle maillé, blocs de matrice solide et fractures 236
Figure VI. 5 : Schéma du système pétrolier utilisé lors de la modélisation dynamique 237
Figure VI. 6 : a) Evolution de la température, b) taux de conversion du *n*-octane, en s'éloignant du puits d'injection après 1500 jours. 239
Figure VI. 7 : Représentation en 3D de l'évolution de la température au sein du réservoir après 2500 jours 240
Figure VI. 8 : Quantité d'énergie thermique dégagée par la réaction d'oxydation du *n*-octane en fonction de sa concentration massique 241
Figure VI. 9 : a) Evolution de la température du réservoir en fonction de la distance au puits et du temps ; b) Taux de conversion du *n*-octane dans le réservoir en fonction de la distance au puits et du temps. 242
Figure VI. 10 : Evolution de la température du réservoir au cours temps, a) pour une conductivité thermique horizontale 10 fois supérieure à la verticale, b) pour une conductivité thermique horizontale 10 fois inférieure à la verticale. 243
Figure VI. 11 : Evolution de la température du réservoir en fonction de la distance au puits et du temps – Cas de forte capacité thermique de la roche réservoir (1500 $J.kg^{-1}.K^{-1}$) 244
Figure VI. 12 : Evolution de la température du réservoir en fonction de la distance au puits et du temps – Cas de faible capacité thermique de la roche réservoir (500 $J.kg^{-1}.K^{-1}$) 244

LISTE DES TABLEAUX

Tableau VI. 1 : Capacité thermique des minéraux principaux du système pétrolier de Rousse 238
Tableau VI. 2 : Conductivité thermique des minéraux principaux du système pétrolier de Rousse 238

Le chapitre 6 présente une modélisation sous **COMSOL Multiphysics**, d'une injection d'air dans un système gazéifère équivalent à celui de Lacq-Rousse.
Cette modélisation a permis de (i) mettre en évidence l'influence des propriétés thermiques (conductivité et capacités thermiques) des roches réservoirs sur l'oxydation des hydrocarbures, et (ii) démontrer que l'apparition d'une auto-inflammation est liée à une compétition entre cinétique de l'oxydation des hydrocarbures et transfert de l'énergie thermique lié aux propriétés thermiques des roches réservoirs.
Ce travail a été réalisé dans le cadre du stage de master 2 de Andrey MYAGKIY (ENSG), intitulé « Modeling of reaction kinetics and transport of oxidized oil in reservoir of hydrocarbon ». Ce stage, que j'ai encadré, a été réalisé, au sein du laboratoire GeoRessources, en collaboration avec le LEMTA (Laboratoire d'Energétique et de Mécanique Théorique et Appliquée), le LRGP (laboratoire Réactions et Génie des Procédés) et le LIEC (Laboratoire interdisciplinaire des Environnements Continentaux), et supervisé par Irina PANFILOVA, Pierre FAURE, Jacques PIRONON, Pranay MORAJKAR et Valérie BURKLE-VITZTHUM.

1. INTERETS DE LA MODELISATION DYNAMIQUE

La totalité des expériences d'oxydation réalisées au laboratoire ont été faites en système isotherme ; de la même façon, la modélisation sous CHEMKIN a été effectuée en conditions isothermes. Le logiciel CHEMKIN permet néanmoins, de faire des simulations également en conditions adiabatiques en utilisant les même mécanismes. Cependant, les réservoirs pétroliers ont probablement un comportement intermédiaire entre un système thermique adiabatique et isotherme. Il est donc essentiel d'étudier l'influence des propriétés thermiques des roches du réservoir sur l'oxydation des hydrocarbures, à température et pression de réservoirs pétroliers.

Les résultats issus de modélisations de l'oxydation du *n*-octane seul sous CHEMKIN en conditions adiabatique ou isotherme ont été comparés afin d'évaluer l'influence des propriétés thermiques d'un système pétrolier sur la cinétique de l'oxydation des hydrocarbures. Cette modélisation a été effectuée en conservant les mêmes paramètres initiaux de température, de pression, et les mêmes fractions molaires de réactifs mais soit en conditions isothermes, soit en conditions adiabatiques.

- ***Adiabatique :***

Lors de la modélisation en conditions adiabatiques, le taux de conversion du *n*-octane augmente très rapidement jusqu'à atteindre 100 % C_{ini} après un délai de 10 heures (Figure VI. 1). La température et la pression augmentent très rapidement et atteignent respectivement, 810 °C et 520 bar, après 10 heures (Figure VI. 2). Ce phénomène est dû à l'exothermicité des réactions d'oxydation et est associé à une auto-inflammation.

- ***Isotherme :***

En conditions isothermes, le taux de conversion augmente rapidement après un délai de 3 heures. La cinétique d'oxydation du *n*-octane ralentit après 40 heures, et le taux de conversion atteint 100 % C_{ini} après 500 heures (Figure VI. 1). La pression reste constante (tout comme la température, puisque le système est isotherme) durant toute la simulation à 200 bar.

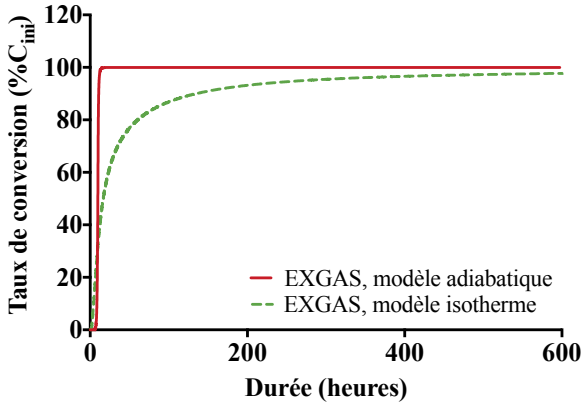


Figure VI. 1 : Taux de conversion du *n*-octane obtenu par modélisation sous CHEMKIN en conditions isotherme et adiabatique.

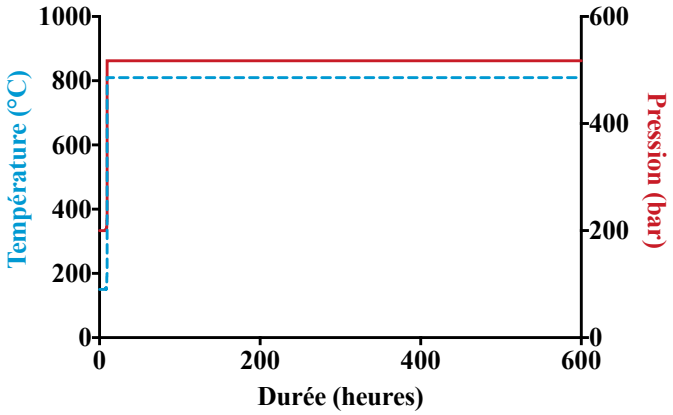


Figure VI. 2 : Evolution de la température et de la pression, obtenue par modélisation sous CHEMKIN en condition adiabatique.

La modélisation décrit deux types d'oxydation, dépendant des conditions thermiques. Ainsi dans les mêmes conditions de température et de pression initiales, lorsque le système est isotherme, la modélisation prévoit une oxydation modérée, et lorsque le système est adiabatique, la modélisation décrit une oxydation forte, correspondant à une auto-inflammation.

Ces résultats montrent que suivant les propriétés thermiques du milieu, la cinétique de l'oxydation et donc le type d'oxydation, sont différents. Il est donc essentiel de prendre en compte dans les modélisations, les propriétés thermiques des réservoirs pétroliers, et donc de réaliser des simulations non plus en conditions extrêmes, isothermes ou adiabatiques, mais compatibles avec le réservoir étudié.

Le logiciel **Comsol Multiphysics** a été choisi, dans le cadre de ce volet de thèse pour sa simplicité d'utilisation, afin d'effectuer une première approche de modélisation numérique tout en incluant plusieurs phénomènes physiques. Comsol Multiphysics est en effet, un logiciel de calcul numérique permettant de modéliser un grand nombre de phénomènes,

comme la mécanique des fluides, le transfert de chaleur, la réactivité chimique... La modélisation de géométrie 3D complexe du réservoir est également possible.

Deux types de modèle sous COMSOL Multiphysics ont été réalisés, (i) un **modèle statique** qui a permis de définir les paramètres cinétiques à entrer sous COMSOL et conduisant à la même cinétique d'oxydation du *n*-octane que celle obtenue par le modèle cinétique détaillé, et (ii) un **modèle dynamique** qui a permis d'étudier l'influence des propriétés thermiques des systèmes pétroliers dans la compétition entre cinétique de l'oxydation des hydrocarbures et transfert de l'énergie thermique lié aux propriétés thermiques des roches du système.

La modélisation sous COMSOL Multiphysics a été effectuée en utilisant le mécanisme réactionnel d'oxydation du *n*-octane, car ce dernier présente une bonne correspondance avec les résultats expérimentaux (chapitre 4).

2. MODELE STATIQUE

2.1 Conditions et paramètres de la modélisation

COMSOL Multiphysics est un logiciel de simulation numérique basé sur la méthode des éléments finis. Ce logiciel ne peut prendre en compte qu'un mécanisme composé d'une dizaine de réactions au maximum. Il est donc impossible d'entrer dans COMSOL, le mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation du *n*-octane, développé via CHEMKIN (environ 3000 réactions élémentaires). Dans les buts d'adopter ce mécanisme cinétique détaillé au logiciel, une réaction simplifiée avec les pseudo-composantes a donc été choisi pour modéliser l'oxydation des hydrocarbures en conditions de réservoirs pétroliers sous COMSOL (R1).

(R1)

$$[n\text{-}C_8H_{18}] + \mu_{oxygène}\,[O_2] \rightarrow \mu_{gaz}\,[\text{Produits gazeux}]$$

Avec les coefficients stoechiométriques de masse $\mu_{oxygène}$ et μ_{gaz}, satisfaisant l'équation de bilan de la masse suivante : $1 + \mu_{oxygène} = \mu_{gaz}$

Il est alors nécessaire de calculer les paramètres cinétiques (énergie d'activation Ea, et facteur pré-exponentiel A) de cette réaction simplifiée, permettant de décrire la réactivité et la cinétique de l'oxydation du *n*-octane, obtenues par la modélisation sous CHEMKIN.

Pour cela, un modèle statique a été simulé sous COMSOL. Il représente notre dispositif expérimental, un réacteur fermé de 500 ml, isotherme, homogène en tout point en température, pression et concentrations des réactifs. Il ne prend en compte que la cinétique de l'oxydation des hydrocarbures.

Les fractions molaires et les conditions de température et pression, entrées sous COMSOL sont celles de l'expérience n°6 (Chapitre 2 – Paragraphe 4.2).

$X_{n\text{-}C8H18} = 0{,}00307$
$X_{N2} = 0{,}798$
$X_{O2} = 0{,}199$
T = 150 °C
P = 200 bar

Dans ces conditions de température et de pression, tous les composés sont considérés comme gazeux.
La réaction chimique entrée sous COMSOL est la suivante (R2) :

(R2)

$$n\text{-}C_8H_{18}\ (g) + 12{,}5\ O_2\ (g) \rightarrow CO_2\ (g) + 9\ H_2O\ (g)$$

La consommation du *n*-octane est modélisée par l'équation du second ordre (R3), suivante :

(R3)

$$W = -\frac{d\,C_{octane}}{d\,t} = k\,C_{octane}^2$$

Avec (loi (Arrhenius 1889)

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

Avec :
C_{octane} : concentration du *n*-octane (mol.m-3)
A : paramètre d'Arrhenius ($m^3.mol^{-1}.s^{-1}$)
Ea : énergie d'activation ($J.mol^{-1}$)
R : constante des gaz parfaits (8,31441 $J.mol^{-1}.K^{-1}$)
T : température (K)
W : vitesse de la réaction ($mol/m^3.s$)

2.2 Résultats du modèle statique

Les paramètres cinétiques sont choisis de façon à reproduire au mieux la consommation du *n*-octane obtenue sous CHEMKIN. Ainsi une reproduction satisfaisante a été obtenue avec les paramètres cinétiques suivants (Figure VI. 3) :

Ea = 100 $KJ.mol^{-1}$
A = $2{,}3.10^6$ $m^3/mol.s$

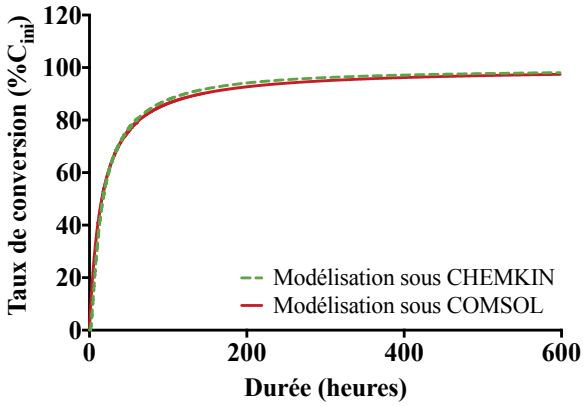


Figure VI. 3 : Taux de conversion du *n*-octane obtenu par modélisation en conditions isothermes sous CHEMKIN et sous COMSOL.

Les paramètres cinétiques, Ea et A, ont ensuite pu être utilisés dans un modèle dynamique simulé sous COMSOL.

3. – MODELE DYNAMIQUE

3.1 Conditions et paramètres de la modélisation

Dans un second temps un modèle dynamique a été construit. Il représente un système gazéifère similaire à celui de Rousse, et prend en compte sa roche réservoir, mais également les roches de couverture et sous-jacentes, ainsi que leurs compositions. Les propriétés thermiques des roches de ce système ont été calculées et entrées sous COMSOL. De plus, les conditions de température et de pression utilisées sont celles du système gazéifère de Rousse.

En revanche, un certain nombre d'approximations sont faites : les hydrocarbures contenus dans le réservoir sont considérés comme étant uniquement du *n*-octane, le mélange de gaz injecté modélisé contient 20% d'oxygène (air (N_2 (80 %) + O_2 (20 %)).

Le modèle dynamique COMSOL est un modèle géochimique et hydrodynamique, qui permet de simuler un flux (matière et énergie) dans un système poreux. Il s'agit donc d'un modèle de transport des réactifs qui permet de prédire la distribution dans l'espace et le temps des produits de réaction, et qui inclut l'exothermicité des réactions et leurs cinétiques. De plus, il prend en compte la gravité et la propagation du flux en 3 dimensions.

Cette modélisation a nécessité de faire quelques hypothèses :

- les pores, et la roche (matrice solide) sont à l'équilibre thermique.
- l'équation d'état de la phase gaz utilisée est celle des gaz parfaits.
- les capacités thermiques des gaz sont négligeables par rapport à celles des roches.
- le mélange de gaz injecté CO_2 + O_2 ne réagit pas avec les minéraux.

3.1.1 Modèle mathématique

Les lois de conservation de masse et d'énergie sont utilisées. Les équations décrivent un seul flux (mélange homogène) dans un milieu poreux, et incluent :

- l'équation de la chaleur au sein du réservoir (R4)
- les équations de conservation de la masse pour le *n*-C_8H_{18}, O_2, les produits gazeux (R5) et N_2 (R6)
- l'équation dynamique liée à la loi de Darcy (R7), décrivant la vitesse des gaz dans le réservoir, dépendant de la perméabilité de la matrice solide (roche), de la viscosité des fluides et des changements de pression.
- l'équation de Liebenson pour la pression (R8), décrivant la distribution de la pression dans le réservoir dans le cas des gaz parfaits.
- l'équation décrivant la viscosité de l'azote (R9). En effet, l'azote représentant environ 80 % des gaz, la viscosité totale est considérée comme étant égale à celle de l'azote.
- l'équation décrivant le poids moléculaire des gaz (R10)
- l'équation d'état des gaz (R11)

Les équations sont écrites en fraction massique.

(R4 – (Fourier 1822)

$$(1-\phi)\mathbb{C}_s\,\rho_s\,\frac{\partial T}{\partial t} + \phi\,\mathbb{C}_g\,\rho_g\,\frac{\partial T}{\partial t} + \mathbb{C}_g\,\rho_g\,\upsilon\,\frac{\partial T}{\partial x} = \lambda\,\frac{\partial^2 T}{\partial^2 x} + Q$$

Variation de la chaleur dans la matrice solide (roche) au cours du temps	**Variation de la chaleur dans le gaz au cours du temps**	**Convection de la chaleur via le gaz**	**Conduction de la chaleur via la matrice solide (roche)**

Avec :

T : la température (K)

Φ : la porosité

$\mathbb{C}_s$: la capacité thermique de la matrice solide ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

$\mathbb{C}_g$: la capacité thermique des gaz ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

ρ_s : la densité de la matrice solide

ρ_g : la densité des gaz

υ : la vitesse de Darcy ($m.s^{-1}$)

λ : la conductivité thermique effective du système ($W.mol^{-1}.K^{-1}$)

Q : la source de chaleur

t : temps

x : coordonnée spatiale

(R5 – (Fick 1855)

$$\phi \frac{\partial (\rho_g C^i)}{\partial t} + \mathrm{div}\left(\rho_g C^i \upsilon\right) = \mathrm{div}\left(\phi D^i \rho_g \mathrm{grad} C^i\right) - \rho_g^0 W, \; i\text{=octane, oxygène, pg}$$

Terme d'accumulation des réactifs au cours du temps | **Terme de convection** | **Terme de diffusion** | **Terme de source lié à la réaction chimique**

(R6)

$$\tilde{C}_{N2} = 1 - \tilde{C}_{octane} - \tilde{C}_{oxygène} - \tilde{C}_{pg}$$

Avec :
$\tilde{C}_i$: la fraction massique du composé *i, i=octane, oxygène, pg, N2*
D_{ij} : le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
W : le taux de réaction

(R7 – (Darcy 1856)

$$\upsilon = -\frac{k}{\eta\,(\mathrm{grad}\,P + \rho_g * g * \mathrm{grad}\,z)}$$

Avec :
P : la pression (Pa)
k : la perméabilité absolue (D)
η : la viscosité de l'azote (Pa.s)
g : l'accélération de la pesanteur (9,81 $m.s^{-2}$)

(R8 – (Leibenson 1934)

$$\phi \frac{\partial P}{\partial t} = \mathrm{div}\left(\frac{k}{\eta} P \,\mathrm{grad}\, P\right)$$

(R9 – (Sutherland 1893)

$$\eta = \eta_0 * \frac{a}{b} * \left(\frac{T}{T_0}\right)^{\frac{3}{2}}$$

Avec :
T_O = 300 K
a = 0,308 * T_O + 111
b = 0,308 * T + 111

(R10)

$$M = M_{octane} C_{octane} + M_{oxygène} C_{oxygène} + M_{pg} C_{pg} + M_{N2} C_{N2}$$

Avec :
M : la masse molaire du gaz ($g.mol^{-1}$)

(R11)

$$\rho_g = \frac{MP}{RT}$$

3.1.2 Description du système pétrolier modélisé

La géologie du système gazéifère de Rousse est décrite dans le Chapitre 5, § 1. Ce site étant très complexe, il est simplifié pour aboutir au système décrit ci-dessous.

- ***Système fracturé :***

Le modèle permet de simuler un système poreux. Une moyenne des fractures poreuses comme étant un réseau de fractures interconnectées, est calculée (Douglas et al. 1990, Chen et al. 2006). Les moyennes de la porosité et de la perméabilité sont ensuite modélisées en les faisant varier rapidement et de façon discontinue dans tout le système. Ainsi un modèle maillé est créé, contenant des blocs de matrice solide (roche) séparés par des fractures (Figure VI. 4).

Lors de la modélisation, une approche simplifiée est utilisée. Une seule porosité et une seule perméabilité effective sont calculées et sont considérées comme constantes durant les simulations.

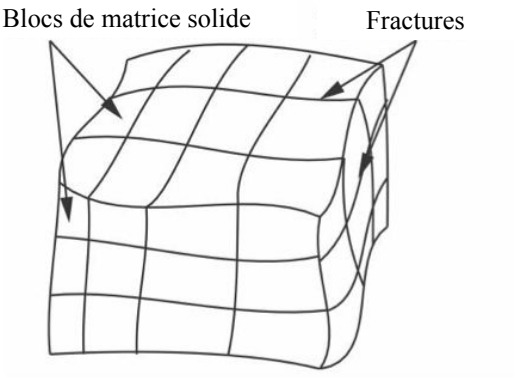


Figure VI. 4 : Schéma illustrant le modèle maillé, blocs de matrice solide et fractures.

- ***Système pétrolier simplifié :***

Le modèle dynamique est cylindrique (diamètre 800 m) et représente un système pétrolier équivalent, avec une roche couverture (100 m d'épaisseur), une roche réservoir (200 m d'épaisseur) et une roche sous-jacente (100 m d'épaisseur). Le modèle est axisymétrique, radial, il est caractérisé par une zone de drainage avec un puits d'injection traversant toute l'épaisseur du réservoir (Figure VI. 5). L'injection est simulée sur toute l'épaisseur du réservoir.

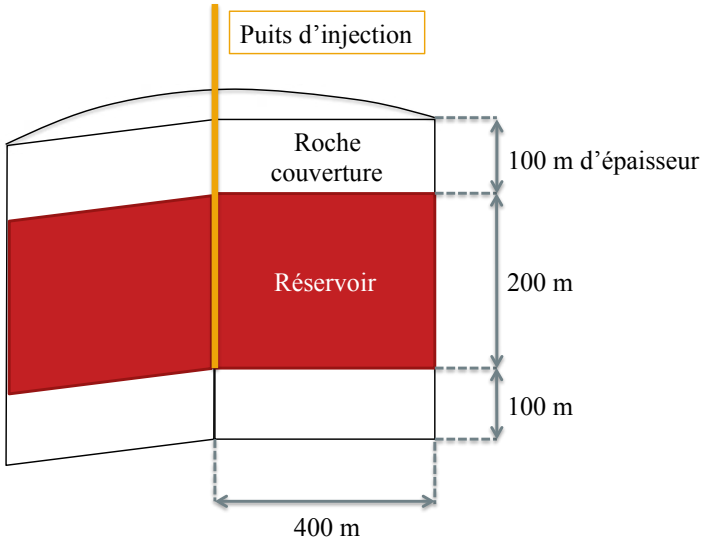


Figure VI. 5 : Schéma du système pétrolier utilisé lors de la modélisation dynamique.

3.1.3 Transport de matière et transfert d'énergie thermique

- ***Transport de matière :***

Au sein du réservoir, un composé peut être transporté par diffusion moléculaire et convection. L'importance relative de ces deux processus est déterminée via le nombre de Péclet. Ce nombre correspond au ratio de deux temps caractéristiques, celui du transport par convection sur le transport par diffusion. La diffusion de matière est négligée.

- ***Transfert d'énergie thermique :***

La chaleur peut être transférée par conduction et convection. Au sein d'un réservoir pétrolier, le transfert par conduction est prédominant lorsque le flux est faible.

3.1.4 Paramètres de la modélisation dynamique

- ***Propriétés thermiques des roches :***

Les propriétés thermiques des roches, capacité et conductivité thermiques, sont liées à leur composition minéralogique, mais également à la température du système (Birch et al. 1940, Krupka et al. 1985).

Les capacités et conductivités thermiques spécifiques des roches sont obtenues en sommant celles des minéraux principaux constituant les roches du système gazéifère de Rousse, selon les équations respectives (R14) et (R15). Les capacités thermiques des minéraux sont données dans le Tableau VI. 1 ; les conductivités thermiques des minéraux sont données dans le Tableau VI. 2.

(R14) – Capacité thermique spécifique d'une roche

$$\mathbb{C}_{roche} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\mathbb{C}_i \, C_i}{C}$$

(R15) – Conductivité thermique spécifique d'une roche

$$\lambda_{roche} = \sum_{i=1}^{n} \frac{\lambda_i \, C_i}{C}$$

Avec :

C_i : Capacité thermique du minéral i ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)

λ_i : Conductivité thermique du minéral i ($W.m^{-1}.K^{-1}$)

C_i : Concentration massique du minéral i (g/m^3)

C : Concentration massique totale (g/m^3)

Tableau VI. 1 : Capacité thermique des minéraux principaux du système pétrolier de Rousse.

Minéral	Température (K)	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)	Température (K)	Capacité thermique ($J.kg^{-1}.K^{-1}$)
Dolomite	620	1188	350	933
Quartz	925	1163	115	319
Calcite	930	1263	293	807

Tableau VI. 2 : Conductivité thermique des minéraux principaux du système pétrolier de Rousse.

Minéral	Température (K)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)	Température (K)	Conductivité thermique ($W.m^{-1}.K^{-1}$)
Dolomite	273	4,98	573	2,55
Quartz	1130	6,19	280	1,34
Calcite	273	4	293	2,13

- ***Données d'entrées :***

Les conditions de température et de pression sont similaires à celles de Rousse. En effet, la température du réservoir est de 150 °C, et le modèle prend en compte un gradient de température de 30 °C/km, augmentant avec la profondeur. Au départ la pression du réservoir déplété est de 30 bar, et l'injection de gaz dans le réservoir se poursuit jusqu'à ce que sa pression atteigne 100 bar. La pression régnant dans le puits d'injection est imposée à 100 bar.

Dans nos conditions de température et de pression, les composés sont considérés comme gazeux. La fraction molaire, dans le réservoir, du *n*-octane est de : $X_{C8H18} = 0{,}00307$. Un mélange de gaz $N_2 + O_2$ est injecté en continu dans le réservoir, sa composition est donnée ci-dessous :

$X_{N2} = 0,798$
$X_{O2} = 0,199$

3.2 Modèle dynamique avec enthalpie de réaction constante

Dans un premier temps, l'enthalpie de la réaction est considérée comme constante et égale à -5112,6 $kJ.mol^{-1}$ (Turns 2012).

Après 1500 jours, la température a augmenté de 7 °C dans la zone proche du puits d'injection, et est égale à 157 °C ; elle diminue lorsqu'on s'éloigne du puits, et atteint la température initiale du réservoir, 150 °C, à 200 m du puits (Figure VI. 6a). Cette élévation de température est associée à l'oxydation de l'hydrocarbure, et notamment à l'exothermicité de la réaction. En effet, le taux de conversion du *n*-octane est égal à 100 % C_{ini} dans la zone proche du puits (entre 0 et 20 m). La conversion du *n*-octane diminue ensuite, lorsque l'on s'éloigne du puits, et atteint 0 % C_{ini} à 350 m du puits (Figure VI. 6b). L'oxydation du *n*-octane a principalement lieu dans la zone proche du puits, où l'on observe à la fois, une augmentation de la température et une consommation du *n*-octane.

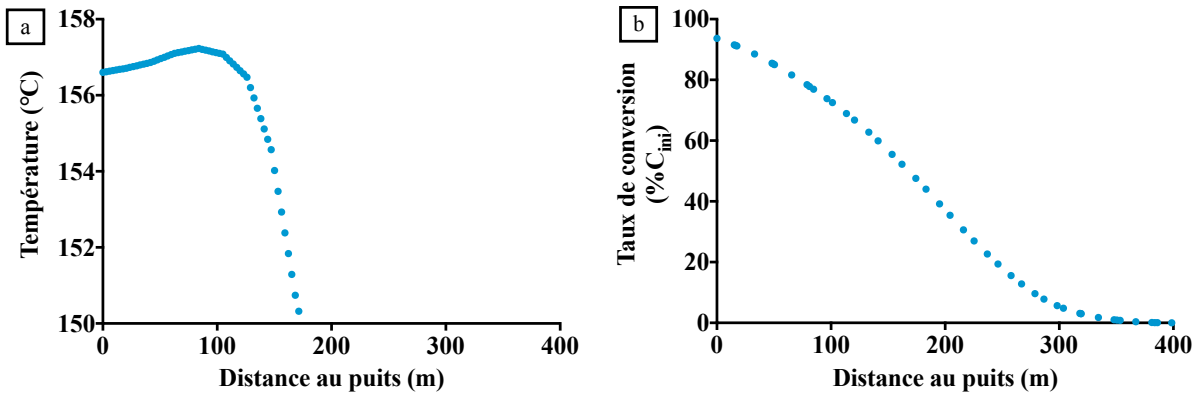


Figure VI. 6 : a) Evolution de la température, b) taux de conversion du *n*-octane, en s'éloignant du puits d'injection après 1500 jours.

Après 2500 jours, la pression du réservoir a atteint 100 bar. La température maximale atteinte est de 170 °C (Figure VI. 7). Le transfert de la chaleur est radial par rapport au puits. La propagation de l'oxydation est donc radiale, puisque l'énergie thermique est apportée par l'oxydation.

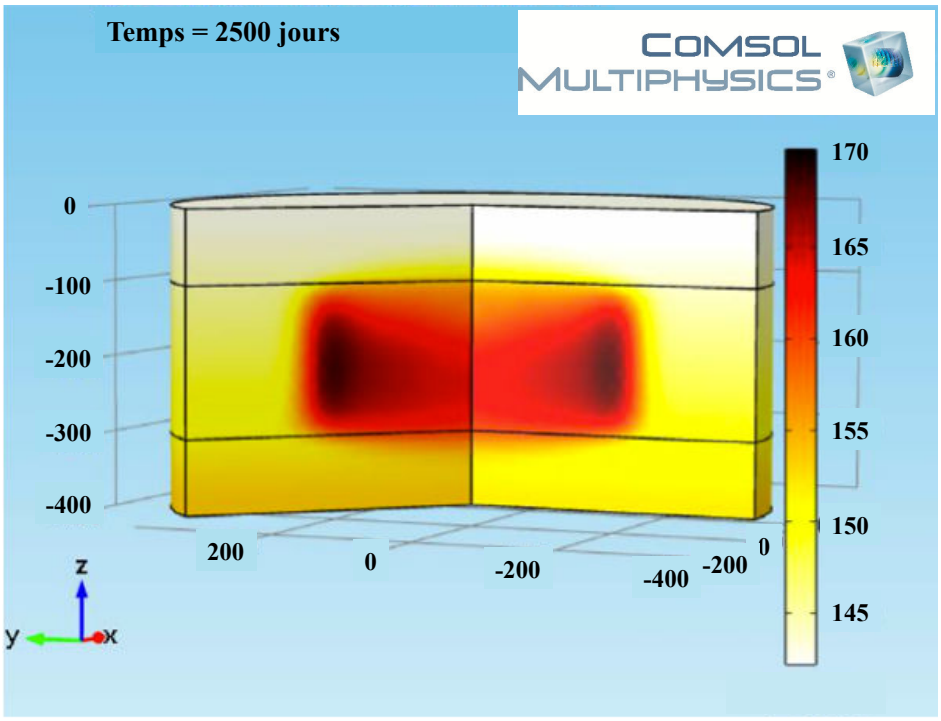


Figure VI. 7 : Représentation en 3D de l'évolution de la température au sein du réservoir après 2500 jours.

Dans ce cas, il n'y a pas d'auto-inflammation, même après 2500 jours. En effet, la température d'auto-inflammation du *n*-octane en présence d'air est de 220 °C (De Soete et al. 1976). Néanmoins, le modèle cinétique n'est pas totalement réaliste. En effet, il est basé sur une réactivité en condition isotherme. Ainsi dans des conditions de réservoirs, la réactivité est sans doute plus élevée, conduisant à un dégagement de chaleur plus grand, et pouvant potentiellement induire une importante augmentation de la température.

De plus, l'enthalpie varie au cours de l'oxydation du *n*-octane et peut influencer la réactivité de l'oxydation sous COMSOL, il est donc essentiel de prendre en compte la variation de l'enthalpie durant l'oxydation de l'hydrocarbure.

3.3 Modélisation dynamique avec variation de l'enthalpie au cours de l'oxydation

3.3.1 Calcul de la variation de l'enthalpie

Dans un second temps, la variation de l'enthalpie a été calculée au cours de l'oxydation du *n*-octane, pour une température constante de 150 °C.

La bibliothèque de logiciel CHEMKIN a été utilisée, et en se basant sur notre mécanisme cinétique détaillé, un mécanisme simplifié a été choisi :

n-C_8H_{18} + O_2 ➔ cétopéroxyde
cétopéroxyde + O_2 ➔ aldéhyde + cétones + CO_2
aldéhyde + O_2 ➔ acide carboxylique + alcool
cétone + O_2 ➔ CO_2
alcool + O_2 ➔ alcène + H_2O
alcène + O_2 ➔ aldéhyde
acide carboxylique + O_2 ➔ CO_2

La variation de l'enthalpie du mécanisme simplifié a été obtenue en réalisant la différence entre la somme des enthalpies de formation des produits et celles des réactifs. Ce processus a été réalisé à différents pas de temps au cours de l'oxydation. Ainsi la Figure VI. 8 présente la quantité d'énergie thermique dégagée par la réaction d'oxydation du *n*-octane en fonction de sa concentration massique. Ces résultats ont été ajoutés à la modélisation COMSOL.

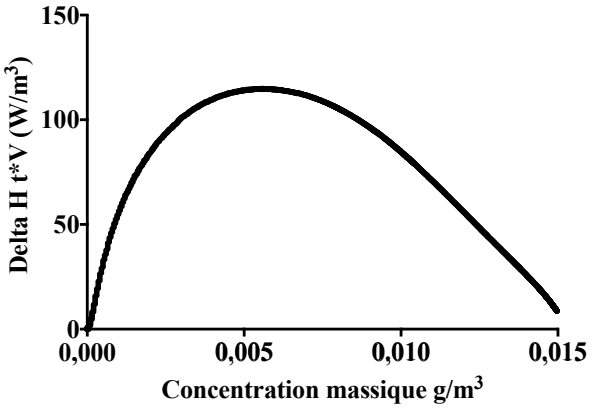


Figure VI. 8 : Quantité d'énergie thermique dégagée par la réaction d'oxydation du *n*-octane en fonction de sa concentration massique.

Dans ces calculs, seul l'avancement de la réaction est pris en compte, et donc la consommation de *n*-octane, les conditions isothermes de la modélisation cinétique sous CHEMKIN imposant une température constante. Cependant, la variation de l'enthalpie est également dépendante de la température ; lors de la modélisation dynamique, l'influence de la température sur l'enthalpie est alors négligée.

3.3.2 Résultats de la modélisation avec variation de l'enthalpie au cours de l'oxydation

La température augmente dans la zone proche du puits d'injection (entre 50 et 100 m), puis diminue lorsque l'on s'éloigne du puits et conserve sa valeur initiale après 200 m. La température augmente également au cours du temps, et la température d'auto-inflammation est atteinte au bout d'un mois (220 °C) dans la zone proche du puits (environ 25 m) (Figure VI. 9a).

Le taux de conversion est très élevé, proche de 100 % C_{ini} dans la zone proche du puits après 10 jours d'injection d'air, et diminue lorsque l'on s'éloigne du puits pour atteindre 0 % C_{ini} entre 200 et 300 m. Le taux de conversion du *n*-octane augmente également au cours du temps. En effet, après 1 mois, la conversion est de 100 % C_{ini} dans les 100 premiers mètres en s'éloignant du puits (Figure VI. 9b).

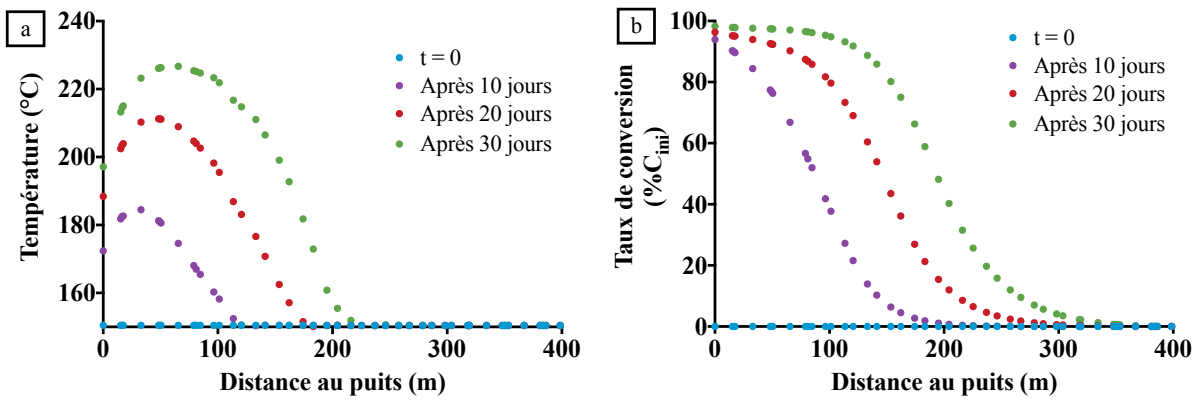


Figure VI. 9 : a) Evolution de la température du réservoir en fonction de la distance au puits et du temps ; b) Taux de conversion du *n*-octane dans le réservoir en fonction de la distance au puits et du temps.

Les résultats de modélisation soulignent une propagation de la réaction d'oxydation en s'éloignant du puits d'injection, avec un transfert d'énergie thermique, et une consommation du *n*-octane. Ainsi dans les conditions de Rousse, en considérant que le réservoir contient uniquement du *n*-octane, la température d'auto-inflammation est atteinte après 1 mois d'injection de mélange N_2 (80 %) + O_2 (20 %). Cependant, la modélisation ne prenant pas en compte l'auto-inflammation, après que le système ait atteint la température dite critique, la modélisation n'est plus valable. En effet, ce processus entraîne une accélération importante de la réactivité jusqu'à une consommation totale du réactif, avec une augmentation importante de la température et de la pression, et la mise en place d'un front de combustion se propageant en s'éloignant du puits d'injection.

Les propriétés thermiques de la roche réservoir et des roches de couverture et sous-jacentes sont déterminées par leur conductivité et leur capacité thermique. Il est donc important de connaître l'influence sur l'oxydation des hydrocarbures (i) de la conductivité thermique horizontale et verticale, (ii) de la capacité thermique du réservoir.

3.3.3 Influence de la conductivité thermique

Pour tester l'influence de la conductivité thermique sur l'oxydation des hydrocarbures, deux modélisations ont été réalisées, avec (i) une conductivité thermique horizontale 10 fois supérieure à la conductivité thermique verticale et, (ii) une conductivité thermique horizontale 10 fois inférieure à la conductivité thermique verticale. Ces modélisations ont été réalisées en conservant les capacités thermiques des roches du système gazéifère de Rousse, ainsi que sa température et sa pression.

Dans les deux cas, la température du réservoir augmente au début de l'injection et atteint son maximum, 270 °C, après 80 jours. La température d'auto-inflammation du *n*-octane est atteinte (220 °C) après 1 mois. Dans le cas d'une conductivité thermique horizontale plus élevée, la température se stabilise à la température maximale (270 °C) et reste constante. En revanche, dans le cas d'une conductivité thermique verticale plus élevée, la température a tendance à diminuer après 80 jours, et atteint 250 °C après 300 jours (Figure VI. 10).

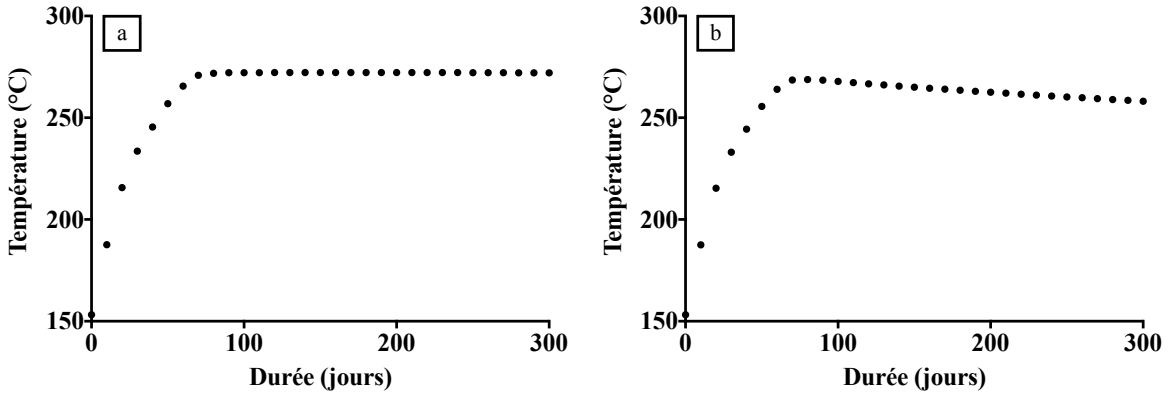


Figure VI. 10 : Evolution de la température du réservoir au cours temps, a) pour une conductivité thermique horizontale 10 fois supérieure à la verticale, b) pour une conductivité thermique horizontale 10 fois inférieure à la verticale.

Malgré une légère divergence sur les temps longs, la conductivité thermique horizontale et verticale ne semblent pas avoir une grande influence sur le transfert de l'énergie thermique et donc sur l'oxydation du *n*-octane. Néanmoins il est important de noter que la modélisation COMSOL ne prend pas en compte le processus d'auto-inflammation; après 1 mois, la modélisation ne décrit plus la cinétique et la réactivité réelle de l'oxydation de l'hydrocarbure.

3.3.4 Influence de la capacité thermique

Comme la capacité thermique des roches de réservoirs généralement rencontrées, est comprise entre 500 et 1500 $J.kg^{-1}.K^{-1}$, en fonction de leur composition minéralogique (Lyons et al. 2004), ces deux cas extrêmes ont été étudiés. Ces modélisations ont été réalisées en conservant les conductivités thermiques des roches du système gazéifère de Rousse, ainsi que sa température et sa pression.

- ***Forte capacité thermique de la roche réservoir (1500 $J.kg^{-1}.K^{-1}$) :***

La température augmente dans la zone proche du puits d'injection et atteint un maximum entre 50 et 100 m du puits. La température du réservoir augmente faiblement au cours du temps (environ 3 °C), et atteint 153 °C après 100 jours (Figure VI. 11).

Dans le cas d'une roche réservoir avec une capacité thermique élevée, l'accumulation d'énergie thermique est faible. Ainsi, l'énergie apportée avec la réaction d'oxydation se

diffuse rapidement à travers le réservoir, ce qui entraîne une faible élévation de la température.

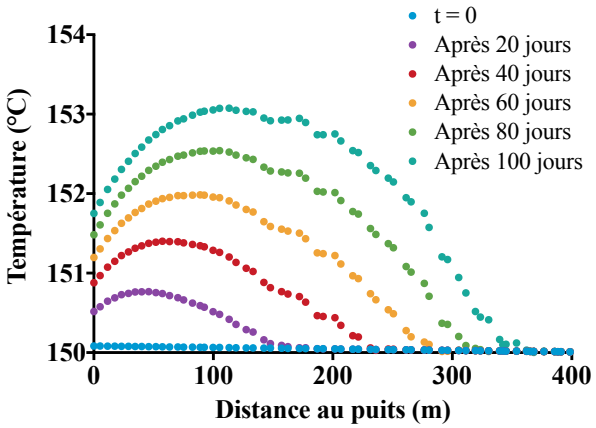


Figure VI. 11 : Evolution de la température du réservoir en fonction de la distance au puits et du temps – Cas de forte capacité thermique de la roche réservoir (1500 J.kg^{-1}.K^{-1}).

- ***Faible capacité thermique de la roche réservoir (500 J.kg^{-1}.K^{-1}) :***

La température augmente fortement au niveau du puits d'injection et diminue rapidement en s'éloignant du puits. Le maximum de température est ainsi enregistré au niveau du puits d'injection. La température augmente au cours du temps et atteint la température d'auto-inflammation, 220 °C, après 4 jours (Figure VI. 12).

Dans le cas d'une roche réservoir avec une capacité thermique faible, l'accumulation d'énergie thermique est très élevée. Ainsi, l'énergie apportée avec la réaction d'oxydation se diffuse très lentement à travers le réservoir et la température de l'auto-inflammation peut être atteinte au bout de quelques jours, dans les zones proches du puits d'injection.

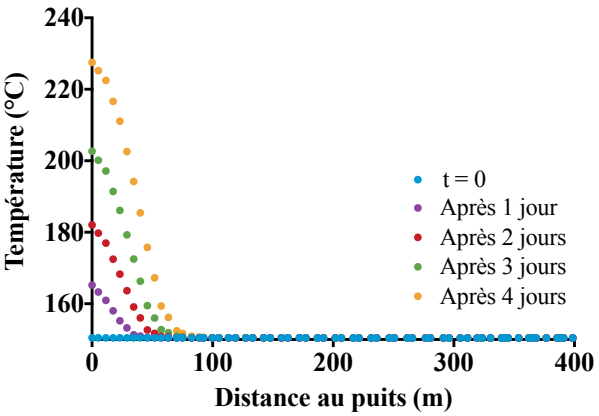


Figure VI. 12 : Evolution de la température du réservoir en fonction de la distance au puits et du temps – Cas de faible capacité thermique de la roche réservoir (500 J.kg^{-1}.K^{-1}).

4. CONCLUSIONS

La modélisation dynamique sous COMSOL a permis de mettre en évidence l'influence importante des propriétés thermiques des roches du système pétrolier et notamment du réservoir. L'apparition de l'auto-inflammation lors de l'oxydation d'hydrocarbures en conditions de réservoirs pétroliers est donc gouvernée par la compétition entre cinétique de l'oxydation des hydrocarbures et transfert de l'énergie thermique lié aux propriétés thermiques des roches réservoirs.

Ainsi en conditions de réservoirs pétroliers, la conductivité thermique des roches semble avoir une faible influence sur l'oxydation des hydrocarbures, contrairement à la capacité thermique des roches qui présente une influence importante sur la cinétique et le type d'oxydation des hydrocarbures.

La modélisation sous COMSOL reste néanmoins à compléter. En effet, certaines hypothèses et calculs réalisés restent perfectibles :

- la modélisation ne prend en compte qu'une seule réaction, ne permettant de décrire que la consommation de l'octane et en l'absence d'auto-inflammation
- les paramètres cinétiques, énergie d'activation et paramètre d'Arrhenius, sont déterminés dans le cas d'un système hors auto-inflammation.
- l'enthalpie de réaction est indépendante de la température
- la modélisation ne prend en compte qu'un seul réactif le *n*-octane, alors que le gaz naturel de Rousse est composé à plus de 75 % de méthane. Le méthane étant un inhibiteur de l'oxydation du *n*-octane, son ajout entraînerait potentiellement une diminution de la cinétique de l'oxydation.
- les paramètres utilisés lors de la modélisation décrivent une injection d'air, trop riche en oxygène (20%). Néanmoins les résultats de modélisation expérimentale et numérique ont montré que la proportion d'oxygène initiale avait une influence faible sur la cinétique et la réactivité de l'oxydation des hydrocarbures.

Malgré cela, la modélisation sous COMSOL d'un site similaire au pilote de stockage de CO_2 de Rousse a permis de mettre en évidence l'apparition d'une auto-inflammation seulement après 1 mois d'injection en continu d'air dans le réservoir. Même s'il reste d'importants paramètres à caler avant d'aboutir à une prédiction fiable et précise du réservoir, ces résultats identifiant un potentiel risque d'auto-inflammation, suggère de suivre le devenir d'un tel stockage sur le long terme.

Cette approche préliminaire intégrant à la fois la modélisation cinétique détaillée sous CHEMKIN et la modélisation dynamique sous COMSOL est originale et prometteuse. En effet, le développement et la précision du modèle méthane + *n*-octane permettra de connaître la distribution de la température et de la pression, mais aussi la distribution des réactifs et des produits dans le réservoir.

REFERENCES

Arrhenius, S. (1889). On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids.

Birch, F. and H., C. (1940). The thermal conductivity of rocks and its dependence upon temperature and composition. American Journal of Science **238(8)**: 529-558.

Chen, Z., Huan, G. and Ma, Y. (2006). Computational Methods for Multiphase Flows in Porous Media (Computational Science and Engineering 2), Society for Industrial and Applied Mathematics.

Darcy, H. (1856). Détermination des lois d'écoulement de l'eau à travers le sable.

De Soete, G. and Feugier, A. (1976). Aspects chimique et physique de la combustion.

Douglas, J. and Arbogast, T. (1990). Dual-porosity models for flow in naturally fractured reservoirs, in dynamics of fluids in hierarchical porous media.

Fick, A. (1855). Ueber Diffusion. Annalen der Physik **170**(1): 59-86.

Fourier, J.-B. J. (1822). Théorie analytique de la chaleur P. F. D. P. e. Fils.

Krupka, K. M., Hemingway, B. S., Robie, R. A. and Kerrick, D. M. (1985). High-temperature heat capacities and derived thermodynamic properties of anthophyllite, diopside, dolomite, enstatite, bronzite, talc, tremolite and wollastonite. American Mineralogist **70**(3-4): 261-271.

Leibenson, L. S. (1934). On the new method of integration of equations of the boundary layer and the calculation of the pressure of fluid on a cylinder. Mat. Sb. **41**(2): 292--316.

Lyons, W. C. and Plisga, G. J. (2004). Standard Handbook of petroleum natural gas engineering.

Sutherland, W. (1893). The laws of molecular force. Philosophical Magazine **35**: 221-295.

Turns, S. (2012). An introduction to combustion : concepts and applications.

CONCLUSION GENERALE

-

PERSPECTIVES

CONCLUSIONS

L'étude de la réactivité et du mécanisme d'oxydation des hydrocarbures en conditions de réservoirs pétroliers, est essentielle pour (i) suivre l'évolution de la composition des hydrocarbures présents dans le réservoir et (ii) déterminer la limite d'auto-inflammation (température, pression et concentrations des réactifs). Ces informations ont pour but de limiter les risques d'explosivité dans le réservoir pouvant altérer les propriétés de confinement dans le cas du CTSC, et/ou de contrôler la combustion *in situ* dans le cas de l'EOR.

La première partie de ce travail de thèse a consisté à **valider notre dispositif expérimental,** développé spécifiquement pour cette étude, ainsi que **le protocole analytique** associé. Les résultats expérimentaux ont révélé l'adéquation du dispositif expérimental aux conditions de réservoirs pétroliers (pression de 200 bar et température de 125 à 200 °C) avec une analyse fiable des produits gazeux au cours des expériences, et des produits liquides en fin d'expériences. Pour finir, la réalisation de différents tests a permis de s'assurer de l'**inertie chimique du système expérimental**.

Le deuxième volet de ce travail avait pour objectif **la construction et la validation d'un modèle cinétique détaillé de l'oxydation du *n*-octane**, par comparaison entre des résultats expérimentaux et de modélisation, dans des conditions de réservoirs pétroliers. Les premiers résultats ont démontré l'influence de la température et de la concentration initiale en oxygène sur (i) la cinétique de conversion du *n*-octane, et (ii) la distribution des composés oxygénés. La confrontation des résultats expérimentaux et de modélisation a mis en évidence (i) l'importance des réactions bimoléculaires à basse température et haute pression, qui ont été ajoutées au mécanisme primaire (self-réactions des radicaux peroxyles (ROO•) et des peroxydes (ROOH)), et (ii) les différents chemins réactionnels de formation et de consommation des produits oxygénés, du mécanisme secondaire.

Le modèle cinétique modifié de l'oxydation du *n*-octane, via notamment la précision du mécanisme primaire, a été validé dans le cas d'un système monophasique (gazeux ou supercritique), à différentes températures initiales et pour différentes concentrations initiales en réactifs. Le mécanisme modifié contient maintenant environ 3700 réactions et 390 espèces.

La suite des travaux a consisté en l'étude d'un site de stockage similaire au pilote de CTSC de Lacq-Rousse. Les résultats expérimentaux et numériques portant sur l**'oxydation du méthane pur,** ont révélé une forte stabilité du méthane, avec toutefois une oxydation lente et limitée de ce dernier à BT – HP ; oxydation mise en évidence par les expériences, alors que les modèles ne prévoient pas de conversion. L'étude de **l'oxydation du mélange méthane + *n*-octane** a permis de mettre en évidence (i) le caractère inhibiteur du méthane sur l'oxydation du *n*-octane et (ii) l'effet de la concentration initiale en oxygène sur la cinétique de l'oxydation. Il a été possible d'élaborer un mécanisme cinétique détaillé d'oxydation du mélange méthane +

n-octane. Un accord satisfaisant a été obtenu entre la modélisation du système binaire et les résultats expérimentaux, même si le couplage des mécanismes n'est que partiel. Pour finir, il est important de noter que l'étude de l'oxydation du mélange binaire en proportion similaire au gaz naturel de Rousse a montré une oxydation modérée mais relativement rapide, même en présence de forte proportion de méthane jouant pourtant un rôle inhibiteur.

La dernière partie de ce travail a permis de compléter l'étude d'un site de stockage similaire à celui de Lacq-Rousse, par une **modélisation dynamique** du système gazéifère. Ces résultats ont souligné l'influence importante des propriétés thermiques des roches du système pétrolier. L'apparition d'une auto-inflammation lors de l'oxydation des hydrocarbures en conditions de réservoirs pétroliers semble être gouvernée par la compétition entre cinétique de l'oxydation des hydrocarbures et transfert de l'énergie thermique au sein du réservoir. Les résultats de la modélisation dynamique d'un site de stockage similaire à celui de Lacq-Rousse ont souligné l'apparition d'une auto-inflammation après seulement 1 mois d'injection en continu d'air dans le réservoir, et mettent ainsi en évidence un potentiel risque d'instabilité d'un tel système. Néanmoins les modèles présentent des limites et de nombreuses suppositions ont été faites.

Le modèle cinétique détaillé utilisé dans le cadre de cette thèse, impose de faire un certain nombre de simplifications et ne prend de ce fait pas en compte l'ensemble des paramètres d'un système pétrolier pouvant potentiellement influencer la cinétique de l'oxydation des hydrocarbures. Ainsi, les interactions possibles entre les minéraux et l'oxygène, induisant de possibles compétitions avec l'oxydation des hydrocarbures, sont pour le moment négligées. Les propriétés pétrophysiques des roches (porosité, perméabilité), la saturation en eau du réservoir pétrolier, la viscosité des fluides et la mouillabilité des phases minérales, sont autant de paramètres qui n'ont pas été considérés dans ce travail. Par ailleurs, la modélisation a été validée dans un système monophasique, alors qu'un réservoir pétrolier peut être considéré comme un système multiphasique : phase solide (minéraux), phase liquide (eau et hydrocarbures lourds), phase vapeur (hydrocarbures légers)... De plus, le modèle cinétique détaillé contient un grand nombre de réactions, et le mécanisme ne peut donc pas être intégré facilement dans un modèle dynamique de réservoirs pétroliers (exemple de l'utilisation du logiciel COMSOL – chapitre 6), impliquant alors une étape de simplification.

Les modélisations dynamiques présentent également leurs propres limites. En effet, certaines hypothèses et calculs restent perfectibles :

- la modélisation ne prend en compte qu'une seule réaction, permettant de décrire uniquement la consommation du *n*-octane lors d'une oxydation modérée, en absence d'auto-inflammation,
- les paramètres cinétiques, énergie d'activation et paramètre d'Arrhenius, sont déterminés dans le cas d'un système hors auto-inflammation,
- La variation de l'enthalpie de réaction est indépendante de la température.

Malgré ces limitations, un modèle cinétique fiable a pu être écrit et validé grâce à de nombreux résultats expérimentaux obtenus dans des conditions expérimentales similaires à celles des conditions de réservoirs pétroliers. Les paramètres cinétiques utilisés dans ces modèles sont issus pour une part de la littérature, mais également déduits des mesures expérimentales. Enfin, les ajustements réalisés afin d'obtenir une tendance satisfaisante entre les résultats expérimentaux et de modélisation, se sont limités aux marges d'incertitudes.

Ainsi les travaux réalisés au cours de cette thèse peuvent servir de bases solides pour le développement d'un outil numérique intégrant à la fois les données des modèles cinétiques détaillés et les données des modèles dynamiques, permettant la prédiction de la réactivité des hydrocarbures en contexte d'injection de mélange CO_2 + O_2 ou d'air enrichi en oxygène. Cet outil est en effet utilisable à la fois dans le cas de la surveillance d'un site de stockage de CO_2 mais également lors de processus d'EOR pour estimer les conditions nécessaires à l'apparition d'une auto-inflammation, et réaliser un suivi de la composition des hydrocarbures produits.

PERSPECTIVES

Ce travail a combiné une double approche expérimentation et modélisation, qui a permis la construction d'un modèle cinétique détaillé de l'oxydation du *n*-octane. Il reste néanmoins à poursuivre le développement du mécanisme, et notamment le mécanisme secondaire. Pour cela, il sera nécessaire d'ajouter les chemins réactionnels de production et de consommation des produits oxygénés, obtenus lors de ces travaux, et de préciser leurs paramètres cinétiques.

Le couplage du mécanisme d'oxydation du mélange méthane + *n*-octane n'étant que partiel, le modèle reste à développer en y ajoutant toutes les réactions de croisements manquantes. Les modélisations dynamiques d'un site de stockage similaire à celui de Lacq-Rousse, pourront alors être réalisées avec le mélange méthane + *n*-octane, mélange binaire se rapprochant de la composition du gaz naturel du site de Lacq-Rousse.

Dans le cadre de cette thèse, un système simplifié a été utilisé afin de développer un mécanisme d'oxydation des hydrocarbures relativement précis.

Dans un premier temps, le système expérimental et notamment la partie analytique pourrait être amélioré avec l'ajout en ligne d'un couplage de chromatographie en phase gazeuse – spectromètre de masse (GC-MS), permettant une analyse *in situ* et au cours de l'oxydation des composés oxygénés formés, avec une meilleure quantification (plus de perte de produits lors de l'ouverture du réacteur). De plus, il est essentiel de poursuivre l'identification des produits issus de l'oxydation des hydrocarbures en travaillant avec des outils de caractérisations complémentaires à la GC-MS et à l'infrarouge, utilisés dans le cadre de cette thèse, comme des spectromètres de masse haute résolution (Q-TOF (Quadrupole – Time Of Flight) ou des outils spectroscopiques (RMN, Raman).

Dans un second temps, des expérimentations pourront être réalisées en complexifiant le système expérimental, dans le but d'évaluer l'influence, sur l'oxydation (i) de la composition des hydrocarbures, (ii) des minéraux, (iii) de la teneur en eau, ainsi que (iv) de la taille/forme des pores, et les différentes phases remplissant les pores de la roche réservoir.

- ***Influence de la composition des hydrocarbures :***

Les travaux de Kök et al. (1998) ont montré que la cinétique de l'oxydation était principalement affectée par les composés à structure aromatique et par les résines (Kök et al. 1998). De plus, il est reconnu que les huiles lourdes sont plus facilement oxydées que les huiles légères (Niu et al. 2011). L'effet de la composition chimique des huiles (aliphatiques vs. aromatiques) et de leurs poids moléculaires (huile légère vs. huile lourde) sur l'oxydation en conditions de réservoir doit être étudié.

Des expériences d'oxydation avec des huiles de compositions contrastées (lourdes/légères, aliphatiques/aromatiques), et/ou des expériences sur des fractions SARA de pétrole séparées ou mélangées en proportion variable devraient être menées.

En parallèle, pour compléter le modèle cinétique détaillé du *n*-octane, il sera nécessaire d'étudier l'oxydation d'un mélange binaire *n*-octane + composé aromatique modèle tel que le benzène. Ainsi le mécanisme réactionnel du *n*-octane pourrait être développé en y ajoutant les réactions d'oxydation d'un composé aromatique. Le modèle pourra ainsi commencer à prendre en compte la variabilité de composition des hydrocarbures du réservoir.

- ***Influence des minéraux :***

Faure et al. (2003) ont montré que les minéraux étaient susceptibles de catalyser les réactions d'oxydation des hydrocarbures dans des conditions de sub-surface (Faure et al. 2003). A l'inverse, l'O_2 injecté pour la combustion *in situ* peut être également consommé par des réactions impliquant les fractions minérales des roches du réservoir (Renard et al. 2011, Renard et al. 2014). Il est donc essentiel de mieux appréhender la conséquence de la présence des minéraux sur l'oxydation des hydrocarbures et la consommation d'O_2: effet catalytique ou

inhibiteur, effet redox (consommation d'O_2 par les minéraux comme les sulfures, argiles ou carbonates).

Des expériences d'oxydation sur un *n*-alcane en contact avec des roches représentatives des grandes classes de réservoir (carbonate, silicates) devraient être réalisées. Les résultats nous permettraient de mieux comprendre le rôle des minéraux sur l'oxydation des hydrocarbures en condition de réservoir.

- ***Influence de l'eau :***

Les conséquences de la présence d'eau sur les mécanismes d'oxydation sont encore mal connues. Des travaux de Lee et al. (1989) ont montré que l'eau induit une diminution de l'acidité et de la viscosité d'une huile lourde et parallèlement une accélération de la cinétique de son oxydation (Lee et al. 1989). L'effet de l'eau sur l'oxydation des hydrocarbures semble donc être un paramètre important à considérer lors de l'étude de l'oxydation des hydrocarbures en conditions de réservoirs pétroliers.

Des expériences d'oxydation sur un *n*-alcane en présence d'eau pourraient être réalisées. Les résultats nous permettraient de clarifier le rôle de l'eau en conditions de réservoirs.

- ***Taille/forme des pores :***

Les roches réservoirs présentent des porosités et perméabilités variables. De plus, la taille/forme des pores (rapport volume du pore sur la surface), la nature et la proportion des produits remplissant ces cavités (huile, gaz, eau) différent fortement et peuvent alors avoir un impact fort sur la cinétique de réaction. Il est donc important de mettre en place des expériences permettant de tester l'influence du rapport surface/volume et de la composition des fluides de remplissage.

L'ensemble de ces nouvelles données pourrait ainsi apporter des informations supplémentaires essentielles sur les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures en conditions de réservoirs pétroliers.

REFERENCES

Faure, P., Schlepp, L., Burkle-Vitzthum, V. and Elie, M. (2003). Low temperature air oxidation of *n*-alkanes in the presence of Na-smectite. Fuel **82**(14): 1751-1762.

Kök, M. V., Karacan, Ö. and Pamir, R. (1998). Kinetic analysis of oxidation behavior of crude oil SARA constituents. Energy & Fuels **12**(3): 580-588.

Lee, D. G. and Noureldin, N. A. (1989). Effect of water on the low-temperature oxidation of heavy oil. Energy & Fuels **3**: 713 - 715.

Niu, B., Ren, S., Liu, Y., Wang, D., Tang, L. and B., C. (2011). Low-temperature oxidation of oil components in an air injection process for improved oil recovery. Energy & Fuels **25**(10): 4299-4304.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P., Lescanne, M. and Randi, A. (2011). Geochemical study of the reactivity of a carbonate rock in a geological storage of CO_2 : Implications of co-injected gases. Energy Procedia **4**(0): 5364-5369.

Renard, S., Sterpenich, J., Pironon, J., Chiquet, P. and Randi, A. (2014). Geochemical effects of an oxycombustion stream containing SO_2 and O_2 on carbonate rocks in the context of CO_2 storage. Chemical Geology **382**(0): 140-152.

ANNEXES

TABLE DES MATIERES

Annexe 1 : etat de phase des melanges utilises lors des experiences d'oxydation en reacteur haute pression – chapitre 2, § 1.3 v

Annexe 2 : Courbes de calibrage du µGC – Chapitre 2, § 3.3 vii

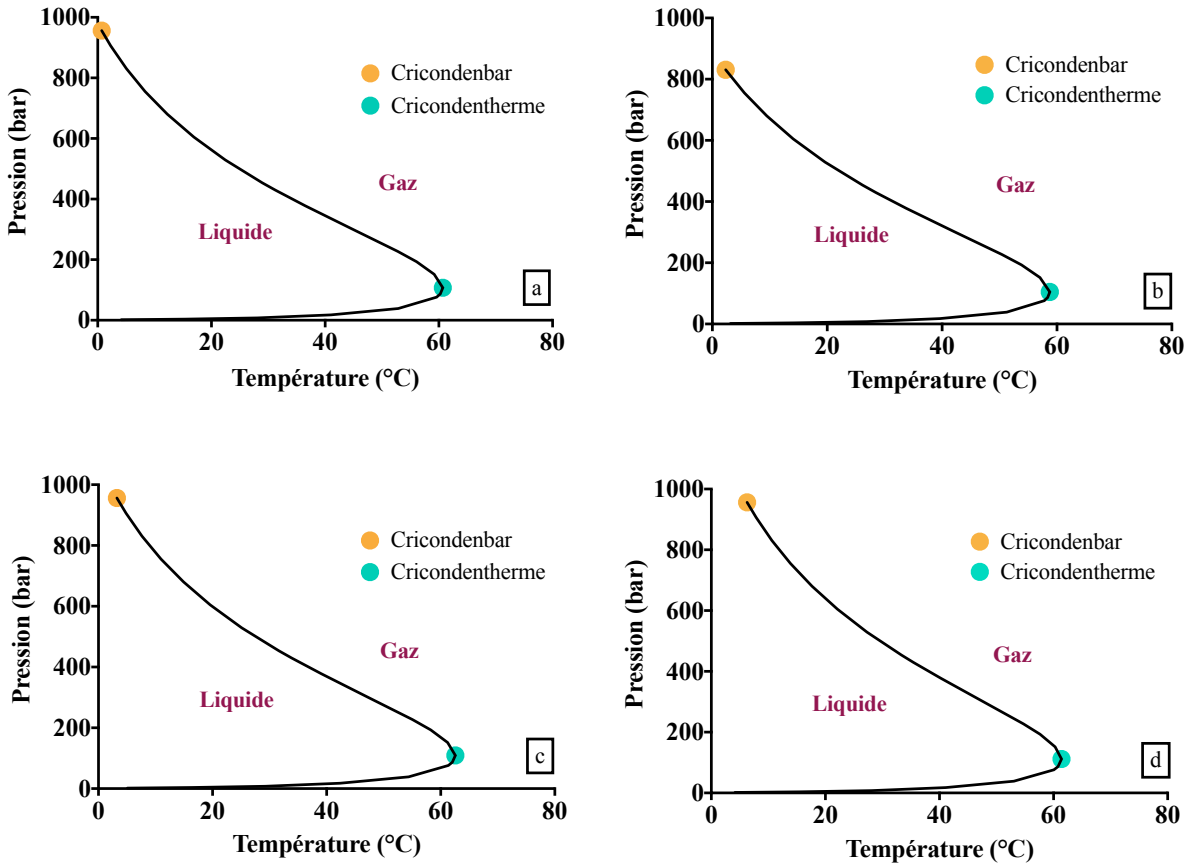
Annexe 3 : Courbes de calibrage du GC-MS – Chapitre 2, § 3.3 viii

Annexe 4 : logiciel exgas – generation automatique du mecanisme reactionnel du *n*-octane – chapitre 4, § 1 xiii

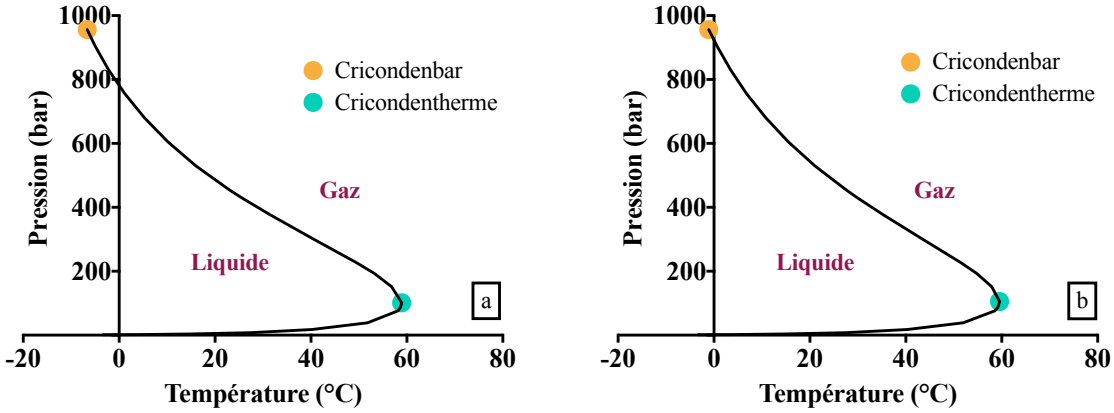
Annexe 5 : Chromatogrammes GC-MS des expériences réalisées xix

Annexe 6 : Mécanisme cinétique détaillé de l'oxydation du mélange binaire méthane + *n*-octane xxiii

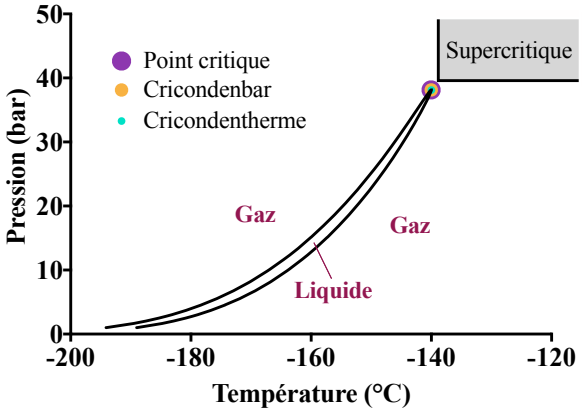
ANNEXE 1 : ETAT DE PHASE DES MELANGES UTILISES LORS DES EXPERIENCES D'OXYDATION EN REACTEUR HAUTE PRESSION – CHAPITRE 2, § 1.3



Annexe - Figure 1 : Enveloppe de phase du système *n*-C_8H_{18} + N_2 (80 %) + O_2 (20 %) à a) 150 °C, 200 bar, b) 125 °C, 200bar, c) 175 °C, 200 bar, et d) du système *n*-C_8H_{18} + N_2 (97 %) + O_2 (3 %) à 150 °C, 200 bar

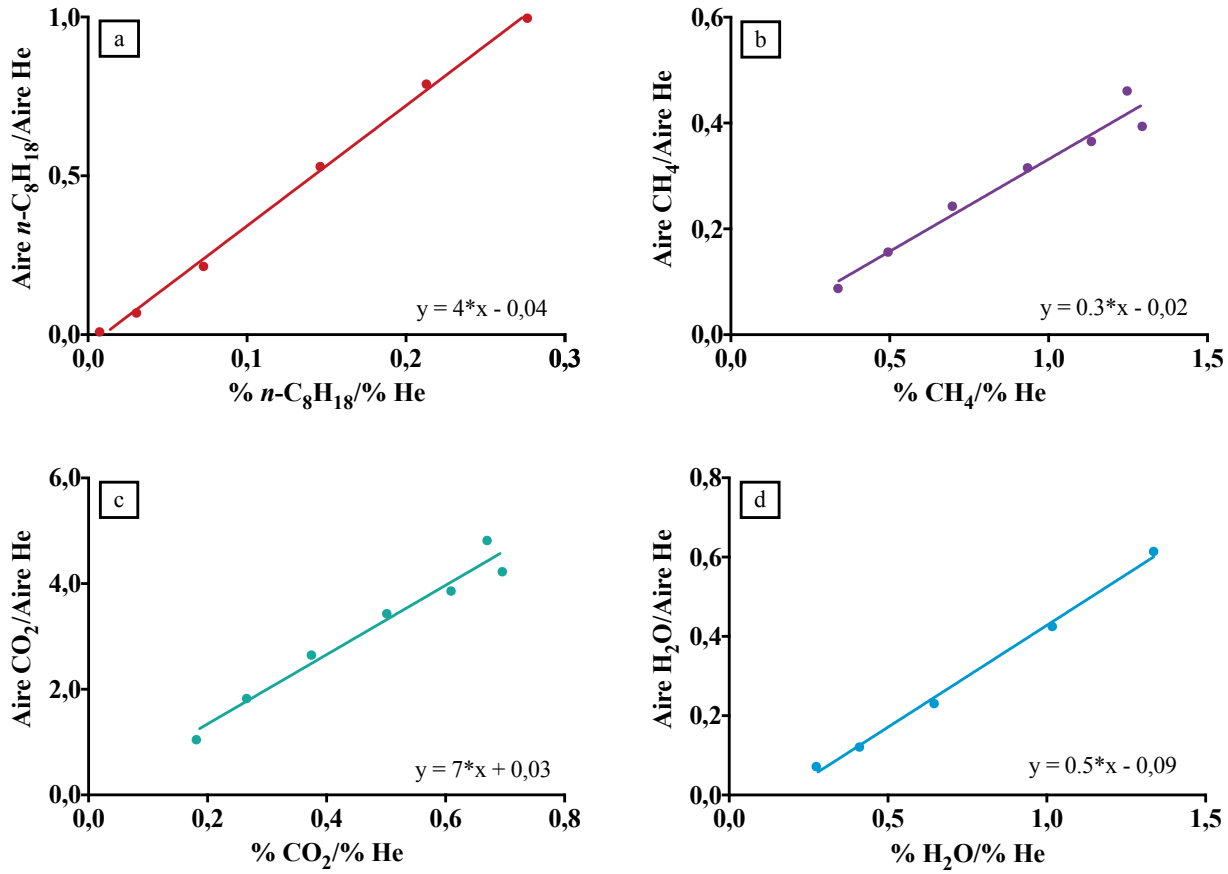


Annexe - Figure 2 : Enveloppe de phase des système CH_4 + *n*-C_8H_{18} + N_2 + O_2 à 150 °C, 200 bar, avec a) N_2 (80 %) et O_2 (20 %), et b) N_2 (97 %) et O_2 (3 %)



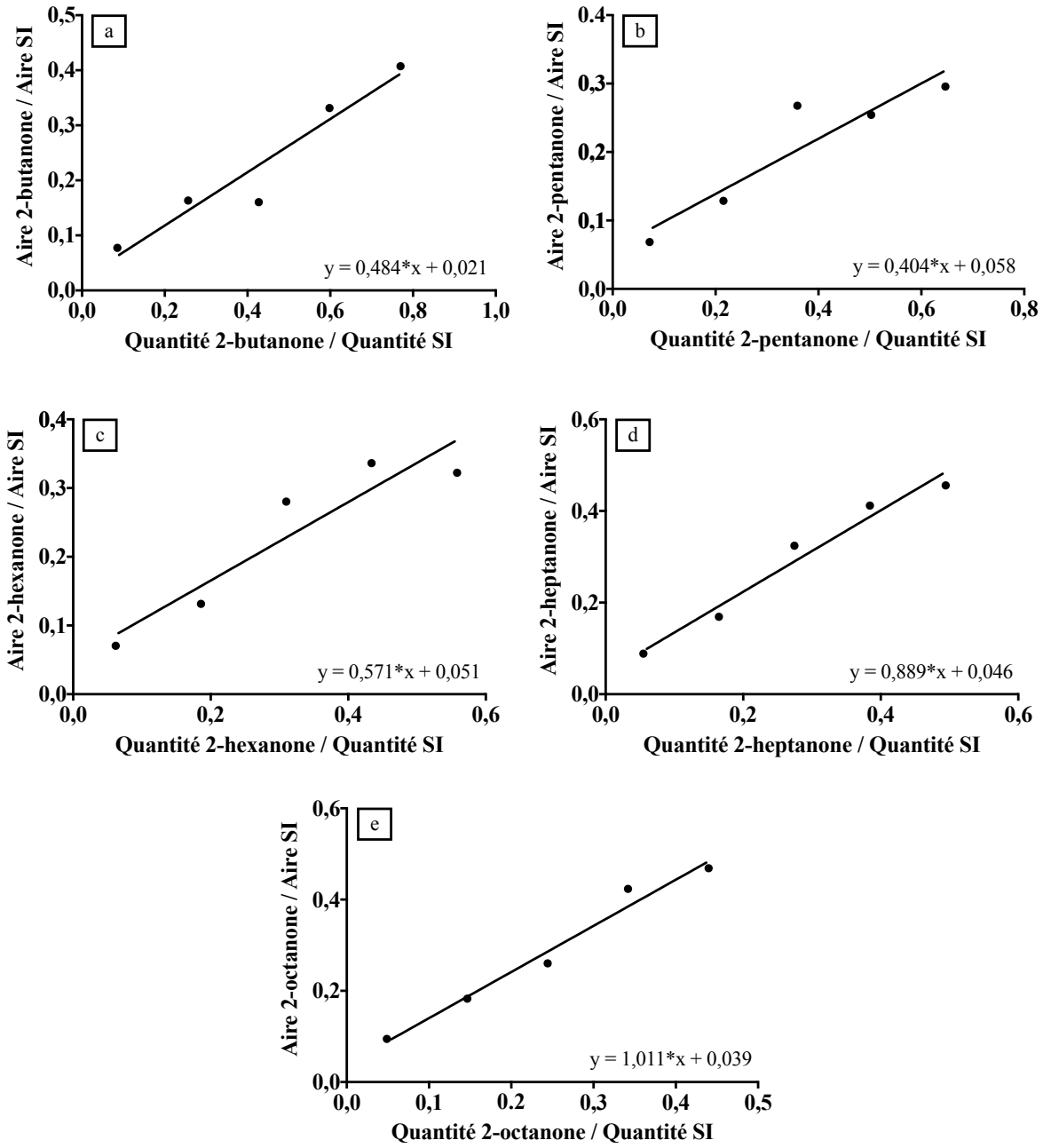
Annexe - Figure 3 : Enveloppe de phase du système $CH_4 + N_2 + O_2$ à 150 °C, 200 bar

ANNEXE 2 : COURBES DE CALIBRAGE DU µGC – CHAPITRE 2, § 3.3

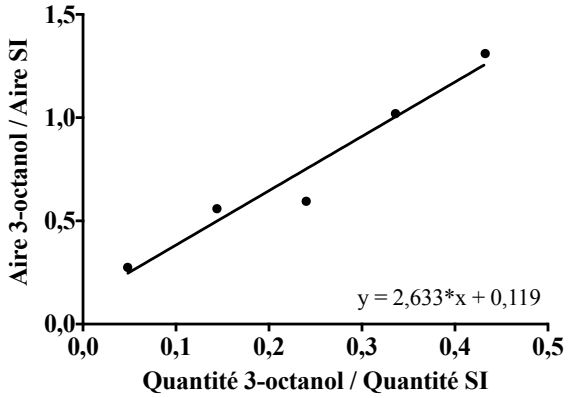


Annexe - Figure 4 : Courbes de calibrage du µGC avec équation pour a) le *n*-Octane, b) le méthane, c) le CO_2 et d) l'eau

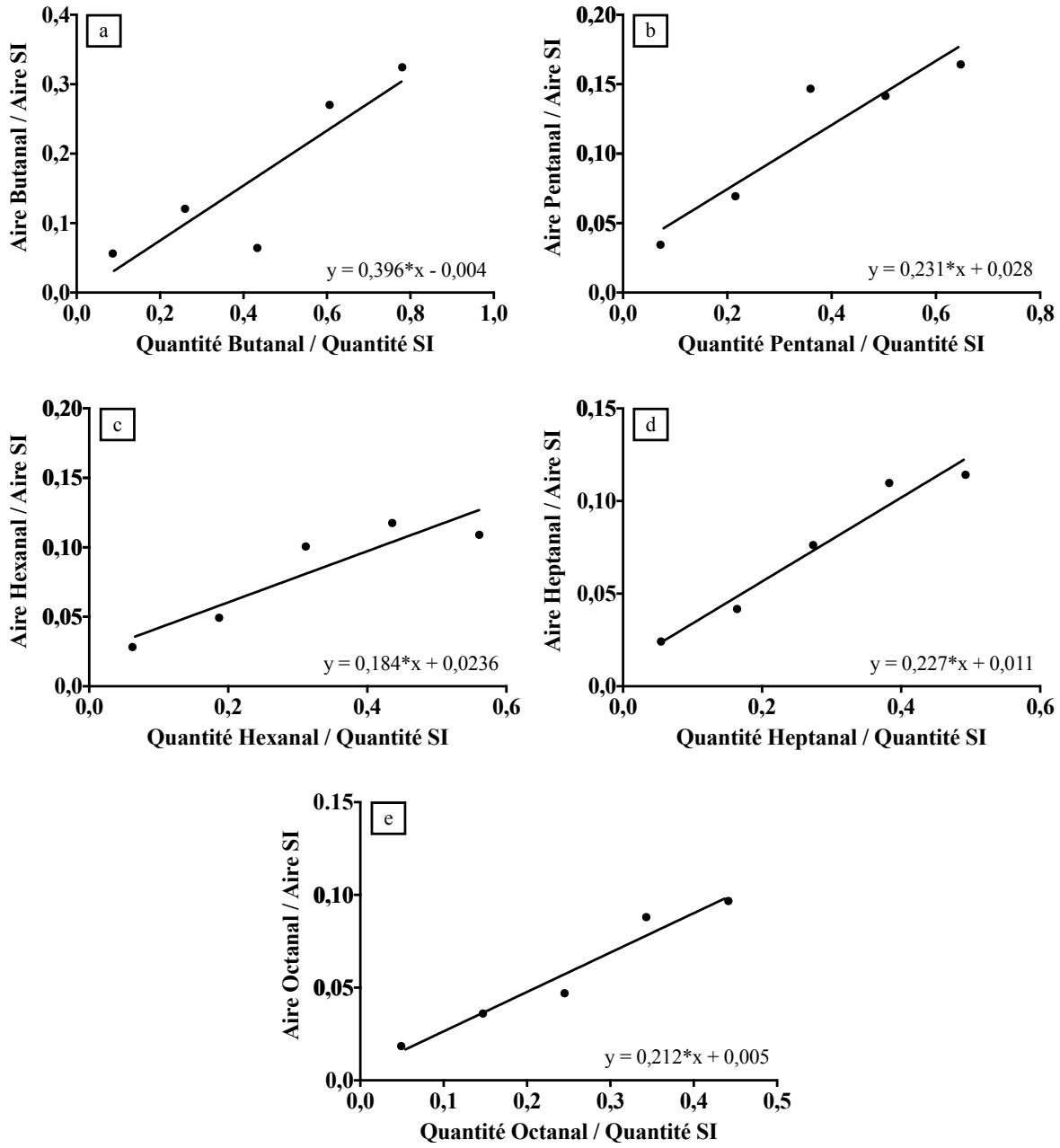
ANNEXE 3 : COURBES DE CALIBRAGE DU GC-MS – CHAPITRE 2, § 3.3



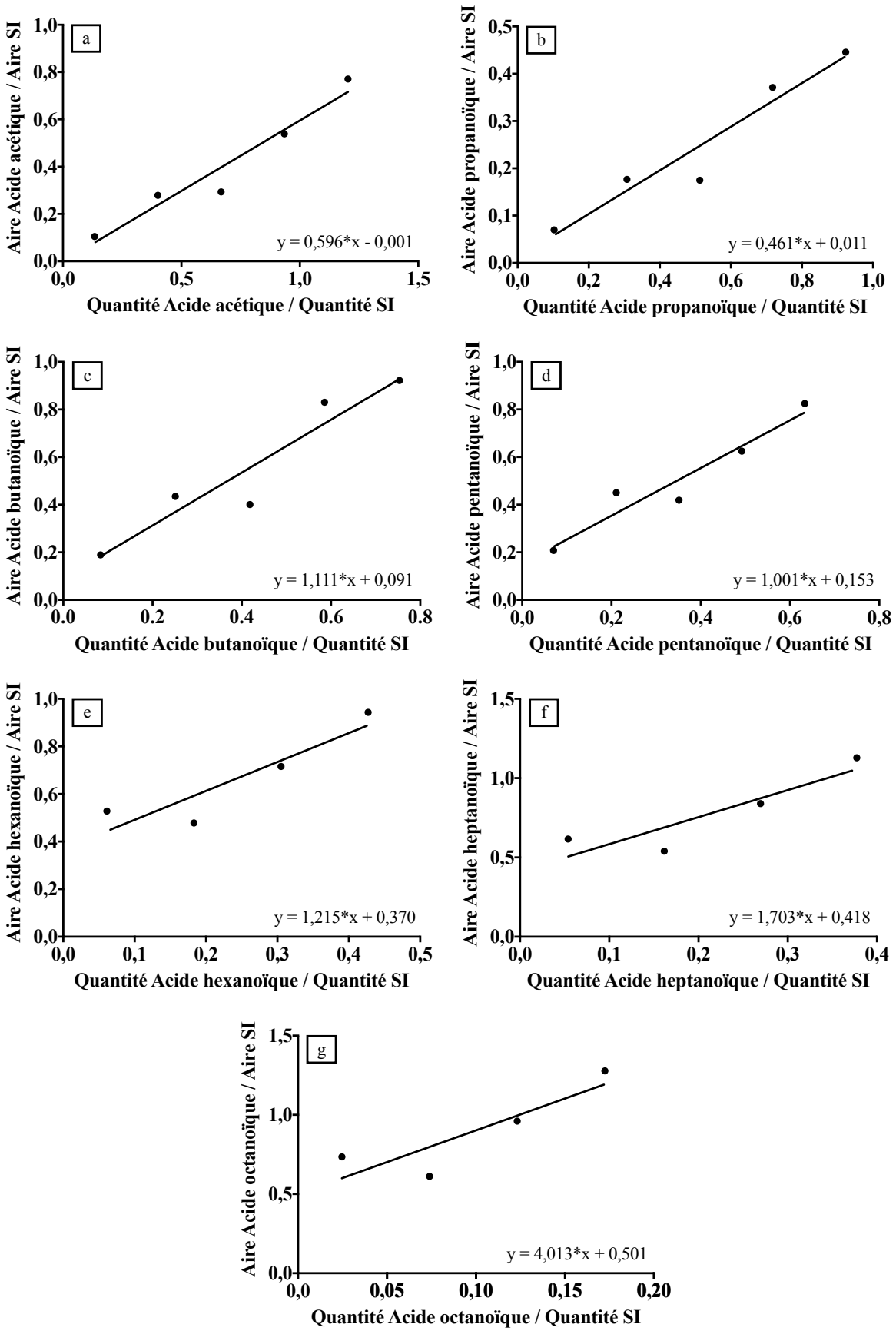
Annexe - Figure 5 : Courbes de calibrage du GC-MS avec équation pour a) le 2-butanone, b) le 2-pentanone, c) le 2-hexanone, d) le 2-heptane, et e) le 2-octanone



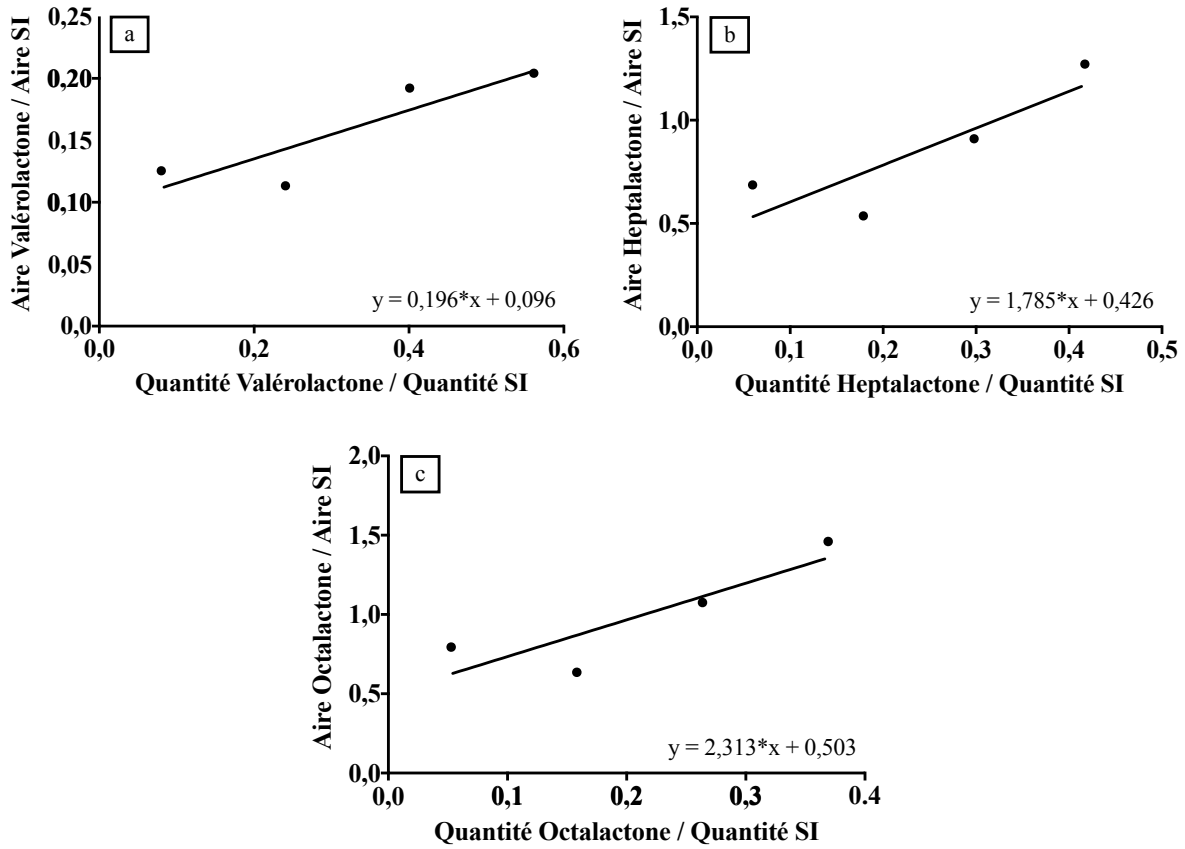
Annexe - Figure 6 : Courbes de calibrage du GC-MS avec équation pour le 3-octanol



Annexe - Figure 7 : Courbes de calibrage du GC-MS avec équation pour a) le butanal, b) le pentanal, c) le hexanal, d) le heptanal, e) le octanal



Annexe - Figure 8 : Courbes de calibrage du GC-MS avec équation pour l'acide a) acétique, b) propanoïque, c) butanoïque, d) pentanoïque, e) hexanoïque, f) heptanoïque, et g) octanoïque



Annexe - Figure 9 : Courbes de calibrage du GC-MS avec équation pour a) le valérolactone, b) le heptalactone, c) l'octalactone

ANNEXE 4 : LOGICIEL EXGAS – GENERATION AUTOMATIQUE DU MECANISME REACTIONNEL DU N-OCTANE – CHAPITRE 4, § 1

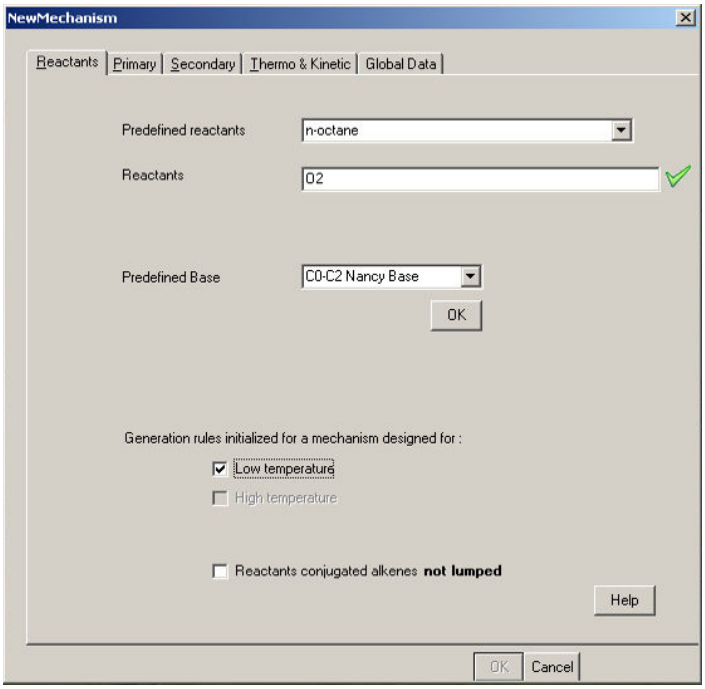


Figure IV. 1 : Logiciel EXGAS – Choix des réactifs

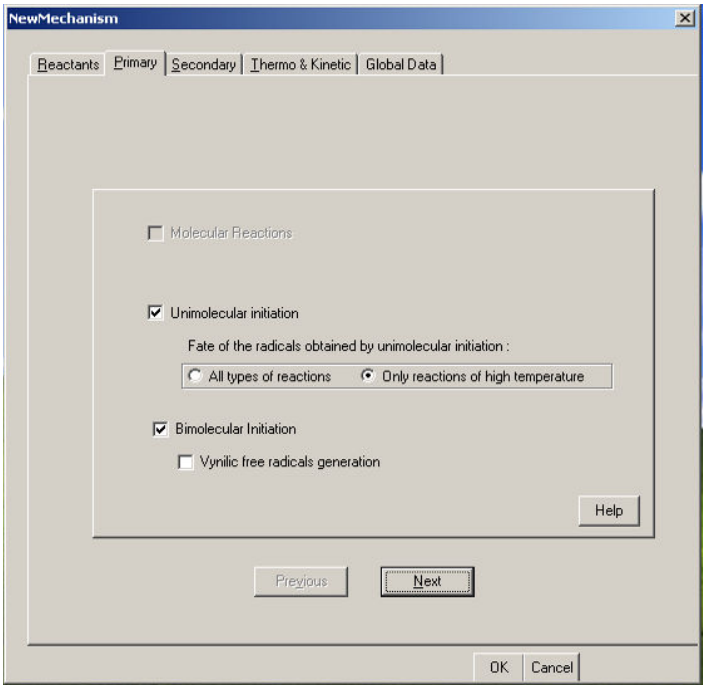


Figure IV. 2 : Logiciel EXGAS – Réactions unimoléculaires et bimoléculaires

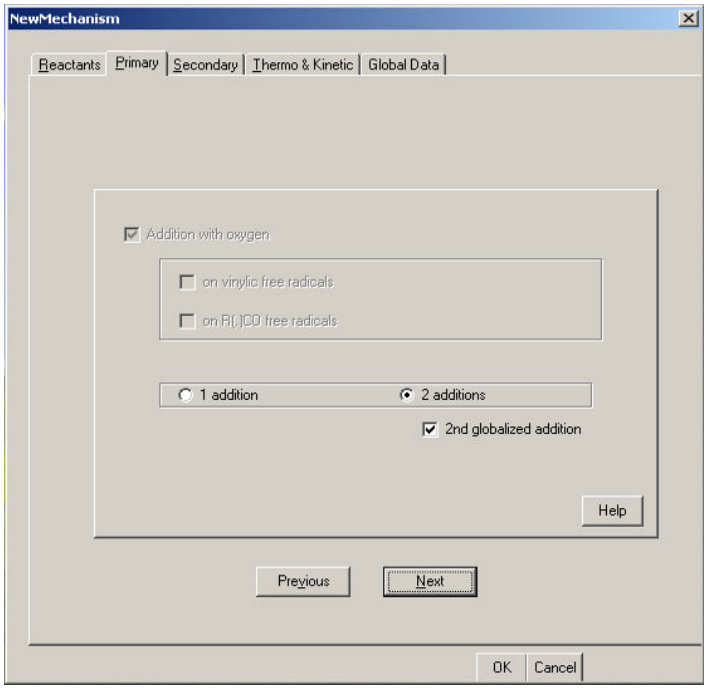


Figure IV. 3 : Logiciel EXGAS – Addition d'oxygène

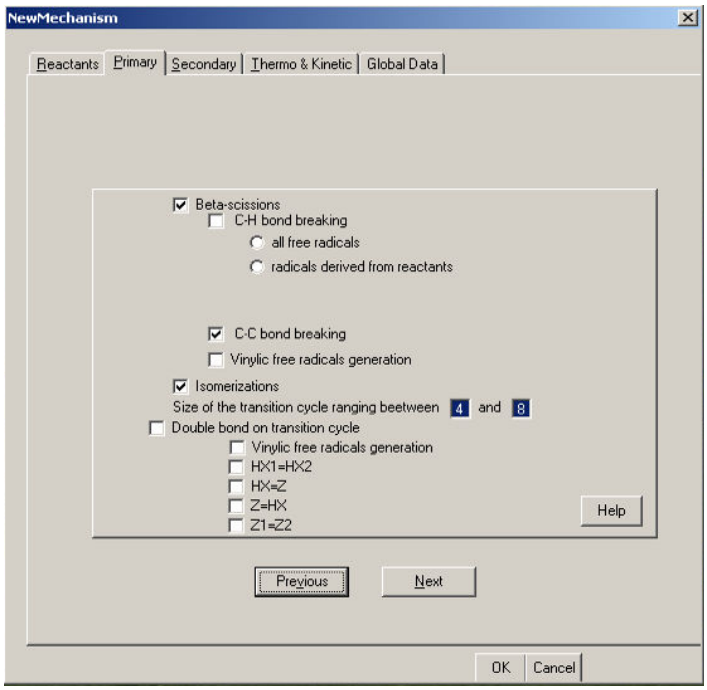


Figure IV. 4 : Logiciel EXGAS – Décomposition par béta-scission et isomérisation

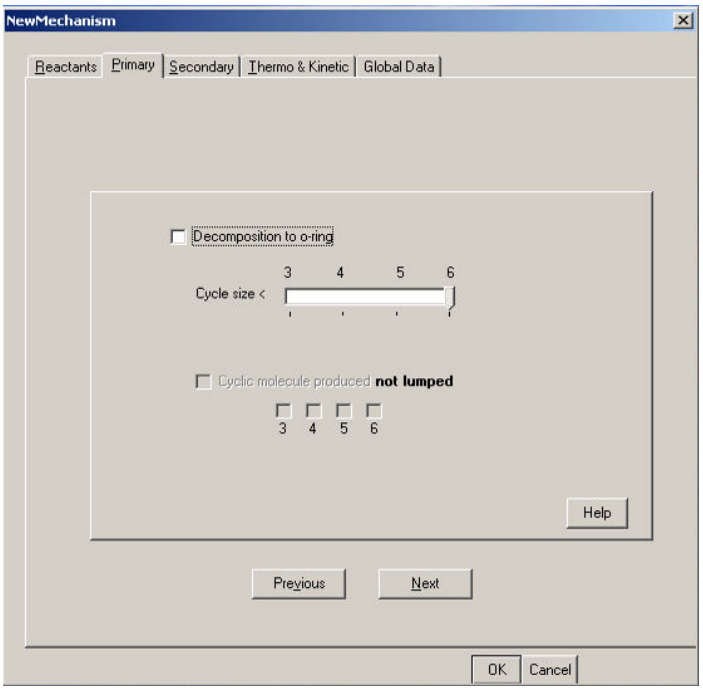


Figure IV. 5 : Logiciel EXGAS – Décomposition

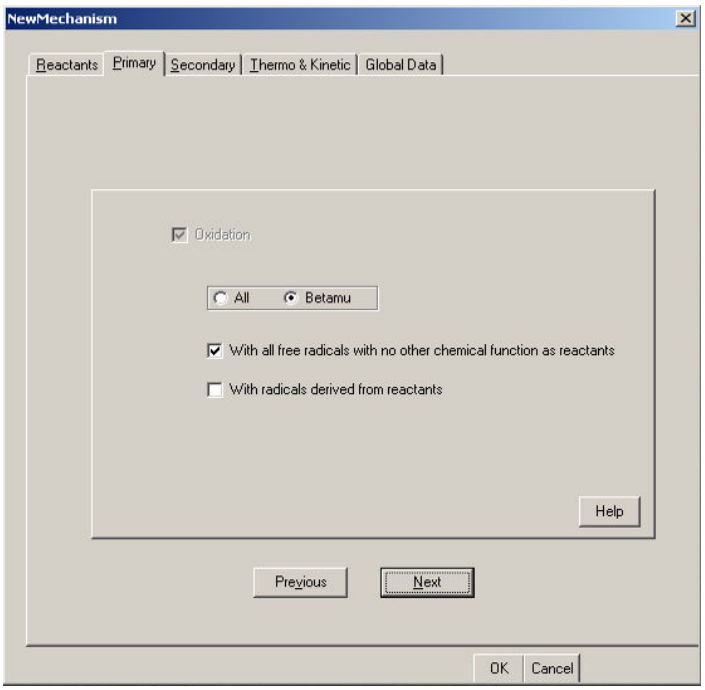


Figure IV. 6 : Logiciel EXGAS – Réaction d'oxydation des radicaux alkyles

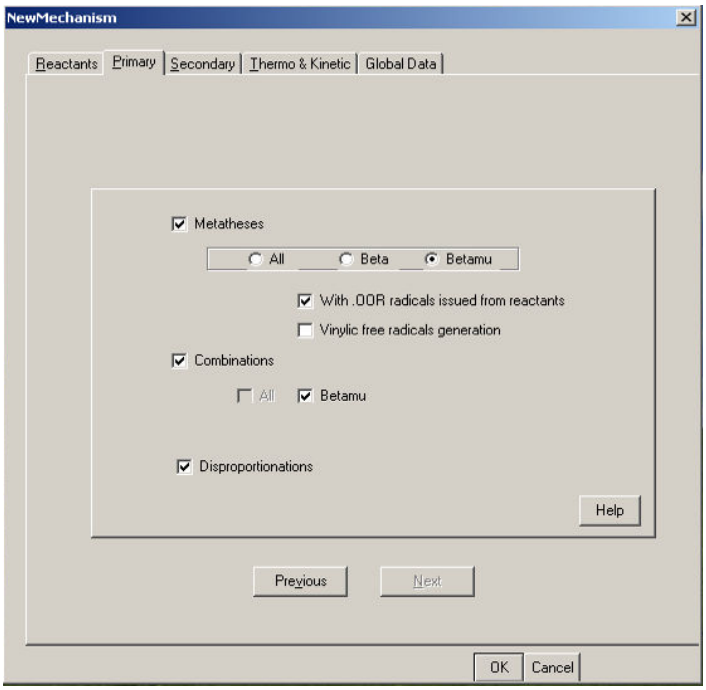


Figure IV. 7 : Logiciel EXGAS – Réactions de métathèses et de combinaisons

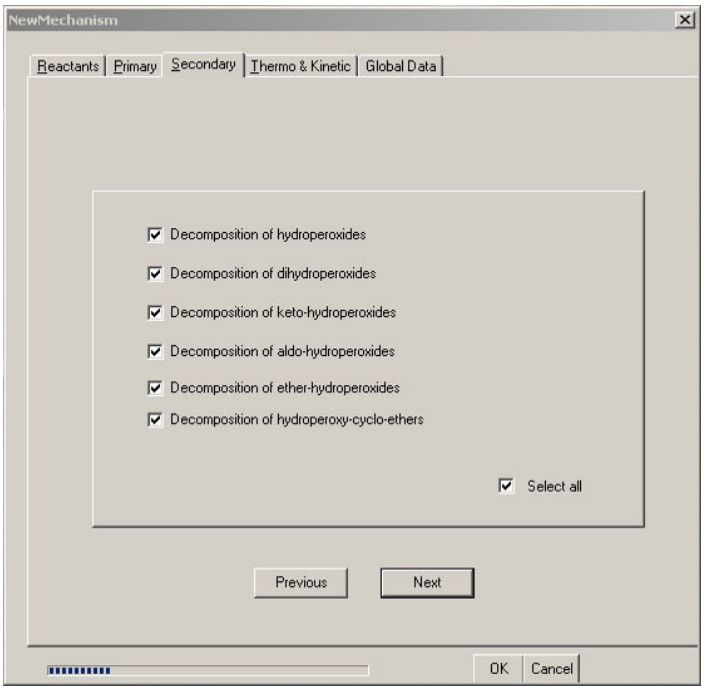


Figure IV. 8 : Logiciel EXGAS – Réactivité des molécules porteuses de fonctions peroxydes

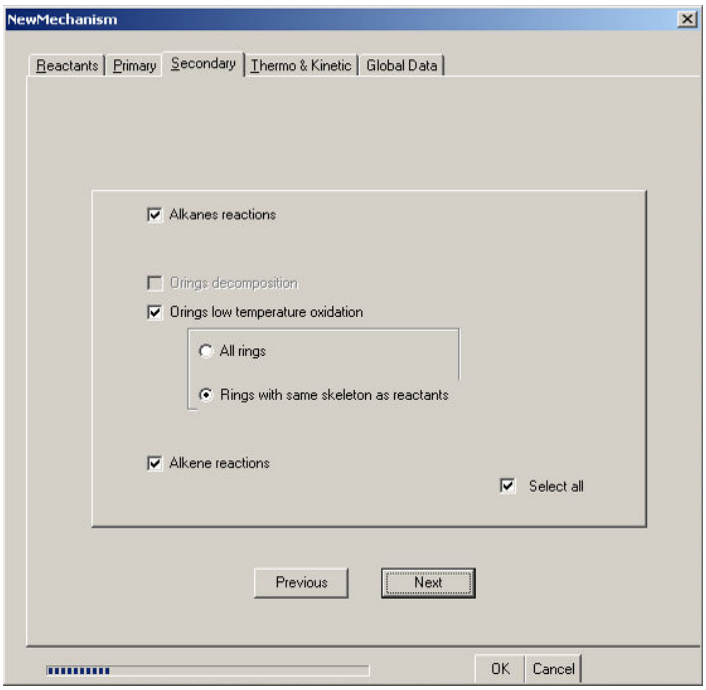


Figure IV. 9 : Logiciel EXGAS – Réactions des alcanes et des alcènes

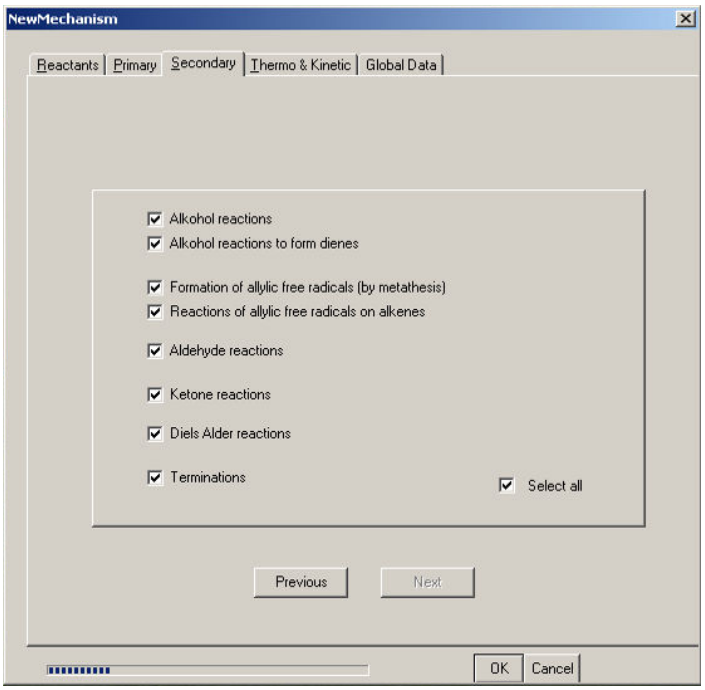


Figure IV. 10 : Logiciel EXGAS – Réactivités des autres composés

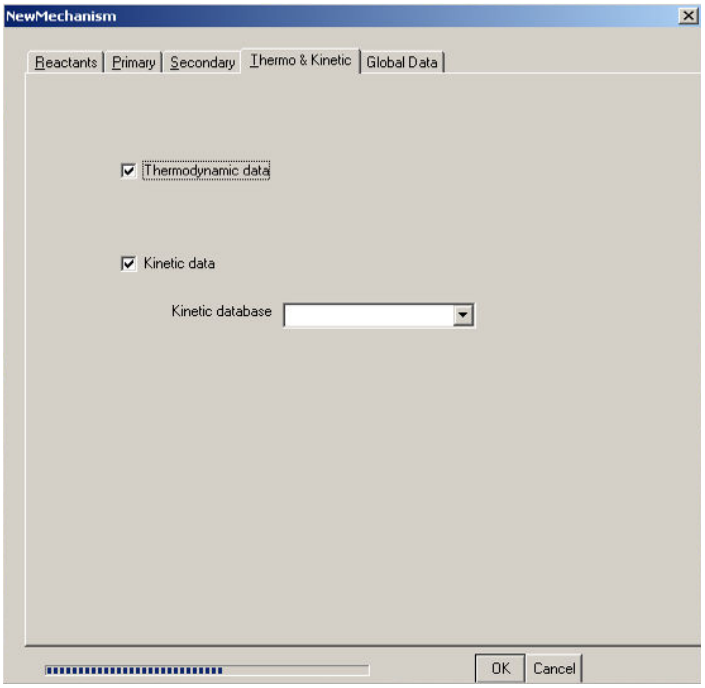
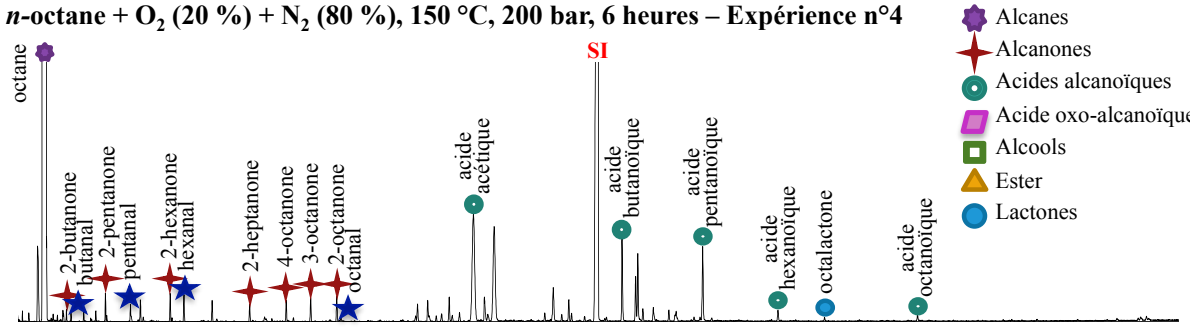


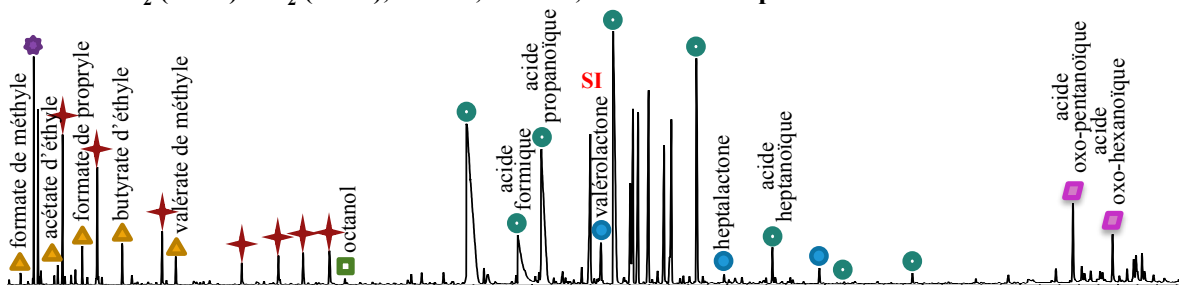
Figure IV. 11 : Logiciel EXGAS – Données thermodynamiques et cinétiques

ANNEXE 5 : CHROMATOGRAMMES GC-MS DES EXPERIENCES REALISEES

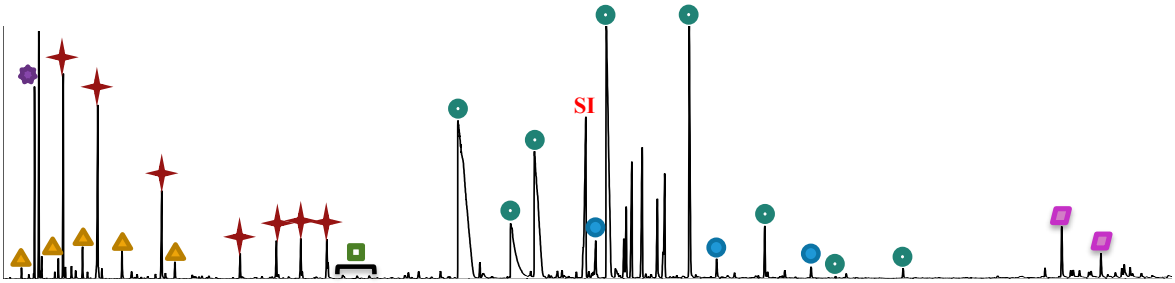
***n*-octane + O_2 (20 %) + N_2 (80 %), 150 °C, 200 bar, 6 heures – Expérience n°4**



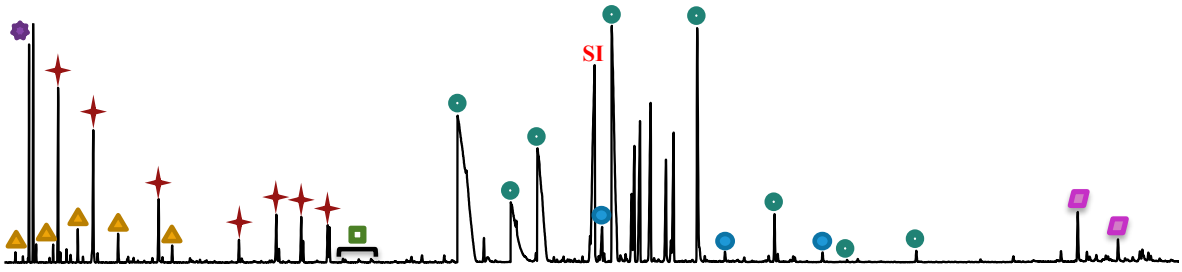
***n*-octane + O_2 (20 %) + N_2 (80 %), 150 °C, 200 bar, 24 heures – Expérience n°5**



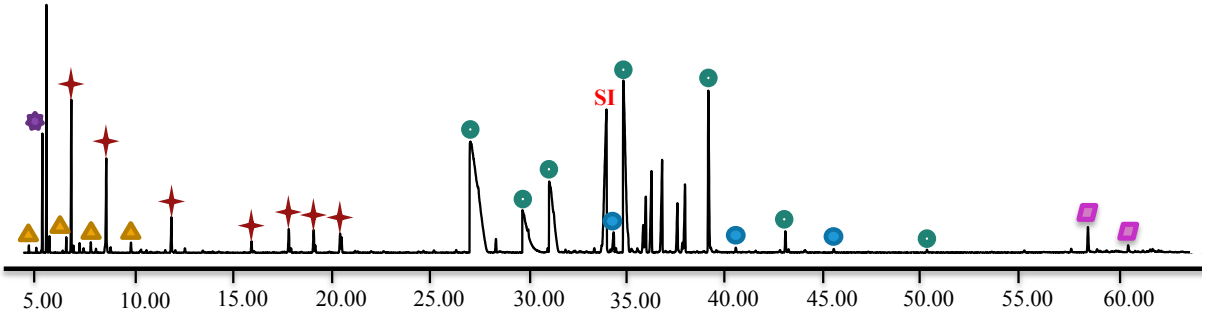
***n*-octane + O_2 (20 %) + N_2 (80 %), 150 °C, 200 bar, 48 heures – Expérience n°6**



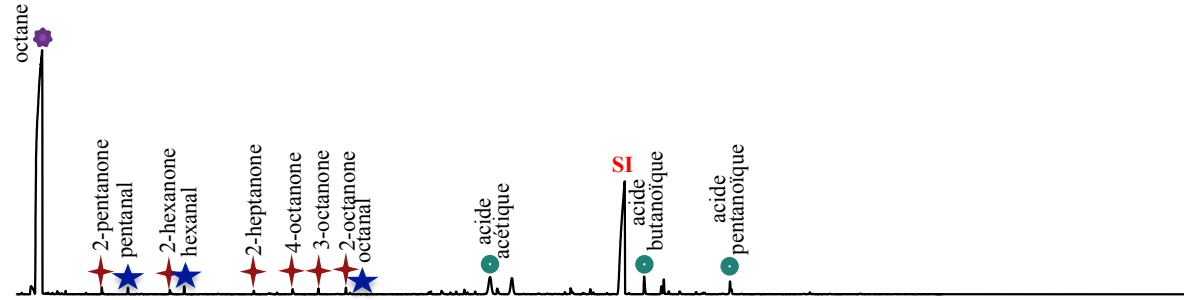
***n*-octane + O_2 (20 %) + N_2 (80 %), 150 °C, 200 bar, 72 heures – Expérience n°7**



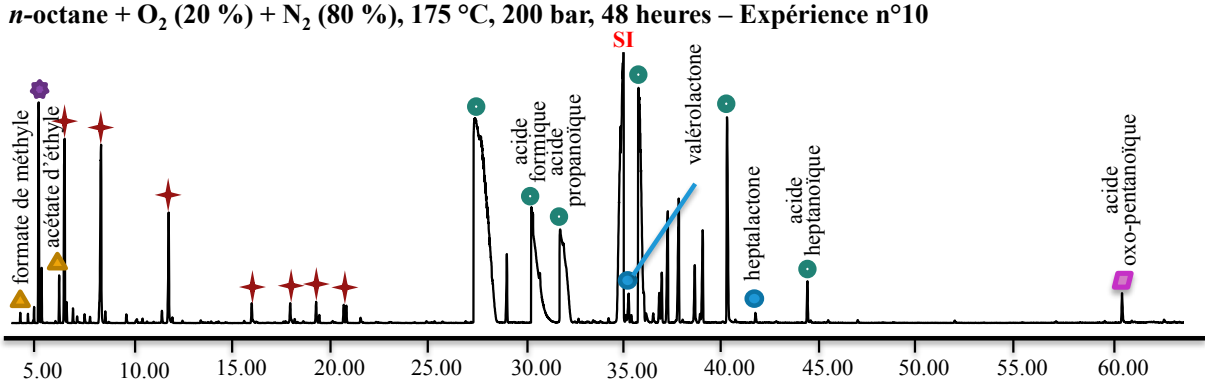
***n*-octane + O_2 (20 %) + N_2 (80 %), 150 °C, 200 bar, 96 heures – Expérience n°8**



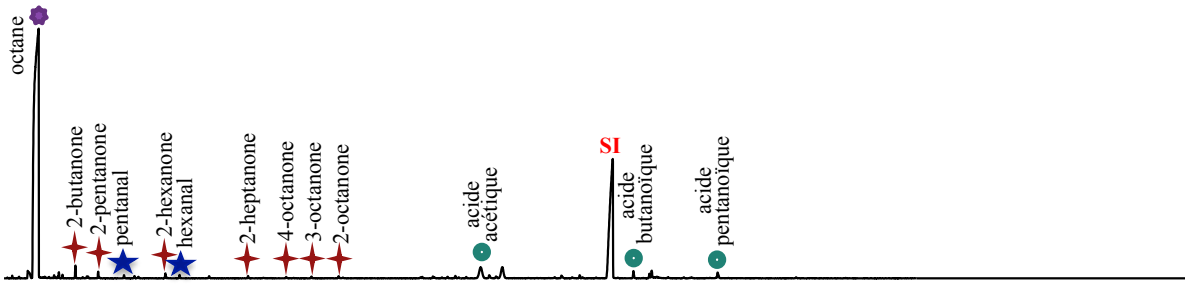
***n*-octane + O_2 (20 %) + N_2 (80 %), 125 °C, 200 bar, 48 heures – Expérience n°9**



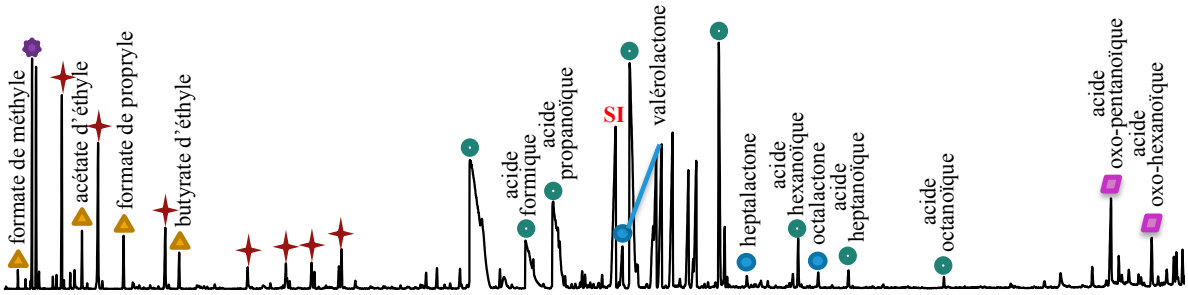
***n*-octane + O_2 (20 %) + N_2 (80 %), 175 °C, 200 bar, 48 heures – Expérience n°10**



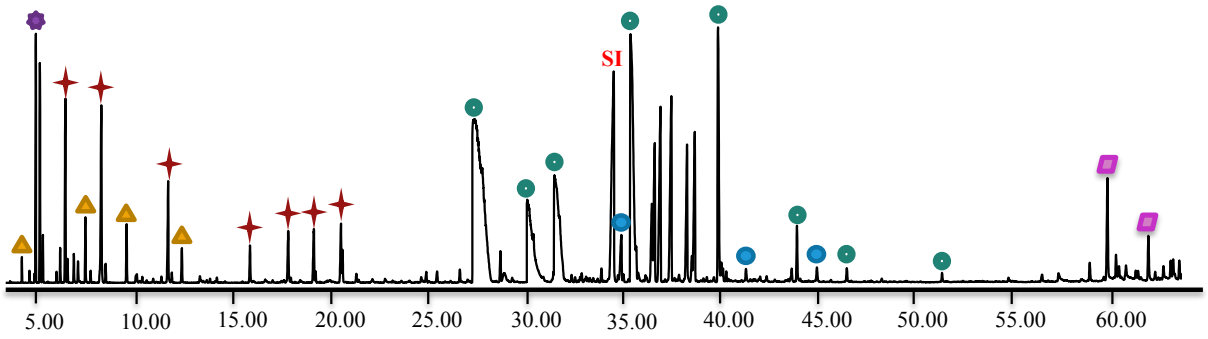
***n*-octane + O_2 (3 %) + N_2 (97 %), 150 °C, 200 bar, 6 heures – Expérience n°11**



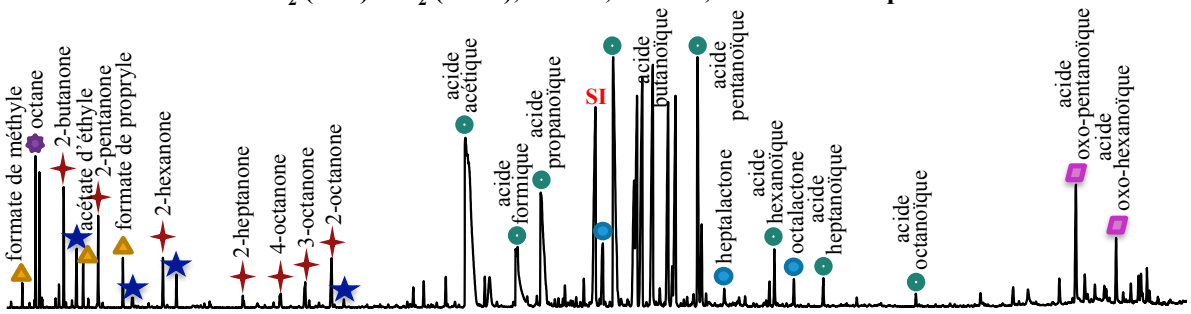
***n*-octane + O_2 (3 %) + N_2 (97 %), 150 °C, 200 bar, 24 heures – Expérience n°12**



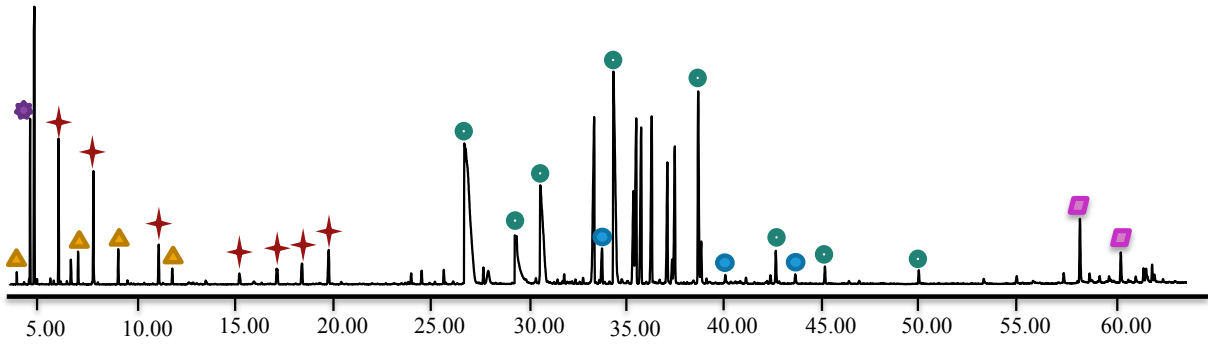
***n*-octane + O_2 (3 %) + N_2 (97 %), 150 °C, 200 bar, 48 heures – Expérience n°13**



***n*-octane + méthane + O_2 (3 %) + N_2 (97 %), 150 °C, 200 bar, 48 heures – Expérience n°16**



***n*-octane + méthane + O_2 (3 %) + N_2 (97 %), 150 °C, 200 bar, 48 heures – Expérience n°17**



ANNEXE 6 : MECANISME CINETIQUE DETAILLE DE L'OXYDATION DU MELANGE BINAIRE METHANE + N-OCTANE

Après présentation de la correspondance entre la nomenclature utilisée lors de l'écriture du mécanisme sous EXGAS, et la nomenclature réelle. Le mécanisme réactionnel de l'oxydation du méthane + *n*-octane est détaillé ensuite. Il comprend environ 3700 réactions et 390 espèces.

BIRADICAUX

B1O	:O
B2CO	:C//O
B3C	:C
B4CH	:CH
B5CH2	:CH_2
B6CH2	:CH_2

REACTIFS

H2O	OH2
O2	//(O)2
H2O2	/(OH)2
CO2	c(//o)2
O3	
N2	
He	
AR	

***N*-ALCANES**

CH4	ch4
C2H6	/(ch3)2
C3H8	ch2(/ch3)2
C4H10	/(ch2/ch3)2
	ch(/ch3)3
C5H12	ch(/ch3)2/ch2/ch3
C6H14	/(ch(/ch3)2)2
C8H18-1	/(ch2/ch2/ch2/ch3)2

ALCENES

C2H4Z	//(ch2)2
C3H6Y	ch3/ch//ch2
C4H8Y	ch3/ch2/ch//ch2
	//(ch/ch3)2
C5H10Z	ch3/ch2/ch2/ch//ch2
C5H10Y	ch3/ch2/ch//ch/ch3
C6H12Z	ch3/ch2/ch2/ch2/ch//ch2
	ch3/ch2/ch2/ch//ch/ch3
	//(ch/ch2/ch3)2
C7H14Z	ch3/ch2/ch2/ch2/ch2/ch//ch2
C8H16Z	ch3/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch//ch2

	ch3/ch2/ch2/ch2/ch2/ch//ch/ch3
	ch3/ch2/ch2/ch2/ch//ch/ch2/ch3
	//(ch/ch2/ch2/ch3)2

DIENES

C4H6Z2	/(ch//ch2)2
C6H10Y2	
C7H12Y2	
C8H14Y2	
C9H16Y2	
C10H18Y2	

ALCYNES

C2H2T	///(ch)2

CETONES

CH3CHO	ch(//o)/ch3
C2H5CHO	ch(//o)/ch2/ch3
C2H6CO	c(//o)(/ch3)2
C3H8CO	ch3/c(//o)/ch2/ch3
C5H10OK	ch3/c(//o)/ch2/ch2/ch3
C6H12OK	ch3/ch2/c(//o)/ch2/ch2/ch3
	ch3/c(//o)/ch2/ch2/ch2/ch3
C8H16OK	ch3/c(//o)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch2/c(//o)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch2/ch2/c(//o)/ch2/ch2/ch2/ch3

CETONES INSATURES

CH2COZ	ch2//c//o
C4H6OKZ	

PERACIDES

CH3COOOH	c(//o)(/o/oh)/ch3

ALDEHYDES

C4H8OA	ch(//o)/ch2/ch2/ch3
	ch(/ch3)2/ch//o
C5H10OA	ch(//o)/ch2/ch2/ch2/ch3
C6H12OA	ch(//o)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
C7H14OA	
C8H16OA	ch(//o)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3

ALDEHYDES INSATURES

HCHO	ch2//o
C2H3CHOZ	ch(//o)/ch//ch2
C4H6OAY	
C5H8OAY	
C6H10OAY	

ALCOOLS

CH3OH	ch3/oh

C2H5OH	ch2(/oh)/ch3
C3H7OH	ch2(/oh)/ch2/ch3
C4H10OL	ch(/ch3)2/ch2/oh

ALCOOLS INSATURES

C3H6OLY	
C4H8OLY	
C5H10OLY	
C6H12OLY	

ACIDES CARBOXYLIQUES

CH3OOH	ch3/o/oh
C2H5OOH	ch2(/o/oh)/ch3
C3H8O2P	ch(/o/oh)(/ch3)2
	ch2(/o/oh)/ch2/ch3
C4H10O2P	ch2(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch(/o/oh)/ch2/ch3
C5H12O2P	ch2(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
	ch(/o/oh)(/ch2/ch3)2
C6H14O2P	ch2(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
C8H18O2P	ch2(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3

ACIDES CARBOXYLIQUES INSATURES

C3H6O2PY	ch3/c(/o/oh)//ch2
C3H6O2PZ	ch2(/o/oh)/ch//ch2
	ch(/o/oh)//ch/ch3
C4H8O2PY	ch3/ch2/c(/o/oh)//ch2
C4H8O2PZ	ch2(/o/oh)/ch2/ch//ch2
	ch3/ch(/o/oh)/ch//ch2
C5H10O2PY	
C5H10O2PZ	ch2(/o/oh)/ch2/ch2/ch//ch2
	ch3/ch(/o/oh)/ch2/ch//ch2
	ch3/ch2/ch(/o/oh)/ch//ch2
	ch(/o/oh)//ch/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch2/ch2/c(/o/oh)//ch2
C6H12O2PZ	ch2(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch//ch2
	ch3/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch//ch2
	ch3/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch//ch2
	ch3/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch//ch2
	ch3/ch2/ch2/ch2/c(/o/oh)//ch2
C7H14O2PZ	ch(/o/oh)//ch/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
	ch3/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch//ch2
	ch3/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch//ch2
	ch3/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch//ch2
	ch2(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch//ch2
	ch3/ch2/ch2/ch2/ch2/c(/o/oh)//ch2

PERACIDES INSATURES

C3H6O3KP	
C4H8O3KP	

C8H16O3KP
C6H12O3KP
C5H10O3KP

MOLECULES CYCLIQUES DU MECANISME PRIMAIRE

C2H4OE#3	o(#1)/ch2/ch2/1
C3H6OE#3	c(#1)h(/ch3)/o/ch2/1
C3H6OE#4	o(#1)/ch2/ch2/ch2/1
C4H8OE#3	c(#1)h(/ch2/ch3)/ch2/o/1
	c(#1)h(/ch3)/ch(/ch3)/o/1
C4H8OE#4	c(#1)h(/ch3)/ch2/ch2/o/1
C4H8OE#5	c(#1)h2/ch2/ch2/ch2/o/1
C8H16OE#3	c(#1)h(/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3)/ch2/o/1
	c(#1)h(/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3)/ch(/ch3)/o/1
C8H16OE#4	c(#1)h(/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/o/1
	c(#1)h(/ch2/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch(/ch3)/o/1
	c(#1)h(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch(/ch2/ch3)/o/1
C8H16OE#5	c(#1)h(/ch2/ch2/ch2/ch3)/o/ch2/ch2/ch2/1
	c(#1)h(/ch2/ch2/ch3)/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/1
	c(#1)h(/ch2/ch3)/o/ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/1
C8H16OE#6	c(#1)h(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/o/1
	c(#1)h(/ch2/ch2/ch2/ch3)/ch(/ch2/ch3)/o/1
	c(#1)h(/ch2/ch2/ch3)/ch(/ch2/ch2/ch3)/o/1
C6H12OE#3	c(#1)h(/ch2/ch2/ch2/ch3)/ch2/o/1
	c(#1)h(/ch2/ch2/ch3)/ch(/ch3)/o/1
	c(#1)h(/ch2/ch3)/ch(/ch2/ch3)/o/1
C6H12OE#4	c(#1)h(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/o/1
	c(#1)h(/ch2/ch3)/ch2/ch(/ch3)/o/1
C6H12OE#5	c(#1)h(/ch2/ch3)/o/ch2/ch2/ch2/1
	c(#1)h(/ch3)/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/1
C6H12OE#6	c(#1)h(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/o/1
C5H10OE#3	c(#1)h(/ch2/ch2/ch3)/o/ch2/1
	c(#1)h(/ch2/ch3)/ch(/ch3)/o/1
C5H10OE#4	c(#1)h(/ch2/ch3)/ch2/ch2/o/1
	c(#1)h(/ch3)/ch2/ch(/ch3)/o/1
C5H10OE#5	c(#1)h(/ch3)/ch2/ch2/ch2/o/1
C5H10OE#6	c(#1)h2/ch2/ch2/o/ch2/ch2/1

MOLECULES CYCLIQUES DU MECANISME SECONDAIRE

C7H14OE#3
C8H14O4E#4KP
C8H14O4E#5KP
C8H14O4E#6KP

RADICAUX

R1H	.h
R2OH	.oh
R3OOH	.o/oh
R4CH3	.ch3
R5CHO	.ch//o
R6CH2OH	.ch2/oh
R7CH3O	.o/ch3
R8CH3OO	.o/o/ch3
R9C2HT	.c///ch
R10C2H3V	.ch//ch2
R11C2H5	.ch2/ch3
R12CHCOV	.ch//c//o

R13CH2CHO	.ch2/ch//o
R14CH3CO	.c(//o)/ch3
R15C2H5O	.o/ch2/ch3
R16C2H4OOH	.ch2/ch2/o/oh
R17C2H5OO	.o/o/ch2/ch3
R18CH3COOO	.o/o/c(//o)/ch3
R19C3H7	.ch2/ch2/ch3
R20C4H9	.ch2/ch2/ch2/ch3
R21CH3OCO	.c(//o)/o/ch3
R22CO2H	.c(//o)/oh
R23C2H3O2B	.ch2/c(//o)/oh
R24C2H4OH	.ch2/ch2/oh
R25C2H4OH	.ch(/oh)/ch3
R26C8H17	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R27C8H17	.ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R28C8H17	.ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R29C8H17	.ch(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R30C3H7O2U	.o/o/ch2/ch2/ch3
R31C4H9O2U	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch3
R32C8H17O2U	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R33C6H13	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R34C8H17O2U	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R35C5H11	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R36C8H17O2U	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R37C8H17O2U	.o/o/ch(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R38C3H7O2P	.ch(/ch3)/ch2/o/oh
R39C3H7O2P	.ch2/ch2/ch2/o/oh
R40C4H9O2P	.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3
R41C4H9O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch2/o/oh
R42C4H9O2P	.ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R43C8H17O2P	.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R44C8H17O2P	.ch(/ch2/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R45C8H17O2P	.ch(/ch2/ch2/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R46C8H17O2P	.ch(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R47C6H13O2U	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R48C6H13	.ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch3
R49C6H13	.ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R50C8H17O2P	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R51C8H17O2P	.ch(/ch(/o/oh)/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R52C8H17O2P	.ch(/ch2/ch(/o/oh)/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R53C8H17O2P	.ch(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R54C8H17O2P	.ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R55C5H11O2U	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R56C5H11	.ch(/ch3)/ch2/ch2/ch3
R57C8H17O2P	.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R58C8H17O2P	.ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R59C8H17O2P	.ch(/ch(/o/oh)/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R60C8H17O2P	.ch(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R61C8H17O2P	.ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R62C8H17O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R63C8H17O2P	.ch(/ch2/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R64C8H17O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R65C8H17O2P	.ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R66C8H17O2P	.ch(/ch2/ch2/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R67C8H17O2P	.ch(/ch2/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R68C8H17O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R69C8H17O2P	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R70C3H7O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/o/oh
R71C3H7O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/o/oh
R72C4H9O4UP	.o/o/ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch3

R73C4H9O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/o/oh
R74C4H9O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R75C4H9O2P	.ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R76C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R77C8H17O2P	.ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R78C8H17O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R79C8H17O2P	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R80C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R81C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch2/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R82C8H17O2P	.ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R83C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R84C6H13O2P	.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R85C6H13O2P	.ch(/ch2/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R86C6H13O2P	.ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/o/oh
R87C6H13O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R88C6H13O2U	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch3
R89C6H13O2U	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R90C8H17O4UP	.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R91C8H17O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R92C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch(/o/oh)/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R93C8H17O2P	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R94C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch(/o/oh)/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R95C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R96C8H17O2P	.c(/o/oh)(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R97C3H7O2P	.ch2/ch(/o/oh)/ch3
R98C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R99C4H9O2P	.ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R100C5H11O2P	.ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R101C5H11O2P	.ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/o/oh
R102C5H11O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/o/oh
R103C5H11O2P	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R104C5H11O2U	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/ch3
R105C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R106C8H17O2P	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R107C8H17O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R108C6H13O2P	.ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R109C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch(/o/oh)/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R110C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R111C3H7O2P	.ch(/o/oh)/ch2/ch3
R112C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R113C8H17O2P	.c(/o/oh)(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R114C4H9O2P	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R115C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R116C5H11O2P	.ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R117C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R118C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R119C5H11O2P	.ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R120C8H17O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R121C8H17O2P	.c(/o/oh)(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R122C6H13O2P	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R123C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch2/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R124C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R125C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R126C5H11O2P	.ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R127C8H17O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R128C6H13O2P	.ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R129C4H9O4UP	.o/o/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R130C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R131C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R132C8H17O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh

R133C6H13O2P	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R134C8H17O4UP	.o/o/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R135C6H13O4UP	.o/o/ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R136C6H13O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R137C6H13O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/o/oh
R138C6H13O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R139C6H13O2P	.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R140C6H13O2P	.ch(/ch2/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R141C6H13O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R142C6H13O2P	.ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R143C6H13O2P	.ch(/ch(/o/oh)/ch3)/ch2/ch2/ch3
R144C6H13O2P	.ch(/ch2/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R145C6H13O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R146C6H13O2P	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R147C8H17O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R148C5H11O2P	.ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R149C8H17O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R150C8H17O4UP	.o/o/c(/o/oh)(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R151C3H7O4UP	.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R152C3H7O2U	.o/o/ch(/ch3)2
R153C4H9O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R154C4H9O2U	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch3
R155C5H11O4UP	.o/o/ch(/ch2/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R156C5H11O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch2/ch2/o/oh
R157C5H11O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/ch2/o/oh
R158C5H11O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R159C5H11O2P	.ch(/ch2/ch3)/ch(/o/oh)/ch3
R160C5H11O2P	.ch(/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R161C8H17O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R162C6H13O4UP	.o/o/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R163C3H7O4UP	.o/o/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R164C8H17O4UP	.o/o/c(/o/oh)(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
R165C4H9O4UP	.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R166C5H11O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R167C5H11O2U	.o/o/ch(/ch2/ch3)2
R168C5H11O2P	.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R169C5H11O4UP	.o/o/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R170C8H17O4UP	.o/o/c(/o/oh)(/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R171C6H13O4UP	.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
R172C5H11O4UP	.o/o/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R173C6H13O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R174C6H13O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/o/oh
R175C6H13O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch2/ch3
R176C6H13O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R177C6H13O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R178C6H13O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R179C6H13O2P	.c(/o/oh)(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch3
R180C6H13O4UP	.o/o/ch(/ch(/o/oh)/ch3)/ch2/ch2/ch3
R181C6H13O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R182C6H13O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R183C6H13O2P	.c(/o/oh)(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R184C6H13O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R185C5H11O4UP	.o/o/ch2/ch2/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R186C5H11O2P	.c(/o/oh)(/ch3)/ch2/ch2/ch3
R187C3H7	.ch(/ch3)2
R188C4H9O2P	.ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3
R189C4H9	.ch(/ch3)/ch2/ch3
R190C5H11O4UP	.o/o/ch(/ch2/ch3)/ch(/o/oh)/ch3
R191C5H11O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch2/ch(/o/oh)/ch3
R192C5H11	.ch(/ch2/ch3)2

R193C5H11O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch2/ch3
R194C6H13O4UP	.o/o/c(/o/oh)(/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch3
R195C6H13O4UP	.o/o/c(/o/oh)(/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
R196C5H11O4UP	.o/o/c(/o/oh)(/ch3)/ch2/ch2/ch3
R197C4H9O4UP	.o/o/ch(/ch3)/ch(/o/oh)/ch3
R198C7H15	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
RC3H5Y	
RC4H7Y	
RC3H5O	
RC4H7O	
RC8H15O	
RC6H11O	
RC5H9O	
RC5H9Y	
RC3H5O3	
RC7H13O	
RC4H7O3	
RC8H15O3	
RC6H11O3	
RC5H9O3	
RC7H13O3	

RADICAUX CYCLIQUES

C8H15OE#4
C8H15OE#5
C8H15OE#6
C8H15O3E#4U
C8H15O3E#5U
C8H15O3E#6U
C8H15O3E#4P
C8H15O3E#5P
C8H15O3E#6P
C8H15O5E#4UP
C8H15O5E#5UP
C8H15O5E#6UP

RADICAUX AJOUTES

RC2H4CHO	.ch2/ch2/c//o/h
RC3H6CHO	.ch2/ch2/ch2/c//o/h
RC4H8CHO	.ch2/ch2/ch2/ch2/c//o/h
RC5H10CHO	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/c//o/h
RC6H12CHO	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/c//o/h
RC7H14CHO	.ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/c//o/h
T1C3H7O	.o/ch2/ch2/ch3
T2C3H7O	.o/(ch2/ch3)/ch3
T3C4H9O	.o/ch2/ch2/ch2/ch3
T4C4H9O	.o/(ch2/ch3)/ch2/ch3
T5C6H13O	.o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
T6C6H13O	.o/(ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
T7C6H13O	.o/(ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch3
T8C5H11O	.o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
T9C5H11O	.o/(ch2/ch3)/ch2/ch2/ch3
T10C5H11O	.o/(ch2/ch2/ch3)/ch2/ch3
T11C8H17O	.o/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
T12C8H17O	.o/(ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
T13C8H17O	.o/(ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
T14C8H17O	.o/(ch2/ch2/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
T15C8H16OH	.ch2/(oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3

T16C8H16OH	.ch2/(oh/ch2/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
T17C3H6OH	.ch2/(oh)/ch2/ch3
T18C3H6OH	.ch2/(oh/ch3)/ch3
T19C4H8OH	.ch2/(oh)/ch2/ch2/ch3
T20C4H8OH	.ch2/(oh/ch3)/ch2/ch3
T21C5H10OH	.ch2/(oh)/ch2/ch2/ch2/ch3
T22C5H10OH	.ch2/(oh/ch3)/ch2/ch2/ch3
T23C6H12OH	.ch2/(oh)/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
T24C6H12OH	.ch2/(oh/ch3)/ch2/ch2/ch2/ch3
RC2H3O	
RC2H3O3	
RC2H3O2	
RC3H5O2	
RC4H7O2	
RC5H9O2	
RC6H11O2	
RC7H13O2	
RC8H15O2	
RHCO	

MOLECULES AJOUTEES

CETONES

C3H6OK	o//c/(ch3)/ch2/ch3
C4H8OK	o//c/(ch3)/ch2/ch2/ch3

ALCOOLS

C8H17OH	oh/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
C6H13OH	oh/ch2/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3
C5H11OH	oh/ch2/ch2/ch2/ch2/ch3

ACIDES CARBOXYLIQUES

CHOOH
C2H3OOH
C3H5OOH
C4H7OOH
C5H9OOH
C6H11OOH
C7H13OOH
C8H15OOH

PERACIDES

C2H3OOOH
C3H5OOOH
C4H7OOOH
C5H9OOOH
C6H11OOOH
C7H13OOOH
C8H15OOOH

ALCANES

C7H16

ALCENES
C6H12Y
C7H14Y

Unités :
A : $mol.cm^3.s$
Ea : $cal.mol^{-1}$

AMORÇAGES UNIMOLECULAIRES

	A	n	Ea	Référence
C8H18-1 => R20C4H9 + R20C4H9	1.1E+0017	0.000	85408.9	UI 1 KB
C8H18-1 => R19C3H7 + R35C5H11	1.9E+0017	0.000	85837.2	UI 2 KB
C8H18-1 => R11C2H5 + R33C6H13	1.7E+0017	0.000	85796.2	UI 3 KB
C8H18-1 => R4CH3 + R198C7H15	3.5E+0017	0.000	87674.5	UI 4 KB

AMORÇAGES BIMOLECULAIRES

C8H18-1 + O2 => R3OOH + R26C8H17	4.2E+0013	0.000	53033.3	BI 5 CN
C8H18-1 + O2 => R3OOH + R27C8H17	2.8E+0013	0.000	50588.3	BI 6 CN
C8H18-1 + O2 => R3OOH + R28C8H17	2.8E+0013	0.000	50652.8	BI 7 CN
C8H18-1 + O2 => R3OOH + R29C8H17	2.8E+0013	0.000	50652.8	BI 8 CN

ADDITIONS D'OXYGENE

R19C3H7 + O2 = R30C3H7O2U	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 9 CN
R20C4H9 + O2 = R31C4H9O2U	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 10 CN
R26C8H17 + O2 = R32C8H17O2U	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 11 CN
R27C8H17 + O2 = R34C8H17O2U	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 12 CN
R28C8H17 + O2 = R36C8H17O2U	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 13 CN
R29C8H17 + O2 = R37C8H17O2U	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 14 CN
R33C6H13 + O2 = R47C6H13O2U	9.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 15 CN
R35C5H11 + O2 = R55C5H11O2U	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 16 CN
R38C3H7O2P + O2 = R70C3H7O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 17 CN
R39C3H7O2P + O2 = R71C3H7O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 18 CN
R40C4H9O2P + O2 = R72C4H9O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 19 CN
R41C4H9O2P + O2 = R73C4H9O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 20 CN
R42C4H9O2P + O2 = R74C4H9O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 21 CN
R43C8H17O2P + O2 = R76C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 22 CN
R44C8H17O2P + O2 = R80C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 23 CN
R45C8H17O2P + O2 = R81C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 24 CN
R46C8H17O2P + O2 = R83C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 25 CN

R48C6H13 + O2 = R88C6H13O2U	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 26 CN
R49C6H13 + O2 = R89C6H13O2U	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 27 CN
R50C8H17O2P + O2 = R90C8H17O4UP	1.5E+0018	-2.500	0.000	ADO 28 CN
R51C8H17O2P + O2 = R92C8H17O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 29 CN
R52C8H17O2P + O2 = R94C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 30 CN
R53C8H17O2P + O2 = R95C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 31 CN
R54C8H17O2P + O2 = R98C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 32 CN
R56C5H11 + O2 = R104C5H11O2U	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 33 CN
R57C8H17O2P + O2 = R105C8H17O4UP	9.5E+0018	-2.500	0.000	ADO 34 CN
R58C8H17O2P + O2 = R107C8H17O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 35 CN
R59C8H17O2P + O2 = R109C8H17O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 36 CN
R60C8H17O2P + O2 = R110C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 37 CN
R61C8H17O2P + O2 = R112C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 38 CN
R62C8H17O2P + O2 = R115C8H17O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 39 CN
R63C8H17O2P + O2 = R117C8H17O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 40 CN
R64C8H17O2P + O2 = R118C8H17O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 41 CN
R65C8H17O2P + O2 = R120C8H17O4UP	9.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 42 CN
R66C8H17O2P + O2 = R123C8H17O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 43 CN
R67C8H17O2P + O2 = R124C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 44 CN
R68C8H17O2P + O2 = R125C8H17O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 45 CN
R69C8H17O2P + O2 = R127C8H17O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 46 CN
R75C4H9O2P + O2 = R129C4H9O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 47 CN
R77C8H17O2P + O2 = R130C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 48 CN
R78C8H17O2P + O2 = R131C8H17O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 49 CN
R79C8H17O2P + O2 = R132C8H17O4UP	9.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 50 CN
R82C8H17O2P + O2 = R134C8H17O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 51 CN
R84C6H13O2P + O2 = R135C6H13O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 52 CN
R85C6H13O2P + O2 = R136C6H13O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 53 CN
R86C6H13O2P + O2 = R137C6H13O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 54 CN
R87C6H13O2P + O2 = R138C6H13O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 55 CN
R91C8H17O2P + O2 = R147C8H17O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 56 CN
R93C8H17O2P + O2 = R149C8H17O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 57 CN
R96C8H17O2P + O2 = R150C8H17O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 58 CN
R97C3H7O2P + O2 = R151C3H7O4UP	1.5E+0018	-2.500	0.000	ADO 59 CN
R99C4H9O2P + O2 = R153C4H9O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 60 CN

R100C5H11O2P + O2 = R155C5H11O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 61 CN
R101C5H11O2P + O2 = R156C5H11O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 62 CN
R102C5H11O2P + O2 = R157C5H11O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 63 CN
R103C5H11O2P + O2 = R158C5H11O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 64 CN
R106C8H17O2P + O2 = R161C8H17O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 65 CN
R108C6H13O2P + O2 = R162C6H13O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 66 CN
R111C3H7O2P + O2 = R163C3H7O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 67 CN
R113C8H17O2P + O2 = R164C8H17O4UP	1.9E+0019	-2.500	0.000	ADO 68 CN
R114C4H9O2P + O2 = R165C4H9O4UP	1.5E+0018	-2.500	0.000	ADO 69 CN
R116C5H11O2P + O2 = R166C5H11O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 70 CN
R119C5H11O2P + O2 = R169C5H11O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 71 CN
R121C8H17O2P + O2 = R170C8H17O4UP	1.9E+0019	-2.500	0.000	ADO 72 CN
R122C6H13O2P + O2 = R171C6H13O4UP	1.5E+0018	-2.500	0.000	ADO 73 CN
R126C5H11O2P + O2 = R172C5H11O4UP	1.5E+0018	-2.500	0.000	ADO 74 CN
R128C6H13O2P + O2 = R173C6H13O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 75 CN
R133C6H13O2P + O2 = R174C6H13O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 76 CN
R139C6H13O2P + O2 = R175C6H13O4UP	9.5E+0018	-2.500	0.000	ADO 77 CN
R140C6H13O2P + O2 = R176C6H13O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 78 CN
R141C6H13O2P + O2 = R177C6H13O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 79 CN
R142C6H13O2P + O2 = R178C6H13O4UP	9.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 80 CN
R143C6H13O2P + O2 = R180C6H13O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 81 CN
R144C6H13O2P + O2 = R181C6H13O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 82 CN
R145C6H13O2P + O2 = R182C6H13O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 83 CN
R146C6H13O2P + O2 = R184C6H13O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 84 CN
R148C5H11O2P + O2 = R185C5H11O4UP	9.0E+0018	-2.500	0.000	ADO 85 CN
R159C5H11O2P + O2 = R190C5H11O4UP	1.0E+0019	-2.500	0.000	ADO 86 CN
R160C5H11O2P + O2 = R191C5H11O4UP	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 87 CN
R168C5H11O2P + O2 = R193C5H11O4UP	9.5E+0018	-2.500	0.000	ADO 88 CN
R179C6H13O2P + O2 = R194C6H13O4UP	1.9E+0019	-2.500	0.000	ADO 89 CN
R183C6H13O2P + O2 = R195C6H13O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 90 CN
R186C5H11O2P + O2 = R196C5H11O4UP	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 91 CN
R187C3H7 + O2 = R152C3H7O2U	1.6E+0019	-2.500	0.000	ADO 92 CN
R188C4H9O2P + O2 = R197C4H9O4UP	9.5E+0018	-2.500	0.000	ADO 93 CN
R189C4H9 + O2 = R154C4H9O2U	1.7E+0019	-2.500	0.000	ADO 94 CN
R192C5H11 + O2 = R167C5H11O2U	1.8E+0019	-2.500	0.000	ADO 95 CN

ISOMERISATIONS

R26C8H17 = R29C8H17	9.9E+0007	1.000	17300.0	IS 96 KB
R26C8H17 = R28C8H17	1.7E+0007	1.000	17400.0	IS 97 KB
R26C8H17 = R27C8H17	2.9E+0006	1.000	20900.0	IS 98 KB
R27C8H17 = R29C8H17	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 99 KB
R27C8H17 = R28C8H17	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 100 KB
R30C3H7O2U = R38C3H7O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 101 KB
R30C3H7O2U = R39C3H7O2P	8.6E+0008	1.000	28500.0	IS 102 KB
R31C4H9O2U = R40C4H9O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 103 KB
R31C4H9O2U = R41C4H9O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 104 KB
R31C4H9O2U = R42C4H9O2P	1.5E+0008	1.000	25500.0	IS 105 KB
R32C8H17O2U = R43C8H17O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 106 KB
R32C8H17O2U = R44C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 107 KB
R32C8H17O2U = R45C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	25500.0	IS 108 KB
R32C8H17O2U = R46C8H17O2P	1.7E+0007	1.000	21000.0	IS 109 KB
R33C6H13 = R48C6H13	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 110 KB
R33C6H13 = R49C6H13	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 111 KB
R34C8H17O2U = R50C8H17O2P	5.0E+0009	1.000	35500.0	IS 112 KB
R34C8H17O2U = R51C8H17O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 113 KB
R34C8H17O2U = R52C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 114 KB
R34C8H17O2U = R53C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	25500.0	IS 115 KB
R34C8H17O2U = R54C8H17O2P	1.7E+0007	1.000	21000.0	IS 116 KB
R35C5H11 = R56C5H11	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 117 KB
R36C8H17O2U = R57C8H17O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 118 KB
R36C8H17O2U = R58C8H17O2P	8.6E+0008	1.000	28500.0	IS 119 KB
R36C8H17O2U = R59C8H17O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 120 KB
R36C8H17O2U = R60C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 121 KB
R36C8H17O2U = R61C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	22000.0	IS 122 KB
R36C8H17O2U = R62C8H17O2P	1.7E+0007	1.000	21000.0	IS 123 KB
R37C8H17O2U = R63C8H17O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 124 KB
R37C8H17O2U = R64C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 125 KB
R37C8H17O2U = R65C8H17O2P	1.5E+0008	1.000	25500.0	IS 126 KB
R37C8H17O2U = R66C8H17O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 127 KB
R37C8H17O2U = R67C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 128 KB
R37C8H17O2U = R68C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	22000.0	IS 129 KB
R37C8H17O2U = R69C8H17O2P	2.5E+0007	1.000	24000.0	IS 130 KB

R42C4H9O2P = R75C4H9O2P	5.7E+0008	1.000	15300.0	IS 131 KB
R43C8H17O2P = R46C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 132 KB
R43C8H17O2P = R77C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 133 KB
R43C8H17O2P = R78C8H17O2P	1.7E+0007	1.000	17400.0	IS 134 KB
R43C8H17O2P = R79C8H17O2P	4.4E+0006	1.000	23400.0	IS 135 KB
R44C8H17O2P = R77C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 136 KB
R44C8H17O2P = R78C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 137 KB
R44C8H17O2P = R79C8H17O2P	2.5E+0007	1.000	19900.0	IS 138 KB
R45C8H17O2P = R82C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	15300.0	IS 139 KB
R45C8H17O2P = R78C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 140 KB
R45C8H17O2P = R79C8H17O2P	1.5E+0008	1.000	14500.0	IS 141 KB
R46C8H17O2P = R79C8H17O2P	8.6E+0008	1.000	19800.0	IS 142 KB
R46C8H17O2P = R82C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	10000.0	IS 143 KB
R47C6H13O2U = R84C6H13O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 144 KB
R47C6H13O2U = R85C6H13O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 145 KB
R47C6H13O2U = R86C6H13O2P	9.9E+0007	1.000	22000.0	IS 146 KB
R47C6H13O2U = R87C6H13O2P	1.7E+0007	1.000	21000.0	IS 147 KB
R50C8H17O2P = R52C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 148 KB
R50C8H17O2P = R53C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 149 KB
R50C8H17O2P = R54C8H17O2P	1.7E+0007	1.000	17400.0	IS 150 KB
R50C8H17O2P = R91C8H17O2P	2.9E+0006	1.000	20900.0	IS 151 KB
R51C8H17O2P = R54C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 152 KB
R51C8H17O2P = R91C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 153 KB
R51C8H17O2P = R93C8H17O2P	2.5E+0007	1.000	19900.0	IS 154 KB
R52C8H17O2P = R91C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 155 KB
R52C8H17O2P = R93C8H17O2P	1.5E+0008	1.000	14500.0	IS 156 KB
R53C8H17O2P = R93C8H17O2P	8.6E+0008	1.000	19800.0	IS 157 KB
R53C8H17O2P = R96C8H17O2P	2.9E+0008	1.000	13300.0	IS 158 KB
R54C8H17O2P = R96C8H17O2P	4.9E+0007	1.000	8000.0	IS 159 KB
R55C5H11O2U = R100C5H11O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 160 KB
R55C5H11O2U = R101C5H11O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 161 KB
R55C5H11O2U = R102C5H11O2P	9.9E+0007	1.000	22000.0	IS 162 KB
R55C5H11O2U = R103C5H11O2P	2.5E+0007	1.000	24000.0	IS 163 KB
R57C8H17O2P = R60C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 164 KB
R57C8H17O2P = R61C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 165 KB
R57C8H17O2P = R62C8H17O2P	1.7E+0007	1.000	17400.0	IS 166 KB
R57C8H17O2P = R106C8H17O2P	4.4E+0006	1.000	23400.0	IS 167 KB
R58C8H17O2P = R59C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 168 KB
R58C8H17O2P = R60C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 169 KB

R58C8H17O2P = R61C8H17O2P	1.7E+0007	1.000	17400.0	IS 170 KB
R58C8H17O2P = R62C8H17O2P	2.9E+0006	1.000	20900.0	IS 171 KB
R59C8H17O2P = R62C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 172 KB
R59C8H17O2P = R106C8H17O2P	1.5E+0008	1.000	14500.0	IS 173 KB
R60C8H17O2P = R106C8H17O2P	8.6E+0008	1.000	19800.0	IS 174 KB
R61C8H17O2P = R113C8H17O2P	2.9E+0008	1.000	13300.0	IS 175 KB
R62C8H17O2P = R113C8H17O2P	4.9E+0007	1.000	8000.0	IS 176 KB
R63C8H17O2P = R67C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 177 KB
R63C8H17O2P = R68C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 178 KB
R63C8H17O2P = R69C8H17O2P	2.5E+0007	1.000	19900.0	IS 179 KB
R64C8H17O2P = R66C8H17O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 180 KB
R64C8H17O2P = R67C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 181 KB
R64C8H17O2P = R68C8H17O2P	1.7E+0007	1.000	17400.0	IS 182 KB
R64C8H17O2P = R69C8H17O2P	4.4E+0006	1.000	23400.0	IS 183 KB
R65C8H17O2P = R121C8H17O2P	2.9E+0008	1.000	13300.0	IS 184 KB
R65C8H17O2P = R66C8H17O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 185 KB
R65C8H17O2P = R67C8H17O2P	1.7E+0007	1.000	17400.0	IS 186 KB
R65C8H17O2P = R68C8H17O2P	2.9E+0006	1.000	20900.0	IS 187 KB
R66C8H17O2P = R69C8H17O2P	8.6E+0008	1.000	19800.0	IS 188 KB
R68C8H17O2P = R121C8H17O2P	2.9E+0008	1.000	13300.0	IS 189 KB
R69C8H17O2P = R121C8H17O2P	4.9E+0007	1.000	8000.0	IS 190 KB
R77C8H17O2P = R82C8H17O2P	1.7E+0007	1.000	15400.0	IS 191 KB
R78C8H17O2P = R82C8H17O2P	2.9E+0006	1.000	18900.0	IS 192 KB
R84C6H13O2P = R87C6H13O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 193 KB
R84C6H13O2P = R133C6H13O2P	1.5E+0008	1.000	14500.0	IS 194 KB
R85C6H13O2P = R133C6H13O2P	8.6E+0008	1.000	19800.0	IS 195 KB
R86C6H13O2P = R108C6H13O2P	5.7E+0008	1.000	15300.0	IS 196 KB
R87C6H13O2P = R108C6H13O2P	9.9E+0007	1.000	10000.0	IS 197 KB
R88C6H13O2U = R139C6H13O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 198 KB
R88C6H13O2U = R128C6H13O2P	8.6E+0008	1.000	28500.0	IS 199 KB
R88C6H13O2U = R140C6H13O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 200 KB
R88C6H13O2U = R141C6H13O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 201 KB
R88C6H13O2U = R142C6H13O2P	1.5E+0008	1.000	25000.0	IS 202 KB
R89C6H13O2U = R122C6H13O2P	5.0E+0009	1.000	35500.0	IS 203 KB
R89C6H13O2U = R143C6H13O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 204 KB
R89C6H13O2U = R144C6H13O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 205 KB
R89C6H13O2U = R145C6H13O2P	9.9E+0007	1.000	22000.0	IS 206 KB
R89C6H13O2U = R146C6H13O2P	2.5E+0007	1.000	24000.0	IS 207 KB
R91C8H17O2P = R96C8H17O2P	8.5E+0006	1.000	13400.0	IS 208 KB
R93C8H17O2P = R96C8H17O2P	1.5E+0006	1.000	16900.0	IS 209 KB

R152C3H7O2U = R97C3H7O2P	1.0E+0010	1.000	33500.0	IS 210 KB
R154C4H9O2U = R99C4H9O2P	8.6E+0008	1.000	26500.0	IS 211 KB
R99C4H9O2P = R114C4H9O2P	8.6E+0008	1.000	19800.0	IS 212 KB
R100C5H11O2P = R103C5H11O2P	8.6E+0008	1.000	19800.0	IS 213 KB
R102C5H11O2P = R119C5H11O2P	5.7E+0008	1.000	15300.0	IS 214 KB
R103C5H11O2P = R119C5H11O2P	9.9E+0007	1.000	10000.0	IS 215 KB
R104C5H11O2U = R126C5H11O2P	5.0E+0009	1.000	35500.0	IS 216 KB
R104C5H11O2U = R159C5H11O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 217 KB
R104C5H11O2U = R160C5H11O2P	5.7E+0008	1.000	25500.0	IS 218 KB
R104C5H11O2U = R148C5H11O2P	1.5E+0008	1.000	25000.0	IS 219 KB
R106C8H17O2P = R113C8H17O2P	8.5E+0006	1.000	13400.0	IS 220 KB
R108C6H13O2P = R133C6H13O2P	2.5E+0007	1.000	25900.0	IS 221 KB
R154C4H9O2U = R114C4H9O2P	5.0E+0009	1.000	33500.0	IS 222 KB
R167C5H11O2U = R116C5H11O2P	1.7E+0009	1.000	26500.0	IS 223 KB
R116C5H11O2P = R168C5H11O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 224 KB
R122C6H13O2P = R144C6H13O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 225 KB
R122C6H13O2P = R145C6H13O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 226 KB
R122C6H13O2P = R146C6H13O2P	2.5E+0007	1.000	19900.0	IS 227 KB
R126C5H11O2P = R160C5H11O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 228 KB
R126C5H11O2P = R148C5H11O2P	1.5E+0008	1.000	14500.0	IS 229 KB
R128C6H13O2P = R140C6H13O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 230 KB
R128C6H13O2P = R141C6H13O2P	9.9E+0007	1.000	12000.0	IS 231 KB
R128C6H13O2P = R142C6H13O2P	2.5E+0007	1.000	19900.0	IS 232 KB
R139C6H13O2P = R141C6H13O2P	5.7E+0008	1.000	17300.0	IS 233 KB
R139C6H13O2P = R142C6H13O2P	1.5E+0008	1.000	14500.0	IS 234 KB
R142C6H13O2P = R179C6H13O2P	2.9E+0008	1.000	13300.0	IS 235 KB
R143C6H13O2P = R146C6H13O2P	8.6E+0008	1.000	19800.0	IS 236 KB
R145C6H13O2P = R183C6H13O2P	2.9E+0008	1.000	13300.0	IS 237 KB
R146C6H13O2P = R183C6H13O2P	4.9E+0007	1.000	8000.0	IS 238 KB
R148C5H11O2P = R186C5H11O2P	2.9E+0008	1.000	13300.0	IS 239 KB
R154C4H9O2U = R188C4H9O2P	3.3E+0009	1.000	32500.0	IS 240 KB
R167C5H11O2U = R168C5H11O2P	6.7E+0009	1.000	32500.0	IS 241 KB

DECOMPOSITION DES RADICAUX •OOQOOH

R70C3H7O4UP => R2OH + C3H6O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	242 KB
R70C3H7O4UP => R2OH + C3H6O3KP	3.3E+0009	1.000	30500.0	243 KB
R71C3H7O4UP => R2OH + C3H6O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	244 KB

R71C3H7O4UP => R2OH + C3H6O3KP	5.7E+0008	1.000	23500.0	245 KB
R72C4H9O4UP => R2OH +C4H8O3KP	3.3E+0009	1.000	30500.0	246 KB
R72C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	247 KB
R72C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	248 KB
R73C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	249 KB
R73C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	250 KB
R73C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	5.7E+0008	1.000	23500.0	251 KB
R74C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	5.7E+0008	1.000	32500.0	252 KB
R74C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	253 KB
R74C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	9.9E+0007	1.000	20000.0	254 KB
R76C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	30500.0	255 KB
R76C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	256 KB
R76C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	257 KB
R76C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	258 KB
R76C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	259 KB
R80C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	260 KB
R80C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	23500.0	261 KB
R80C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	262 KB
R80C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	263 KB
R80C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	264 KB
R80C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	265 KB
R81C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	266 KB
R81C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	267 KB
R81C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	20000.0	268 KB
R81C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	269 KB
R81C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	270 KB
R81C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	271 KB
R81C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	272 KB
R83C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	273 KB
R83C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	274 KB
R83C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	275 KB
R83C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	276 KB
R83C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	277 KB
R83C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	278 KB
R83C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	19000.0	279 KB
R90C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	280 KB
R90C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	281 KB
R90C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	282 KB
R90C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	283 KB
R92C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	284 KB
R92C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	285 KB
R92C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	286 KB

R92C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	287 KB
R92C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	288 KB
R92C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	289 KB
R94C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	290 KB
R94C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	291 KB
R94C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	292 KB
R94C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	293 KB
R94C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	294 KB
R94C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	295 KB
R94C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	296 KB
R95C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	297 KB
R95C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	298 KB
R95C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	299 KB
R95C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	300 KB
R95C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	301 KB
R95C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	4.9E+0007	1.000	17000.0	302 KB
R95C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	303 KB
R98C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	304 KB
R98C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	305 KB
R98C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	306 KB
R98C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	307 KB
R98C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	308 KB
R98C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	8.5E+0006	1.000	16000.0	309 KB
R105C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	310 KB
R105C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	311 KB
R105C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	312 KB
R105C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	313 KB
R105C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	314 KB
R107C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	315 KB
R107C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	316 KB
R107C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	317 KB
R107C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	318 KB
R109C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	319 KB
R109C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	320 KB
R109C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	321 KB
R109C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	322 KB
R109C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	323 KB
R109C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	324 KB
R109C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	325 KB
R110C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	326 KB
R110C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	327 KB
R110C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	328 KB
R110C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	329 KB

R110C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	330 KB
R110C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	331 KB
R110C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	332 KB
R112C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	32500.0	333 KB
R112C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	334 KB
R112C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	32500.0	335 KB
R112C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	336 KB
R112C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	4.9E+0007	1.000	17000.0	337 KB
R112C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	338 KB
R115C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	339 KB
R115C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	340 KB
R115C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	341 KB
R115C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	342 KB
R115C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	8.5E+0006	1.000	16000.0	343 KB
R117C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	344 KB
R117C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	345 KB
R117C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	346 KB
R117C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	347 KB
R117C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	348 KB
R117C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	349 KB
R118C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	350 KB
R118C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	351 KB
R118C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	352 KB
R118C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	353 KB
R118C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	354 KB
R120C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	355 KB
R120C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	356 KB
R120C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	4.9E+0007	1.000	17000.0	357 KB
R120C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	358 KB
R123C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	32500.0	359 KB
R123C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	25500.0	360 KB
R123C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.5E+0007	1.000	25000.0	361 KB
R123C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	362 KB
R123C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	363 KB
R123C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	364 KB
R123C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	365 KB
R124C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	366 KB
R124C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	367 KB
R124C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	368 KB
R124C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	369 KB
R124C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	370 KB
R124C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	371 KB
R125C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	372 KB

R125C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	373 KB
R125C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	374 KB
R125C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	4.9E+0007	1.000	17000.0	375 KB
R125C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	376 KB
R127C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	377 KB
R127C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	378 KB
R127C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	379 KB
R127C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	8.5E+0006	1.000	16000.0	380 KB
R129C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	381 KB
R129C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	382 KB
R129C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	383 KB
R130C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	384 KB
R130C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	385 KB
R130C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	386 KB
R130C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	387 KB
R130C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	388 KB
R130C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	389 KB
R131C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	390 KB
R131C8H17O4UP => R2OH + C 8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	391 KB
R131C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	392 KB
R131C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	393 KB
R131C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	394 KB
R132C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	395 KB
R132C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	396 KB
R132C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	22000.0	397 KB
R132C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	398 KB
R134C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	399 KB
R134C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	400 KB
R134C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	401 KB
R134C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	402 KB
R135C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	30500.0	403 KB
R135C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	404 KB
R135C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	405 KB
R135C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	406 KB
R135C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	407 KB
R136C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	408 KB
R136C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	23500.0	409 KB
R136C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	410 KB
R136C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	411 KB
R136C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	412 KB

R137C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	413 KB
R137C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	414 KB
R137C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	415 KB
R137C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	416 KB
R137C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	20000.0	417 KB
R138C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	418 KB
R138C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	419 KB
R138C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	420 KB
R138C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	421 KB
R138C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0007	1.000	19000.0	422 KB
R147C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	423 KB
R147C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	32500.0	424 KB
R147C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	25500.0	425 KB
R147C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	426 KB
R147C8H17O4UP => R2OH +C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	427 KB
R149C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	428 KB
R149C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	429 KB
R149C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	430 KB
R149C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	431 KB
R150C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	432 KB
R150C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	433 KB
R150C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	434 KB
R150C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	435 KB
R150C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	436 KB
R151C3H7O4UP => R2OH + C3H6O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	437 KB
R151C3H7O4UP => R2OH + C3H6O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	438 KB
R153C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	439 KB
R153C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	440 KB
R153C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	441 KB
R155C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009	1.000	30500.0	442 KB
R155C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	443 KB
R155C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	444 KB
R155C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	445 KB
R156C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	446 KB
R156C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	447 KB
R156C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	448 KB
R156C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.7E+0008	1.000	23500.0	449 KB
R157C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	450 KB
R157C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	451 KB

R157C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	452 KB
R157C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	9.9E+0007	1.000	20000.0	453 KB
R158C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	9.9E+0007	1.000	32500.0	454 KB
R158C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	455 KB
R158C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	456 KB
R158C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	1.7E+0007	1.000	19000.0	457 KB
R161C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	458 KB
R161C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	459 KB
R161C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	460 KB
R161C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	461 KB
R162C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	462 KB
R162C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	463 KB
R162C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	464 KB
R162C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	465 KB
R163C3H7O4UP => R2OH + C3H6O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	466 KB
R163C3H7O4UP => R2OH + C3H6O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	467 KB
R164C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	468 KB
R164C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	469 KB
R164C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	470 KB
R164C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	471 KB
R164C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	472 KB
R164C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	473 KB
R165C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	474 KB
R165C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	475 KB
R165C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	476 KB
R166C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	477 KB
R166C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	478 KB
R166C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	479 KB
R166C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	480 KB
R169C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	481 KB
R169C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	482 KB
R169C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	483 KB
R169C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	484 KB
R170C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	485 KB
R170C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	486 KB
R170C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	487 KB

R170C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	488 KB
R170C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	489 KB
R170C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	490 KB
R170C8H17O4UP => R2OH + C8H16O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	491 KB
R171C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	492 KB
R171C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	493 KB
R171C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	494 KB
R171C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	495 KB
R172C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	496 KB
R172C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	497 KB
R172C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	498 KB
R172C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	499 KB
R173C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	500 KB
R173C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	501 KB
R173C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	502 KB
R173C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	503 KB
R174C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0007	1.000	32500.0	504 KB
R174C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	25500.0	505 KB
R174C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	506 KB
R174C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	507 KB
R175C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	508 KB
R175C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	509 KB
R175C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	510 KB
R175C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	511 KB
R175C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	512 KB
R176C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	32500.0	513 KB
R176C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.5E+0008	1.000	28500.0	514 KB
R176C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	515 KB
R176C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	516 KB
R176C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	517 KB
R177C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	518 KB
R177C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	519 KB
R177C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	520 KB
R177C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	521 KB
R177C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	522 KB
R178C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	523 KB
R178C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	524 KB
R178C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	4.9E+0007	1.000	17000.0	525 KB
R178C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0007	1.000	21000.0	526 KB
R180C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	527 KB

R180C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	528 KB
R180C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	529 KB
R180C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	530 KB
R180C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	531 KB
R181C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	532 KB
R181C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	533 KB
R181C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	534 KB
R181C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	535 KB
R181C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	536 KB
R182C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	2.5E+0007	1.000	35500.0	537 KB
R182C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	32500.0	538 KB
R182C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	539 KB
R182C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	4.9E+0007	1.000	17000.0	540 KB
R182C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	541 KB
R184C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	542 KB
R184C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	543 KB
R184C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	544 KB
R184C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	8.5E+0006	1.000	16000.0	545 KB
R185C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	546 KB
R185C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	547 KB
R185C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	4.9E+0007	1.000	17000.0	548 KB
R185C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	549 KB
R190C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	550 KB
R190C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	551 KB
R190C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	1.7E+0009		27500.0	552 KB
R190C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	8.6E+0008		28500.0	553 KB
R191C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	1.5E+0008		35500.0	554 KB
R191C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009		32500.0	555 KB
R191C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	2.9E+0008	1.000	20500.0	556 KB
R191C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	557 KB
R193C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	558 KB
R193C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	559 KB
R193C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	560 KB
R193C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	561 KB
R194C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	562 KB
R194C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	563 KB
R194C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	564 KB
R194C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	565 KB
R194C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	566 KB
R195C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	567 KB
R195C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	568 KB

R195C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	569 KB
R195C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	9.9E+0007	1.000	22000.0	570 KB
R195C6H13O4UP => R2OH + C6H12O3KP	2.5E+0007	1.000	24000.0	571 KB
R196C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.0E+0009	1.000	35500.0	572 KB
R196C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	3.3E+0009	1.000	32500.0	573 KB
R196C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	5.7E+0008	1.000	25500.0	574 KB
R196C5H11O4UP => R2OH + C5H10O3KP	1.5E+0008	1.000	25000.0	575 KB
R197C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	8.6E+0008	1.000	35500.0	576 KB
R197C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	1.7E+0009	1.000	27500.0	577 KB
R197C4H9O4UP => R2OH + C4H8O3KP	8.6E+0008	1.000	28500.0	578 KB

B-SCISSIONS

R19C3H7 => R4CH3 + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 579 CN
R20C4H9 => R11C2H5 + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 580 CW
R26C8H17 => R33C6H13 + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 581 CW
R27C8H17 => R35C5H11 + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 582 CW
R28C8H17 => R20C4H9 + C4H8Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 583 CW
R28C8H17 => R4CH3 + C7H14Z	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 584 CN
R29C8H17 => R19C3H7 + C5H10Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 585 CW
R29C8H17 => R11C2H5 + C6H12Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 586 CW
R33C6H13 => R20C4H9 + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 587 CW
R35C5H11 => R19C3H7 + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 588 CW
R38C3H7O2P => R3OOH + C3H6Y	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 589 CR
R40C4H9O2P => R3OOH + C4H8Y	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 590 CR
R40C4H9O2P => R4CH3 + C3H6O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 591 CN
R42C4H9O2P => R16C2H4OOH + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 592 CW
R43C8H17O2P => R3OOH + C8H16Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 593 CR
R43C8H17O2P => R35C5H11 + C3H6O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 594 CW
R44C8H17O2P => R20C4H9 + C4H8O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 595 CW
R45C8H17O2P => R16C2H4OOH + C6H12Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 596 CW
R45C8H17O2P => R19C3H7 + C5H10O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 597 CW
R46C8H17O2P => R39C3H7O2P + C5H10Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 598 CW
R46C8H17O2P => R11C2H5 + C6H12O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 599 CW
R48C6H13 => R11C2H5 + C4H8Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 600 CW
R48C6H13 => R4CH3 + C5H10Z	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 601 CN
R49C6H13 => R19C3H7 + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 602 CW

R50C8H17O2P => R3OOH + C8H16Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 603 CR
R51C8H17O2P => R3OOH + C8H16Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 604 CR
R51C8H17O2P => R20C4H9 + C4H8O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 605 CW
R51C8H17O2P => R4CH3 + C7H14O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 606 CN
R52C8H17O2P => R19C3H7 + C5H10O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 607 CW
R53C8H17O2P => R97C3H7O2P + C5H10Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 608 CW
R53C8H17O2P => R11C2H5 + C6H12O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 609 CW
R54C8H17O2P => R99C4H9O2P + C4H8Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 610 CW
R54C8H17O2P => R4CH3 + C7H14O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 611 CN
R56C5H11 => R11C2H5 + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 612 CW
R57C8H17O2P => R3OOH + C8H16Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 613 CR
R57C8H17O2P => R35C5H11 + C3H6O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 614 CW
R58C8H17O2P => R108C6H13O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 615
R59C8H17O2P => R3OOH + C8H16Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 616 CR
R59C8H17O2P => R19C3H7 + C5H10O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 617 CW
R59C8H17O2P => R11C2H5 + C6H12O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 618 CW
R60C8H17O2P => R111C3H7O2P + C5H10Z	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 619
R60C8H17O2P => R11C2H5 + C6H12O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 620 CW
R61C8H17O2P => R114C4H9O2P + C4H8Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 621 CW
R61C8H17O2P => R4CH3 + C7H14O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 622 CN
R62C8H17O2P => R116C5H11O2P + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 623 CW
R63C8H17O2P => R3OOH + C8H16Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 624 CR
R63C8H17O2P => R20C4H9 + C4H8O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 625 CW
R63C8H17O2P => R4CH3 + C7H14O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 626 CN
R64C8H17O2P => R119C5H11O2P + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 627
R65C8H17O2P => R122C6H13O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 628 CW
R66C8H17O2P => R3OOH + C8H16Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 629 CR
R66C8H17O2P => R19C3H7 + C5H10O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 630 CW
R66C8H17O2P => R11C2H5 + C6H12O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 631 CW
R67C8H17O2P => R75C4H9O2P + C4H8Y	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 632
R67C8H17O2P => R4CH3 + C7H14O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 633 CN
R68C8H17O2P => R126C5H11O2P + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 634 CW
R69C8H17O2P => R128C6H13O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 635 CW
R75C4H9O2P => R2OH + C4H8OA	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 636 CW
R77C8H17O2P => R42C4H9O2P + C4H8Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 637 CW
R77C8H17O2P => R4CH3 + C7H14O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 638 CN
R78C8H17O2P => R103C5H11O2P + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 639 CW
R79C8H17O2P => R133C6H13O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 640 CW
R82C8H17O2P => R2OH + C8H16OA	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 641 CW

R84C6H13O2P => R3OOH + C6H12Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 642 CR
R84C6H13O2P => R19C3H7 + C3H6O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 643 CW
R85C6H13O2P => R11C2H5 + C4H8O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 644 CW
R86C6H13O2P => R16C2H4OOH + C4H8Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 645 CW
R86C6H13O2P => R4CH3 + C5H10O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 646 CN
R87C6H13O2P => R39C3H7O2P + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 647 CW
R91C8H17O2P => R148C5H11O2P + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 648 CW
R93C8H17O2P => R146C6H13O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 649 CW
R96C8H17O2P => R35C5H11 + C3H6O2PY	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 650 CW
R96C8H17O2P => R2OH + C8H16OK	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 651 CW
R97C3H7O2P => R3OOH + C3H6Y	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 652 CR
R100C5H11O2P => R3OOH + C5H10Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 653 CR
R100C5H11O2P => R11C2H5 + C3H6O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 654 CW
R101C5H11O2P => R4CH3 + C4H8O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 655 CN
R102C5H11O2P => R16C2H4OOH + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 656 CW
R103C5H11O2P => R39C3H7O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 657 CW
R106C8H17O2P => R142C6H13O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 658 CW
R108C6H13O2P => R2OH + C6H12OA	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 659 CW
R111C3H7O2P => R2OH + C2H5CHO	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 660 CW
R113C8H17O2P => R4CH3 + C7H14O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 661 CN
R113C8H17O2P => R2OH + C8H16OK	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 662 CW
R113C8H17O2P => R20C4H9 + C4H8O2PY	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 663 CW
R114C4H9O2P => R3OOH + C4H8Y	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 664 CR
R116C5H11O2P => R111C3H7O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 665
R119C5H11O2P => R2OH + C5H10OA	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 666 CW
R121C8H17O2P => R19C3H7 + C5H10O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 667 CW
R121C8H17O2P => R11C2H5 + C6H12O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 668 CW
R121C8H17O2P => R2OH + C8H16OK	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 669 CW
R122C6H13O2P => R3OOH + C6H12Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 670 CR
R126C5H11O2P => R3OOH + C5H10Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 671 CR
R128C6H13O2P => R75C4H9O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 672
R133C6H13O2P => R42C4H9O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 673 CW
R139C6H13O2P => R3OOH + C6H12Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 674 CR

R139C6H13O2P => R19C3H7 + C3H6O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 675 CW
R140C6H13O2P => R3OOH + C6H12Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 676 CR
R140C6H13O2P => R11C2H5 + C4H8O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 677 CW
R140C6H13O2P => R4CH3 + C5H10O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 678 CN
R141C6H13O2P => R111C3H7O2P + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 679
R142C6H13O2P => R114C4H9O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 680 CW
R143C6H13O2P => R3OOH + C6H12Z	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 681 CR
R143C6H13O2P => R11C2H5 + C4H8O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 682 C
R143C6H13O2P => R4CH3 + C5H10O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 683 CN
R144C6H13O2P => R4CH3 + C5H10O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 684 CN
R145C6H13O2P => R97C3H7O2P + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 685 CW
R146C6H13O2P => R99C4H9O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 686 CW
R148C5H11O2P => R97C3H7O2P + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 687 CW
R159C5H11O2P => R4CH3 + C4H8O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 688 CN
R159C5H11O2P => R4CH3 + C4H8O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 689 CN
R159C5H11O2P => R3OOH + C5H10Y	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 690 CR
R168C5H11O2P => R11C2H5 + C3H6O2PZ	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 691 CW
R168C5H11O2P => R3OOH + C5H10Y	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 692 CR
R179C6H13O2P => R4CH3 + C5H10O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 693 CN
R179C6H13O2P => R11C2H5 + C4H8O2PY	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 694 CW
R179C6H13O2P => R2OH + C6H12OK	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 695 CW
R183C6H13O2P => R19C3H7 + C3H6O2PY	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 696 CW
R183C6H13O2P => R2OH + C6H12OK	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 697 CW
R186C5H11O2P => R11C2H5 + C3H6O2PY	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 698 CW
R186C5H11O2P => R2OH + C5H10OK	1.0E+0009	0.000	7500.0	DE 699 CW
R188C4H9O2P => R3OOH + C4H8Y	8.5E+0012	0.000	26000.0	DE 700 CR
R188C4H9O2P => R4CH3 + C3H6O2PZ	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 701 CN
R189C4H9 => R4CH3 + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 702 CN
R192C5H11 => R4CH3 + C4H8Y	4.0E+0013	0.000	31000.0	DE 703 CN
R198C7H15 => R35C5H11 + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 704 CW
R39C3H7O2P => R2OH + HCHO + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 705 CW
R41C4H9O2P => R2OH + HCHO + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 706 CW
R44C8H17O2P => R2OH + HCHO + C7H14Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 707 CW
R52C8H17O2P => R2OH + CH3CHO + C6H12Z	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 708
R85C6H13O2P => R2OH + HCHO + C5H10Z	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 709 CW
R99C4H9O2P => R2OH + CH3CHO + C2H4Z	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 710

R101C5H11O2P => R2OH + HCHO + C4H8Y	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 711 CW
R144C6H13O2P => R2OH + CH3CHO + C4H8Y	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 712
R160C5H11O2P => R2OH + CH3CHO + C3H6Y	2.0E+0013	0.000	27700.0	DE 713
R50C8H17O2P => R2OH + R13CH2CHO + R33C6H13	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 714 CW
R75C4H9O2P => R2OH + R13CH2CHO + R11C2H5	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 715 CW
R82C8H17O2P => R2OH + R13CH2CHO + R33C6H13	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 716 CW
R97C3H7O2P => R2OH + R13CH2CHO + R4CH3	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 717 CN
R108C6H13O2P => R2OH + R13CH2CHO + R20C4H9	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 718 CW
R111C3H7O2P => R2OH + R13CH2CHO + R4CH3	2.0E+0013	0.000	31000.0	DE 719 CN
R114C4H9O2P => R2OH + R13CH2CHO + R11C2H5	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 720 CW
R119C5H11O2P => R2OH + R13CH2CHO + R19C3H7	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 721 CW
R122C6H13O2P => R2OH + R13CH2CHO + R20C4H9	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 722 CW
R126C5H11O2P => R2OH + R13CH2CHO + R19C3H7	2.0E+0013	0.000	28700.0	DE 723 CW

DECOMPOSITIONS DES RADICAUX ROO•

R38C3H7O2P => R2OH + C3H6OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 724 CR
R39C3H7O2P => R2OH + C3H6OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 725 CR
R40C4H9O2P => R2OH + C4H8OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 726 CR
R41C4H9O2P => R2OH + C4H8OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 727 CR
R42C4H9O2P => R2OH + C4H8OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 728 CR
R43C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 729 CR
R44C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 730 CR
R45C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 731 CR
R46C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#6	1.7E+0008	0.000	1950.0	OR 732 CR
R50C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 733 CR
R51C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 734 CR
R52C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 735 CR
R53C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 736 CR
R54C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#6	1.7E+0008	0.000	1950.0	OR 737 CR
R57C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 738 CR
R58C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 739 CR
R59C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 740 CR
R60C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 741 CR
R61C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 742 CR
R62C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#6	1.7E+0008	0.000	1950.0	OR 743 CR
R63C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 744 CR
R64C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 745 CR
R65C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 746 CR
R66C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 747 CR
R67C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 748 CR
R68C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 749 CR

R69C8H17O2P => R2OH + C8H16OE#6	1.7E+0008	0.000	1950.0	OR 750 CR
R84C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 751 CR
R85C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 752 CR
R86C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 753 CR
R87C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#6	1.7E+0008	0.000	1950.0	OR 754 CR
R97C3H7O2P => R2OH + C3H6OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 755 CR
R99C4H9O2P => R2OH + C4H8OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 756 CR
R100C5H11O2P => R2OH + C5H10OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 757 CR
R101C5H11O2P => R2OH + C5H10OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 758 CR
R102C5H11O2P => R2OH + C5H10OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 759 CR
R103C5H11O2P => R2OH + C5H10OE#6	1.7E+0008	0.000	1950.0	OR 760 CR
R114C4H9O2P => R2OH + C4H8OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 761 CR
R116C5H11O2P => R2OH + C5H10OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 762 CR
R122C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 763 CR
R126C5H11O2P => R2OH + C5H10OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 764 CR
R128C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 765 CR
R139C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 766 CR
R140C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 767 CR
R141C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 768 CR
R142C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 769 CR
R143C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 770 CR
R144C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 771 CR
R145C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 772 CR
R146C6H13O2P => R2OH + C6H12OE#6	1.7E+0008	0.000	1950.0	OR 773 CR
R148C5H11O2P => R2OH + C5H10OE#5	3.6E+0009	0.000	7000.0	OR 774 CR
R159C5H11O2P => R2OH + C5H10OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 775 CR
R160C5H11O2P => R2OH + C5H10OE#4	9.2E+0010	0.000	16600.0	OR 776 CR
R168C5H11O2P => R2OH + C5H10OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 777 CR
R188C4H9O2P => R2OH + C4H8OE#3	6.1E+0011	0.000	17950.0	OR 778 CR

OXYDATIONS

R26C8H17 + O2 => C8H16Z + R3OOH	1.9E+0012	0.000	5000.0	OX 779 CN
R27C8H17 + O2 => C8H16Z + R3OOH	1.9E+0012	0.000	5000.0	OX 780 CN
R27C8H17 + O2 => C8H16Z + R3OOH	8.1E+0011	0.000	5000.0	OX 781 CN
R28C8H17 + O2 => C8H16Z + R3OOH	1.9E+0012	0.000	5000.0	OX 782 CN
R28C8H17 + O2 => C8H16Z + R3OOH	1.9E+0012	0.000	5000.0	OX 783 CN

R29C8H17 + O2 => C8H16Z + R3OOH	1.9E+0012	0.000	5000.0	OX 784 CN
R29C8H17 + O2 => C8H16Z + R3OOH	1.9E+0012	0.000	5000.0	OX 785 CN
R187C3H7 + O2 => C3H6Y + R3OOH	2.3E+0012	0.000	5000.0	OX 786 CW

METATHESES

B1O + C8H18-1 => R2OH + R26C8H17	1.0E+0014	0.000	7850.0	ME 787 CW
B1O + C8H18-1 => R2OH + R27C8H17	5.2E+0013	0.000	5200.0	ME 788 CW
B1O + C8H18-1 => R2OH + R28C8H17	5.2E+0013	0.000	5200.0	ME 789 CW
B1O + C8H18-1 => R2OH + R29C8H17	5.2E+0013	0.000	5200.0	ME 790 CW
C8H18-1 + R1H => H2 + R26C8H17	5.7E+0007	2.000	7700.0	ME 791 CW
C8H18-1 + R1H => H2 + R27C8H17	1.8E+0007	2.000	5000.0	ME 792 CW
C8H18-1 + R1H => H2 + R28C8H17	1.8E+0007	2.000	5000.0	ME 793 CW
C8H18-1 + R1H => H2 + R29C8H17	1.8E+0007	2.000	5000.0	ME 794 CW
C8H18-1 + R2OH => H2O + R26C8H17	5.4E+0006	2.000	450.0	ME 795 CW
C8H18-1 + R2OH => H2O + R27C8H17	5.2E+0006	2.000	-765.0	ME 796 CW
C8H18-1 + R2OH => H2O + R28C8H17	5.2E+0006	2.000	-765.0	ME 797 CW
C8H18-1 + R2OH => H2O + R29C8H17	5.2E+0006	2.000	-765.0	ME 798 CW
C8H18-1 + R3OOH => H2O2 + R26C8H17	1.2E+0012	0.000	17000.0	ME 799 CN
C8H18-1 + R3OOH => H2O2 + R27C8H17	8.0E+0011	0.000	15500.0	ME 800 CN
C8H18-1 + R3OOH => H2O2 + R28C8H17	8.0E+0011	0.000	15500.0	ME 801 CN
C8H18-1 + R3OOH => H2O2 + R29C8H17	8.0E+0011	0.000	15500.0	ME 802 CN
C8H18-1 + R4CH3 => CH4 + R26C8H17	6.0E-0001	4.000	8200.0	ME 803 CN
C8H18-1 + R4CH3 => CH4 + R27C8H17	4.0E+0011	0.000	9600.0	ME 804 CN
C8H18-1 + R4CH3 => CH4 + R28C8H17	4.0E+0011	0.000	9600.0	ME 805 CN
C8H18-1 + R4CH3 => CH4 + R29C8H17	4.0E+0011	0.000	9600.0	ME 806 CN
C8H18-1 + R5CHO => HCHO + R26C8H17	2.0E+0005	2.500	18500.0	ME 807 CN
C8H18-1 + R5CHO => HCHO + R27C8H17	2.2E+0007	1.900	17000.0	ME 808 CN
C8H18-1 + R5CHO => HCHO + R28C8H17	2.2E+0007	1.900	17000.0	ME 809 CN
C8H18-1 + R5CHO => HCHO + R29C8H17	2.2E+0007	1.900	17000.0	ME 810 CN
C8H18-1 + R6CH2OH => CH3OH + R26C8H17	2.0E+0002	2.950	14000.0	ME 811 CN
C8H18-1 + R6CH2OH => CH3OH + R27C8H17	1.2E+0002	2.950	12000.0	ME 812 CN
C8H18-1 + R6CH2OH => CH3OH + R28C8H17	1.2E+0002	2.950	12000.0	ME 813 CN
C8H18-1 + R6CH2OH => CH3OH + R29C8H17	1.2E+0002	2.950	12000.0	ME 814 CN
C8H18-1 + R7CH3O => CH3OH + R26C8H17	3.2E+0011	0.000	7300.0	ME 815 CN
C8H18-1 + R7CH3O => CH3OH + R27C8H17	2.9E+0011	0.000	4500.0	ME 816 CN
C8H18-1 + R7CH3O => CH3OH + R28C8H17	2.9E+0011	0.000	4500.0	ME 817 CN

C8H18-1 + R7CH3O => CH3OH + R29C8H17	2.9E+0011	0.000	4500.0	ME 818 CN
C8H18-1 + R8CH3OO => CH3OOH + R26C8H17	1.2E+0013	0.000	20000.0	ME 819 CN
C8H18-1 + R8CH3OO => CH3OOH + R27C8H17	6.0E+0012	0.000	17500.0	ME 820 CN
C8H18-1 + R8CH3OO => CH3OOH + R28C8H17	6.0E+0012	0.000	17500.0	ME 821 CN
C8H18-1 + R8CH3OO => CH3OOH + R29C8H17	6.0E+0012	0.000	17500.0	ME 822 CN
C8H18-1 + R11C2H5 => C2H6 + R26C8H17	6.0E+0011	0.000	13500.0	ME 823 CR
C8H18-1 + R11C2H5 => C2H6 + R27C8H17	4.0E+0011	0.000	11000.0	ME 824 CN
C8H18-1 + R11C2H5 => C2H6 + R28C8H17	4.0E+0011	0.000	11000.0	ME 825 CN
C8H18-1 + R11C2H5 => C2H6 + R29C8H17	4.0E+0011	0.000	11000.0	ME 826 CN
C8H18-1 + R32C8H17O2U => C8H18O2P + R26C8H17	1.2E+0014	0.000	20000.0	ME 827 CN*10
C8H18-1 + R32C8H17O2U => C8H18O2P + R27C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 828 CN
C8H18-1 + R32C8H17O2U => C8H18O2P + R28C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 829 CN
C8H18-1 + R32C8H17O2U => C8H18O2P + R29C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 830 CN
C8H18-1 + R34C8H17O2U => C8H18O2P + R26C8H17	1.2E+0014	0.000	20000.0	ME 831 CN
C8H18-1 + R34C8H17O2U => C8H18O2P + R27C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 832 CN
C8H18-1 + R34C8H17O2U => C8H18O2P + R28C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 833 CN
C8H18-1 + R34C8H17O2U => C8H18O2P + R29C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 834 CN
C8H18-1 + R36C8H17O2U => C8H18O2P + R26C8H17	1.2E+0014	0.000	20000.0	ME 835 CN
C8H18-1 + R36C8H17O2U => C8H18O2P + R27C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 836 CN
C8H18-1 + R36C8H17O2U => C8H18O2P + R28C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 837 CN
C8H18-1 + R36C8H17O2U => C8H18O2P + R29C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 838 CN
C8H18-1 + R37C8H17O2U => C8H18O2P + R26C8H17	1.2E+0014	0.000	20000.0	ME 839 CN
C8H18-1 + R37C8H17O2U => C8H18O2P + R27C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 840 CN
C8H18-1 + R37C8H17O2U => C8H18O2P + R28C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 841 CN
C8H18-1 + R37C8H17O2U => C8H18O2P + R29C8H17	6.0E+0013	0.000	17500.0	ME 842 CN*10
C8H18-1 + R187C3H7 => C3H8 + R26C8H17	8.4E-0003	4.200	8700.0	ME 843 CN
C8H18-1 + R187C3H7 => C3H8 + R27C8H17	5.6E-0003	4.200	8000.0	ME 844 CN
C8H18-1 + R187C3H7 => C3H8 + R28C8H17	5.6E-0003	4.200	8000.0	ME 845 CN
C8H18-1 + R187C3H7 => C3H8 + R29C8H17	5.6E-0003	4.200	8000.0	ME 846 CN

COMBINAISONS

R1H + R187C3H7 => C3H8	8.3E+0012	0.000	0.0	CO 847 KB
R2OH + R187C3H7 => C3H7OH	5.9E+0012	0.000	0.0	CO 848 KB
R3OOH + R187C3H7 => C3H8O2P	4.8E+0012	0.000	0.0	CO 849 KB
R4CH3 + R187C3H7 => C4H10	1.5E+0013	0.000	0.0	CO 850 KB
R5CHO + R187C3H7 => C4H8OA	5.2E+0012	0.000	0.0	CO 851 KB
R6CH2OH + R187C3H7 => C4H10OL	5.1E+0012	0.000	0.0	CO 852 KB
R11C2H5 + R187C3H7 => C5H12	5.2E+0012	0.000	0.0	CO 853 KB
R187C3H7 + R187C3H7 => C6H14	2.3E+0012	0.000	0.0	CO 854 KB

DISMUTATIONS

R30C3H7O2U + R3OOH => C3H8O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 855 CN/2
R31C4H9O2U + R3OOH => C4H10O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 856 CN
R32C8H17O2U + R3OOH => C8H18O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 857 CN
R34C8H17O2U + R3OOH => C8H18O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 858 CN
R36C8H17O2U + R3OOH => C8H18O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 859 CN
R37C8H17O2U + R3OOH => C8H18O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 860 CN
R47C6H13O2U + R3OOH => C6H14O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 861 CN
R55C5H11O2U + R3OOH => C5H12O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 862 CN
R88C6H13O2U + R3OOH => C6H14O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 863 CN
R89C6H13O2U + R3OOH => C6H14O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 864 CN
R104C5H11O2U + R3OOH => C5H12O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 865 CN
R152C3H7O2U + R3OOH => C3H8O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 866 CN
R154C4H9O2U + R3OOH => C4H10O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 867 CN
R167C5H11O2U + R3OOH => C5H12O2P + O2	1.0E+0011	0.000	-1300.0	DI 868 CN

MECANISME SECONDAIRE

DECOMPOSITIONS DES HYDROPEROXYDES

C8H18O2P => R2OH + R20C4H9 + C4H8OA	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 869
C3H6O2PZ => R2OH + R1H + C2H3CHOZ	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 870
C4H8O2PZ => R2OH + R4CH3 + C2H3CHOZ	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 871
C5H10O2PZ => R2OH + R11C2H5 + C2H3CHOZ	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 872
C6H12O2PZ => R2OH + R19C3H7 + C2H3CHOZ	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 873
C7H14O2PZ => R2OH + R20C4H9 + C2H3CHOZ	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 874
C3H6O2PY => R2OH + R1H + C2H3CHOZ	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 875
C4H8O2PY => R2OH + R4CH3 + C2H3CHOZ	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 876
C3H8O2P => R2OH + R11C2H5 + HCHO	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 877
C4H10O2P => R2OH + R11C2H5 + CH3CHO	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 878
C6H14O2P => R2OH + R19C3H7 + C2H5CHO	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 879
C5H12O2P => R2OH + R19C3H7 + CH3CHO	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 880
C5H10O2PY => R2OH + R11C2H5 + C2H3CHOZ	4.5E+0015	0.000	43000.0	DHP 881

DECOMPOSITIONS DES CETOHYDROPEROXYDES

C3H6O3KP => B2CO + R2OH + R4CH3 + HCHO	4.5E+0015	0.000	43000.0	DKP 882
C4H8O3KP => B2CO + R2OH + R11C2H5 +HCHO	4.5E+0015	0.000	43000.0	DKP 883
C8H16O3KP => B2CO + R2OH + R20C4H9 +C2H5CHO	4.5E+0015	0.000	43000.0	DKP 884
C6H12O3KP => B2CO + R2OH + R19C3H7 + CH3CHO	4.5E+0015	0.000	43000.0	DKP 885
C5H10O3KP => B2CO + R2OH + R11C2H5 + CH3CHO	4.5E+0015	0.000	43000.0	DKP 886

REACTIONS DES ALCANES

C3H8 + R1H => H2 + R19C3H7	5.7E+0007	2.000	7700.0	MH 887
C3H8 + R1H => H2 + R19C3H7	9.0E+0006	2.000	5000.0	MH 888
C3H8 + R2OH => H2O + R19C3H7	5.4E+0006	2.000	450.0	MH 889
C3H8 + R2OH => H2O + R19C3H7	2.6E+0006	2.000	-765.0	MH 890
C3H8 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7	1.2E+0012	0.000	17000.0	MH 891
C3H8 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7	4.0E+0011	0.000	15500.0	MH 892
C3H8 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7	6.0E-0001	4.000	8200.0	MH 893
C3H8 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7	2.0E+0011	0.000	9600.0	MH 894
C3H8 + R8CH3OO => CH3OOH + R19C3H7	1.2E+0013	0.000	20000.0	MH 895
C3H8 + R8CH3OO => CH3OOH + R19C3H7	3.0E+0012	0.000	17500.0	MH 896
C3H8 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7	6.0E+0011	0.000	13500.0	MH 897
C3H8 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7	2.0E+0011	0.000	11000.0	MH 898
C4H10 + R1H => H2 + R20C4H9	5.7E+0007	2.000	7700.0	MH 899
C4H10 + R1H => H2 + R20C4H9	1.8E+0007	2.000	5000.0	MH 900
C4H10 + R2OH => H2O + R20C4H9	5.4E+0006	2.000	450.0	MH 901
C4H10 + R2OH => H2O + R20C4H9	5.2E+0006	2.000	-765.0	MH 902
C4H10 + R3OOH => H2O2 + R20C4H9	1.2E+0012	0.000	17000.0	MH 903
C4H10 + R3OOH => H2O2 + R20C4H9	8.0E+0011	0.000	15500.0	MH 904
C4H10 + R4CH3 => CH4 + R20C4H9	6.0E-0001	4.000	8200.0	MH 905
C4H10 + R4CH3 => CH4 + R20C4H9	4.0E+0011	0.000	9600.0	MH 906
C4H10 + R8CH3OO => CH3OOH + R20C4H9	1.2E+0013	0.000	20000.0	MH 907
C4H10 + R8CH3OO => CH3OOH + R20C4H9	6.0E+0012	0.000	17500.0	MH 908
C4H10 + R11C2H5 => C2H6 + R20C4H9	6.0E+0011	0.000	13500.0	MH 909
C4H10 + R11C2H5 => C2H6 + R20C4H9	4.0E+0011	0.000	11000.0	MH 910
C5H12 + R1H => H2 + R35C5H11	5.7E+0007	2.000	7700.0	MH 911
C5H12 + R1H => H2 + R35C5H11	2.7E+0007	2.000	5000.0	MH 912
C5H12 + R2OH => H2O + R35C5H11	5.4E+0006	2.000	450.0	MH 913
C5H12 + R2OH => H2O + R35C5H11	7.8E+0006	2.000	-765.0	MH 914
C5H12 + R3OOH => H2O2 + R35C5H11	1.2E+0012	0.000	17000.0	MH 915
C5H12 + R3OOH => H2O2 + R35C5H11	1.2E+0012	0.000	15500.0	MH 916
C5H12 + R4CH3 => CH4 + R35C5H11	6.0E-0001	4.000	8200.0	MH 917
C5H12 + R4CH3 => CH4 + R35C5H11	6.0E+0011	0.000	9600.0	MH 918
C5H12 + R8CH3OO => CH3OOH + R35C5H11	1.2E+0013	0.000	20000.0	MH 919
C5H12 + R8CH3OO => CH3OOH + R35C5H11	9.0E+0012	0.000	17500.0	MH 920
C5H12 + R11C2H5 => C2H6 + R35C5H11	6.0E+0011	0.000	13500.0	MH 921
C5H12 + R11C2H5 => C2H6 + R35C5H11	6.0E+0011	0.000	11000.0	MH 922
C6H14 + R1H => H2 + R33C6H13	5.7E+0007	2.000	7700.0	MH 923
C6H14 + R1H => H2 + R33C6H13	3.6E+0007	2.000	5000.0	MH 924
C6H14 + R2OH => H2O + R33C6H13	5.4E+0006	2.000	450.0	MH 925

C6H14 + R2OH => H2O + R33C6H13	1.0E+0007	2.000	-765.0	MH 926
C6H14 + R3OOH => H2O2 + R33C6H13	1.2E+0012	0.000	17000.0	MH 927
C6H14 + R3OOH => H2O2 + R33C6H13	1.6E+0012	0.000	15500.0	MH 928
C6H14 + R4CH3 => CH4 + R33C6H13	6.0E-0001	4.000	8200.0	MH 929
C6H14 + R4CH3 => CH4 + R33C6H13	8.0E+0011	0.000	9600.0	MH 930
C6H14 + R8CH3OO => CH3OOH + R33C6H13	1.2E+0013	0.000	20000.0	MH 931
C6H14 + R8CH3OO => CH3OOH + R33C6H13	1.2E+0013	0.000	17500.0	MH 932
C6H14 + R11C2H5 => C2H6 + R33C6H13	6.0E+0011	0.000	13500.0	MH 933
C6H14 + R11C2H5 => C2H6 + R33C6H13	8.0E+0011	0.000	11000.0	MH 934

DECOMPOSITIONS DES ETHERS CYCLIQUES

C3H6OE#3 + R1H => H2 + R4CH3 + CH2COZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 935
C3H6OE#3 + R1H => H2 + R4CH3 + CH2COZ	1.3E+0007	2.000	5000.0	DE# 936
C3H6OE#3 + R2OH => H2O + R4CH3 + CH2COZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 937
C3H6OE#3 + R2OH => H2O + R4CH3 + CH2COZ	3.9E+0006	2.000	-765.0	DE# 938
C3H6OE#3 + R3OOH => H2O2 + R4CH3 + CH2COZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 939
C3H6OE#3 + R3OOH => H2O2 + R4CH3 + CH2COZ	6.0E+0011	0.000	15500.0	DE# 940
C3H6OE#3 + R4CH3 => CH4 + R4CH3 + CH2COZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 941
C3H6OE#3 + R4CH3 => CH4 + R4CH3 + CH2COZ	3.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 942
C3H6OE#3 + R8CH3OO => CH3OOH + R4CH3 + CH2COZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 943
C3H6OE#3 + R8CH3OO => CH3OOH + R4CH3 + CH2COZ	4.5E+0012	0.000	17500.0	DE# 944
C3H6OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R4CH3 + CH2COZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 945
C3H6OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R4CH3 + CH2COZ	3.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 946
C3H6OE#4 + R1H => H2 +R4CH3 + CH2COZ	2.7E+0007	2.000	5000.0	DE# 947
C3H6OE#4 + R2OH => H2O + R4CH3 + CH2COZ	7.8E+0006	2.000	-765.0	DE# 948
C3H6OE#4 + R3OOH => H2O2 + R4CH3 + CH2COZ	1.2E+0012	0.000	15500.0	DE# 949
C3H6OE#4 + R4CH3 => CH4 + R4CH3 + CH2COZ	6.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 950
C3H6OE#4 + R8CH3OO => CH3OOH + R4CH3 + CH2COZ	9.0E+0012	0.000	17500.0	DE# 951
C3H6OE#4 + R11C2H5 => C2H6 + R4CH3 + CH2COZ	6.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 952
C4H8OE#3 + R1H => H2 + R11C2H5 + CH2COZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 953
C4H8OE#3 + R1H => H2 + R11C2H5 + CH2COZ	2.3E+0007	2.000	5000.0	DE# 954
C4H8OE#3 + R2OH => H2O + R11C2H5 + CH2COZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 955
C4H8OE#3 + R2OH => H2O + R11C2H5 + CH2COZ	6.5E+0006	2.000	-765.0	DE# 956
C4H8OE#3 + R3OOH => H2O2 + R11C2H5 + CH2COZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 957
C4H8OE#3 + R3OOH => H2O2 + R11C2H5 + CH2COZ	1.0E+0012	0.000	15500.0	DE# 958
C4H8OE#3 + R4CH3 => CH4 + R11C2H5 + CH2COZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 959
C4H8OE#3 + R4CH3 => CH4 + R11C2H5 + CH2COZ	5.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 960
C4H8OE#3 + R8CH3OO => CH3OOH + R11C2H5+CH2COZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 961
C4H8OE#3 + R8CH3OO => CH3OOH + R11C2H5+CH2COZ	7.5E+0012	0.000	17500.0	DE# 962
C4H8OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R11C2H5 + CH2COZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 963
C4H8OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R11C2H5 + CH2COZ	5.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 964

C4H8OE#4 + R1H => H2 + R11C2H5 + CH2COZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 965
C4H8OE#4 + R1H => H2 + R11C2H5 + CH2COZ	2.3E+0007	2.000	5000.0	DE# 966
C4H8OE#4 + R2OH => H2O + R11C2H5 + CH2COZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 967
C4H8OE#4 + R2OH => H2O + R11C2H5 + CH2COZ	6.5E+0006	2.000	-765.0	DE# 968
C4H8OE#4 + R3OOH => H2O2 + R11C2H5 + CH2COZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 969
C4H8OE#4 + R3OOH => H2O2 + R11C2H5 + CH2COZ	1.0E+0012	0.000	15500.0	DE# 970
C4H8OE#4 + R4CH3 => CH4 + R11C2H5 + CH2COZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 971
C4H8OE#4 + R4CH3 => CH4 + R11C2H5 + CH2COZ	5.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 972
C4H8OE#4 + R8CH3OO => CH3OOH + R11C2H5+CH2COZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 973
C4H8OE#4 + R8CH3OO => CH3OOH + R11C2H5+CH2COZ	7.5E+0012	0.000	17500.0	DE# 974
C4H8OE#4 + R11C2H5 => C2H6 + R11C2H5 + CH2COZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 975
C4H8OE#4 + R11C2H5 => C2H6 + R11C2H5 + CH2COZ	5.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 976
C4H8OE#5 + R1H => H2 + R11C2H5+CH2COZ	3.6E+0007	2.000	5000.0	DE# 977
C4H8OE#5 + R2OH => H2O + R11C2H5+CH2COZ	1.0E+0007	2.000	-765.0	DE# 978
C4H8OE#5 + R3OOH => H2O2 + R11C2H5+CH2COZ	1.6E+0012	0.000	15500.0	DE# 979
C4H8OE#5 + R4CH3 => CH4 + R11C2H5+CH2COZ	8.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 980
C4H8OE#5 + R8CH3OO => CH3OOH + R11C2H5+CH2COZ	1.2E+0013	0.000	17500.0	DE# 981
C4H8OE#5 + R11C2H5 => C2H6 + R11C2H5 + CH2COZ	8.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 982
C8H16OE#3 + R1H => H2 + R20C4H9 + C4H6OKZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 983
C8H16OE#3 + R1H => H2 +R20C4H9 + C4H6OKZ	5.9E+0007	2.000	5000.0	DE# 984
C8H16OE#3 + R2OH => H2O + R20C4H9 + C4H6OKZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 985
C8H16OE#3 + R2OH => H2O + R20C4H9 + C4H6OKZ	1.7E+0007	2.000	-765.0	DE# 986
C8H16OE#3 + R3OOH => H2O2 + R20C4H9 + C4H6OKZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 987
C8H16OE#3 + R3OOH => H2O2 + R20C4H9 + C4H6OKZ	2.6E+0012	0.000	15500.0	DE# 988
C8H16OE#3 + R4CH3 => CH4 + R20C4H9 + C4H6OKZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 989
C8H16OE#3 + R4CH3 => CH4 + R20C4H9 + C4H6OKZ	1.3E+0012	0.000	9600.0	DE# 990
C8H16OE#3 + R8CH3OO=>CH3OOH+R20C4H9+C4H6OKZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 991
C8H16OE#3 + R8CH3OO=>CH3OOH+R20C4H9+C4H6OKZ	2.0E+0013	0.000	17500.0	DE# 992
C8H16OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R20C4H9 + C4H6OKZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 993
C8H16OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R20C4H9 + C4H6OKZ	1.3E+0012	0.000	11000.0	DE# 994
C6H12OE#3 + R1H => H2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 995
C6H12OE#3 + R1H => H2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	4.1E+0007	2.000	5000.0	DE# 996
C6H12OE#3 + R2OH => H2O + R19C3H7 + C2H3CHOZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 997
C6H12OE#3 + R2OH => H2O + R19C3H7 + C2H3CHOZ	1.1E+0007	2.000	-765.0	DE# 998
C6H12OE#3 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 999
C6H12OE#3 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	1.8E+0012	0.000	15500.0	DE# 1000
C6H12OE#3 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 1001
C6H12OE#3 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	9.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 1002
C6H12OE#3+R8CH3OO=>CH3OOH+R19C3H7+C2H3CHOZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 1003
C6H12OE#3+R8CH3OO=>CH3OOH+R19C3H7+C2H3CHOZ	1.3E+0013	0.000	17500.0	DE# 1004

C6H12OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 1005
C6H12OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	9.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 1006
C6H12OE#4 + R1H => H2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 1007
C6H12OE#4 + R1H => H2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	4.1E+0007	2.000	5000.0	DE# 1008
C6H12OE#4 + R2OH => H2O + R19C3H7 + C2H3CHOZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 1009
C6H12OE#4 + R2OH => H2O + R19C3H7 + C2H3CHOZ	1.1E+0007	2.000	-765.0	DE# 1010
C6H12OE#4 + R3OOH => H2O2 +R19C3H7 + C2H3CHOZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 1011
C6H12OE#4 + R3OOH => H2O2 +R19C3H7 + C2H3CHOZ	1.8E+0012	0.000	15500.0	DE# 1012
C6H12OE#4 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 1013
C6H12OE#4 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	9.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 1014
C6H12OE#4+R8CH3OO=>CH3OOH+R19C3H7+C2H3CHOZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 1015
C6H12OE#4+R8CH3OO=>CH3OOH+R19C3H7+C2H3CHOZ	1.3E+0013	0.000	17500.0	DE# 1016
C6H12OE#4 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 1017
C6H12OE#4 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	9.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 1018
C6H12OE#5 + R1H => H2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 1019
C6H12OE#5 + R1H => H2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	4.1E+0007	2.000	5000.0	DE# 1020
C6H12OE#5 + R2OH => H2O + R19C3H7 + C2H3CHOZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 1021
C6H12OE#5 + R2OH => H2O + R19C3H7 + C2H3CHOZ	1.1E+0007	2.000	-765.0	DE# 1022
C6H12OE#5 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 1023
C6H12OE#5 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	1.8E+0012	0.000	15500.0	DE# 1024
C6H12OE#5 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 1025
C6H12OE#5 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	9.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 1026
C6H12OE#5+R8CH3OO=>CH3OOH+R19C3H7+C2H3CHOZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 1027
C6H12OE#5+R8CH3OO=>CH3OOH+R19C3H7+C2H3CHOZ	1.3E+0013	0.000	17500.0	DE# 1028
C6H12OE#5 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 1029
C6H12OE#5 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	9.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 1030
C6H12OE#6 + R1H => H2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 1031
C6H12OE#6 + R1H => H2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	4.1E+0007	2.000	5000.0	DE# 1032
C6H12OE#6 + R2OH => H2O + R19C3H7 + C2H3CHOZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 1033
C6H12OE#6 + R2OH => H2O + R19C3H7 + C2H3CHOZ	1.1E+0007	2.000	-765.0	DE# 1034
C6H12OE#6 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 1035
C6H12OE#6 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	1.8E+0012	0.000	15500.0	DE# 1036
C6H12OE#6 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 1037
C6H12OE#6 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	9.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 1038
C6H12OE#6+R8CH3OO=>CH3OOH+R19C3H7+C2H3CHOZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 1039
C6H12OE#6+R8CH3OO=>CH3OOH+R19C3H7+C2H3CHOZ	1.3E+0013	0.000	17500.0	DE# 1040
C6H12OE#6 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 1041
C6H12OE#6 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + C2H3CHOZ	9.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 1042

C5H10OE#3 + R1H => H2 + R19C3H7 + CH2COZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 1043
C5H10OE#3 + R1H => H2 + R19C3H7 + CH2COZ	3.2E+0007	2.000	5000.0	DE# 1044
C5H10OE#3 + R2OH => H2O + R19C3H7 + CH2COZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 1045
C5H10OE#3 + R2OH => H2O + R19C3H7 + CH2COZ	9.1E+0006	2.000	-765.0	DE# 1046
C5H10OE#3 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + CH2COZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 1047
C5H10OE#3 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + CH2COZ	1.4E+0012	0.000	15500.0	DE# 1048
C5H10OE#3 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + CH2COZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 1049
C5H10OE#3 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + CH2COZ	7.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 1050
C5H10OE#3 + R8CH3OO => CH3OOH+R19C3H7+CH2COZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 1051
C5H10OE#3 + R8CH3OO => CH3OOH+R19C3H7+CH2COZ	1.0E+0013	0.000	17500.0	DE# 1052
C5H10OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + CH2COZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 1053
C5H10OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + CH2COZ	7.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 1054
C5H10OE#4 + R1H => H2 + R19C3H7 + CH2COZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 1055
C5H10OE#4 + R1H => H2 + R19C3H7 + CH2COZ	3.2E+0007	2.000	5000.0	DE# 1056
C5H10OE#4 + R2OH => H2O + R19C3H7 + CH2COZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 1057
C5H10OE#4 + R2OH => H2O + R19C3H7 + CH2COZ	9.1E+0006	2.000	-765.0	DE# 1058
C5H10OE#4 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + CH2COZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 1059
C5H10OE#4 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + CH2COZ	1.4E+0012	0.000	15500.0	DE# 1060
C5H10OE#4 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + CH2COZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 1061
C5H10OE#4 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + CH2COZ	7.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 1062
C5H10OE#4 + R8CH3OO => CH3OOH+R19C3H7+CH2COZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 1063
C5H10OE#4 + R8CH3OO => CH3OOH+R19C3H7+CH2COZ	1.0E+0013	0.000	17500.0	DE# 1064
C5H10OE#4 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + CH2COZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 1065
C5H10OE#4 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + CH2COZ	7.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 1066
C5H10OE#5 + R1H => H2 + R19C3H7 + CH2COZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 1067
C5H10OE#5 + R1H => H2 + R19C3H7 + CH2COZ	3.2E+0007	2.000	5000.0	DE# 1068
C5H10OE#5 + R2OH => H2O + R19C3H7 + CH2COZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 1069
C5H10OE#5 + R2OH => H2O + R19C3H7 + CH2COZ	9.1E+0006	2.000	-765.0	DE# 1070
C5H10OE#5 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + CH2COZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 1071
C5H10OE#5 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + CH2COZ	1.4E+0012	0.000	15500.0	DE# 1072
C5H10OE#5 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + CH2COZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 1073
C5H10OE#5 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + CH2COZ	7.0E+0011	0.000	9600.0	DE# 1074
C5H10OE#5 + R8CH3OO => CH3OOH+R19C3H7+CH2COZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 1075
C5H10OE#5 + R8CH3OO => CH3OOH+R19C3H7+CH2COZ	1.0E+0013	0.000	17500.0	DE# 1076
C5H10OE#5 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + CH2COZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 1077
C5H10OE#5 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + CH2COZ	7.0E+0011	0.000	11000.0	DE# 1078
C5H10OE#6 + R1H => H2 + R19C3H7 + CH2COZ	4.5E+0007	2.000	5000.0	DE# 1079
C5H10OE#6 + R2OH => H2O + R19C3H7 + CH2COZ	1.3E+0007	2.000	-765.0	DE# 1080
C5H10OE#6 + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + CH2COZ	2.0E+0012	0.000	15500.0	DE# 1081
C5H10OE#6 + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + CH2COZ	1.0E+0012	0.000	9600.0	DE# 1082

C5H10OE#6 + R8CH3OO => CH3OOH+R19C3H7+CH2COZ	1.5E+0013	0.000	17500.0	DE# 1083
C5H10OE#6 + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + CH2COZ	1.0E+0012	0.000	11000.0	DE# 1084
C7H14OE#3 +R1H => H2 + R20C4H9 + C2H3CHOZ	2.9E+0007	2.000	7700.0	DE# 1085
C7H14OE#3 +R1H => H2 + R20C4H9 + C2H3CHOZ	5.0E+0007	2.000	5000.0	DE# 1086
C7H14OE#3 +R2OH => H2O + R20C4H9 + C2H3CHOZ	2.7E+0006	2.000	450.0	DE# 1087
C7H14OE#3 +R2OH => H2O + R20C4H9 + C2H3CHOZ	1.4E+0007	2.000	-765.0	DE# 1088
C7H14OE#3 +R3OOH => H2O2 + R20C4H9 + C2H3CHOZ	6.0E+0011	0.000	17000.0	DE# 1089
C7H14OE#3 +R3OOH => H2O2 + R20C4H9 + C2H3CHOZ	2.2E+0012	0.000	15500.0	DE# 1090
C7H14OE#3 +R4CH3 => CH4 + R20C4H9 + C2H3CHOZ	3.0E-0001	4.000	8200.0	DE# 1091
C7H14OE#3 +R4CH3 => CH4 + R20C4H9 + C2H3CHOZ	1.1E+0012	0.000	9600.0	DE# 1092
C7H14OE#3+R8CH3OO=>CH3OOH+R20C4H9+C2H3CHOZ	6.0E+0012	0.000	20000.0	DE# 1093
C7H14OE#3+R8CH3OO=>CH3OOH+R20C4H9+C2H3CHOZ	1.7E+0013	0.000	17500.0	DE# 1094
C7H14OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R20C4H9 + C2H3CHOZ	3.0E+0011	0.000	13500.0	DE# 1095
C7H14OE#3 + R11C2H5 => C2H6 + R20C4H9 + C2H3CHOZ	1.1E+0012	0.000	11000.0	DE# 1096

METATHESES DES OXETANES, FURANES ET PYRANES

C8H16OE#4 + R1H => H2 + C8H15OE#4	2.9E+0007	2.000	7700.0	ME# 1097
C8H16OE#4 + R1H => H2 + C8H15OE#4	5.9E+0007	2.000	5000.0	ME# 1098
C8H16OE#4 + R2OH => H2O + C8H15OE#4	2.7E+0006	2.000	450.0	ME# 1099
C8H16OE#4 + R2OH => H2O + C8H15OE#4	1.7E+0007	2.000	-765.0	ME# 1100
C8H16OE#4 + R3OOH => H2O2 + C8H15OE#4	6.0E+0011	0.000	17000.0	ME# 1101
C8H16OE#4 + R3OOH => H2O2 + C8H15OE#4	2.6E+0012	0.000	15500.0	ME# 1102
C8H16OE#4 + R4CH3 => CH4 + C8H15OE#4	3.0E-0001	4.000	8200.0	ME# 1103
C8H16OE#4 + R4CH3 => CH4 + C8H15OE#4	1.3E+0012	0.000	9600.0	ME# 1104
C8H16OE#4 + R8CH3OO => CH3OOH + C8H15OE#4	6.0E+0012	0.000	20000.0	ME# 1105
C8H16OE#4 + R8CH3OO => CH3OOH + C8H15OE#4	2.0E+0013	0.000	17500.0	ME# 1106
C8H16OE#4 + R11C2H5 => C2H6 + C8H15OE#4	3.0E+0011	0.000	13500.0	ME# 1107
C8H16OE#4 + R11C2H5 => C2H6 + C8H15OE#4	1.3E+0012	0.000	11000.0	ME# 1108
C8H16OE#5 + R1H => H2 + C8H15OE#5	2.9E+0007	2.000	7700.0	ME# 1109
C8H16OE#5 + R1H => H2 + C8H15OE#5	5.9E+0007	2.000	5000.0	ME# 1110
C8H16OE#5 + R2OH => H2O + C8H15OE#5	2.7E+0006	2.000	450.0	ME# 1111
C8H16OE#5 + R2OH => H2O + C8H15OE#5	1.7E+0007	2.000	-765.0	ME# 1112
C8H16OE#5 + R3OOH => H2O2 + C8H15OE#5	6.0E+0011	0.000	17000.0	ME# 1113
C8H16OE#5 + R3OOH => H2O2 + C8H15OE#5	2.6E+0012	0.000	15500.0	ME# 1114
C8H16OE#5 + R4CH3 => CH4 + C8H15OE#5	3.0E-0001	4.000	8200.0	ME# 1115
C8H16OE#5 + R4CH3 => CH4 + C8H15OE#5	1.3E+0012	0.000	9600.0	ME# 1116
C8H16OE#5 + R8CH3OO => CH3OOH + C8H15OE#5	6.0E+0012	0.000	20000.0	ME# 1117
C8H16OE#5 + R8CH3OO => CH3OOH + C8H15OE#5	2.0E+0013	0.000	17500.0	ME# 1118
C8H16OE#5 + R11C2H5 => C2H6 + C8H15OE#5	3.0E+0011	0.000	13500.0	ME# 1119
C8H16OE#5 + R11C2H5 => C2H6 + C8H15OE#5	1.3E+0012	0.000	11000.0	ME# 1120

C8H16OE#6 + R1H => H2 + C8H15OE#6	2.9E+0007	2.000	7700.0	ME# 1121
C8H16OE#6 + R1H => H2 + C8H15OE#6	5.9E+0007	2.000	5000.0	ME# 1122
C8H16OE#6 + R2OH => H2O + C8H15OE#6	2.7E+0006	2.000	450.0	ME# 1123
C8H16OE#6 + R2OH => H2O + C8H15OE#6	1.7E+0007	2.000	-765.0	ME# 1124
C8H16OE#6 + R3OOH => H2O2 + C8H15OE#6	6.0E+0011	0.000	17000.0	ME# 1125
C8H16OE#6 + R3OOH => H2O2 + C8H15OE#6	2.6E+0012	0.000	15500.0	ME# 1126
C8H16OE#6 + R4CH3 => CH4 + C8H15OE#6	3.0E-0001	4.000	8200.0	ME# 1127
C8H16OE#6 + R4CH3 => CH4 + C8H15OE#6	1.3E+0012	0.000	9600.0	ME# 1128
C8H16OE#6 + R8CH3OO => CH3OOH + C8H15OE#6	6.0E+0012	0.000	20000.0	ME# 1129
C8H16OE#6 + R8CH3OO => CH3OOH + C8H15OE#6	2.0E+0013	0.000	17500.0	ME# 1130
C8H16OE#6 + R11C2H5 => C2H6 + C8H15OE#6	3.0E+0011	0.000	13500.0	ME# 1131
C8H16OE#6 + R11C2H5 => C2H6 + C8H15OE#6	1.3E+0012	0.000	11000.0	ME# 1132

DECOMPOSITIONS DES RADICAUX DES ETHERS CYLCIQUES

C8H15OE#4=>R13CH2CHO+C6H12Z	5.0E+0013	0.000	24800.0	DE# 1133
C8H15OE#5=>R13CH2CHO+C6H12Z	5.0E+0013	0.000	24800.0	DE# 1134
C8H15OE#6=>R13CH2CHO+C6H12Z	5.0E+0013	0.000	24800.0	DE# 1135

ADDITIONS D'OXYGENE DES RADICAUX PEROXYDES

C8H15OE#4 + O2 => C8H15O3E#4U	3.0E+0019	-2.500	0.0
C8H15OE#5 + O2 => C8H15O3E#5U	3.0E+0019	-2.500	0.0
C8H15OE#6 + O2 => C8H15O3E#6U	3.0E+0019	-2.500	0.0
C8H15O3E#4U => C8H15OE#4 + O2	5.0E+0022	-2.500	40000.0
C8H15O3E#5U => C8H15OE#5 + O2	5.0E+0022	-2.500	40000.0
C8H15O3E#6U => C8H15OE#6 + O2	5.0E+0022	-2.500	40000.0

ISOMERISATION DES RADICAUX PEROXYDES

C8H15O3E#4U => C8H15O3E#4P	8.0E+0013	0.000	25500.0
C8H15O3E#5U => C8H15O3E#5P	8.0E+0013	0.000	25500.0
C8H15O3E#6U => C8H15O3E#6P	8.0E+0013	0.000	25500.0
C8H15O3E#4P => C8H15O3E#4U	4.8E+0012	0.000	19000.0
C8H15O3E#5P => C8H15O3E#5U	4.8E+0012	0.000	19000.0
C8H15O3E#6P => C8H15O3E#6U	4.8E+0012	0.000	19000.0

ADDITIONS D'OXYGENE SUR DES RADICAUX CYCLOPEROXYDES

C8H15O3E#4P + O2 => C8H15O5E#4UP	3.0E+0019	-2.500	0.0
C8H15O3E#5P + O2 => C8H15O5E#5UP	3.0E+0019	-2.500	0.0
C8H15O3E#6P + O2 => C8H15O5E#6UP	3.0E+0019	-2.500	0.0

C8H15O5E#4UP => C8H15O3E#4P + O2	5.0E+0022	-2.500	40000.0	
C8H15O5E#5UP => C8H15O3E#5P + O2	5.0E+0022	-2.500	40000.0	
C8H15O5E#6UP => C8H15O3E#6P + O2	5.0E+0022	-2.500	40000.0	

FORMATION DES ETHERS CYCLIQUES CETOHYDROPEROXYDES

C8H15O5E#4UP => R2OH + C8H14O4E#4KP	1.0E+0009	0.000	7500.0	
C8H15O5E#5UP => R2OH + C8H14O4E#5KP	1.0E+0009	0.000	7500.0	
C8H15O5E#6UP => R2OH + C8H14O4E#6KP	1.0E+0009	0.000	7500.0	

DECOMPOSITION DES ETHERS CYCLIQUES CETOHYDROPEROXYDES

C8H14O4E#4KP => R2OH + CO2 + R5CHO + C6H12Z	1.5E+0016	0.000	43000.0	KP 1157
C8H14O4E#5KP => R2OH + CO2 + R5CHO + C6H12Z	1.5E+0016	0.000	43000.0	KP 1158
C8H14O4E#6KP => R2OH + CO2 + R5CHO + C6H12Z	1.5E+0016	0.000	43000.0	KP 1159

ADDITIONS DE •H ET •CH3 SUR LES ALCENES

C3H6Y + R1H => R19C3H7	1.3E+0013	0.000	1560.0	ADZ 1160
C3H6Y + R1H => R19C3H7	1.3E+0013	0.000	3260.0	ADZ 1161
C4H8Y + R1H => R20C4H9	1.3E+0013	0.000	1560.0	ADZ 1162
C4H8Y + R1H => R20C4H9	1.3E+0013	0.000	3260.0	ADZ 1163
C4H8Y + R4CH3 => C3H6Y + R11C2H5	9.6E+0010	0.000	8000.0	ADZ 1164
C8H16Z + R1H => R26C8H17	1.3E+0013	0.000	1560.0	ADZ 1165
C8H16Z + R1H => R26C8H17	1.3E+0013	0.000	3260.0	ADZ 1166
C8H16Z + R4CH3 => C4H8Y + R35C5H11	1.7E+0011	0.000	7400.0	ADZ 1167
C8H16Z + R4CH3 => C3H6Y + R33C6H13	9.6E+0010	0.000	8000.0	ADZ 1168
C7H14Z + R1H => R198C7H15	1.3E+0013	0.000	1560.0	ADZ 1169
C7H14Z + R1H => R198C7H15	1.3E+0013	0.000	3260.0	ADZ 1170
C7H14Z + R4CH3 => C4H8Y + R20C4H9	1.7E+0011	0.000	7400.0	ADZ 1171
C7H14Z + R4CH3 => C3H6Y + R35C5H11	9.6E+0010	0.000	8000.0	ADZ 1172
C5H10Z + R1H => R35C5H11	1.3E+0013	0.000	1560.0	ADZ 1173
C5H10Z + R1H => R35C5H11	1.3E+0013	0.000	3260.0	ADZ 1174
C5H10Z + R4CH3 => C4H8Y + R11C2H5	1.7E+0011	0.000	7400.0	ADZ 1175
C5H10Z + R4CH3 => C3H6Y + R19C3H7	9.6E+0010	0.000	8000.0	ADZ 1176
C6H12Z + R1H => R33C6H13	1.3E+0013	0.000	1560.0	ADZ 1177
C6H12Z + R1H => R33C6H13	1.3E+0013	0.000	3260.0	ADZ 1178
C6H12Z + R4CH3 => C4H8Y + R19C3H7	1.7E+0011	0.000	7400.0	ADZ 1179
C6H12Z + R4CH3 => C3H6Y + R20C4H9	9.6E+0010	0.000	8000.0	ADZ 1180

C5H10Y + R1H => R35C5H11	1.3E+0013	0.000	1560.0	ADZ 1181
C5H10Y + R1H => R35C5H11	1.3E+0013	0.000	3260.0	ADZ 1182
C5H10Y + R4CH3 => C4H8Y + R11C2H5	1.7E+0011	0.000	7400.0	ADZ 1183
C5H10Y + R4CH3 => C3H6Y + R19C3H7	9.6E+0010	0.000	8000.0	ADZ 1184

ADDITION DE •OH SUR LES ALCENES

C3H6Y + R2OH => R4CH3 + CH3CHO	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1185
C3H6Y + R2OH => R11C2H5 + HCHO	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1186
C4H8Y + R2OH => R4CH3 + C2H5CHO	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1187
C4H8Y + R2OH => R19C3H7 + HCHO	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1188
C8H16Z + R2OH => R4CH3 + C7H14OA	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1189
C8H16Z + R2OH => R198C7H15 + HCHO	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1190
C7H14Z + R2OH => R4CH3 + C6H12OA	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1191
C7H14Z + R2OH => R33C6H13 + HCHO	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1192
C5H10Z + R2OH => R4CH3 + C4H8OA	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1193
C5H10Z + R2OH => R20C4H9 + HCHO	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1194
C6H12Z + R2OH => R4CH3 + C5H10OA	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1195
C6H12Z + R2OH => R35C5H11 + HCHO	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1196
C5H10Y + R2OH => R4CH3 + C4H8OA	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1197
C5H10Y + R2OH => R20C4H9 + HCHO	1.4E+0012	0.000	-1040.0	ADZ 1198

ADDITION DE •O SUR LES ALCENES

C3H6Y + B1O => CH2COZ + R1H + R4CH3	1.2E+0005	2.560	-1130.0	AOZ 1199
C4H8Y + B1O => CH2COZ + R1H + R11C2H5	1.2E+0005	2.560	-1130.0	AOZ 1199
C8H16Z + B1O => CH2COZ + R1H + R33C6H13	1.2E+0005	2.560	-1130.0	AOZ 1199
C7H14Z + B1O => CH2COZ + R1H + R35C5H11	1.2E+0005	2.560	-1130.0	AOZ 1199
C5H10Z + B1O => CH2COZ + R1H + R19C3H7	1.2E+0005	2.560	-1130.0	AOZ 1199
C6H12Z + B1O => CH2COZ + R1H + R20C4H9	1.2E+0005	2.560	-1130.0	AOZ 1199
C5H10Y + B1O => CH2COZ + R1H + R19C3H7	1.2E+0005	2.560	-1130.0	AOZ 1199

DECOMPOSITIONS DES ALCENES

C8H16Z => C3H6Y + C5H10Z	8.0E+0012	0.000	56500.0	RTZ 1199
C7H14Z => C3H6Y + C4H8Y	8.0E+0012	0.000	56500.0	RTZ 1200
C5H10Z => C3H6Y + C2H4Z	8.0E+0012	0.000	56500.0	RTZ 1201
C6H12Z => C3H6Y + C3H6Y	8.0E+0012	0.000	56500.0	RTZ 1202
C5H10Y => C3H6Y + C2H4Z	8.0E+0012	0.000	56500.0	RTZ 1203

ADDITION DE •OOH SUR LES ACENES

C3H6Y + R3OOH => R2OH + C3H6OE#3	1.0E+0012	0.000	14200.0	ADZ 1204
C4H8Y + R3OOH => R2OH + C4H8OE#3	1.0E+0012	0.000	14200.0	ADZ 1205
C8H16Z + R3OOH => R2OH + C8H16OE#3	1.0E+0012	0.000	14200.0	ADZ 1206
C7H14Z + R3OOH => R2OH + C7H14OE#3	1.0E+0012	0.000	14200.0	ADZ 1207
C5H10Z + R3OOH => R2OH + C5H10OE#3	1.0E+0012	0.000	14200.0	ADZ 1208
C6H12Z + R3OOH => R2OH + C6H12OE#3	1.0E+0012	0.000	14200.0	ADZ 1209
C5H10Y + R3OOH => R2OH + C5H10OE#3	1.0E+0012	0.000	14200.0	ADZ 1210

REACTIONS DES ALCENES EN DIENES

C8H16Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R20C4H9	5.4E+0004	2.500	-1900.0	MZ 1211
C8H16Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R20C4H9	2.9E+0007	2.000	7700.0	MZ 1212
C8H16Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R20C4H9	3.6E+0007	2.000	5000.0	MZ 1213
C8H16Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R20C4H9	3.0E+0006	2.000	-1520.0	MZ 1214
C8H16Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R20C4H9	2.7E+0006	2.000	450.0	MZ 1215
C8H16Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R20C4H9	1.0E+0007	2.000	-765.0	MZ 1216
C8H16Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R20C4H9	6.4E+0003	2.600	12400.0	MZ 1217
C8H16Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R20C4H9	6.0E+0011	0.000	17000.0	MZ 1218
C8H16Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R20C4H9	1.6E+0012	0.000	15500.0	MZ 1219
C8H16Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R20C4H9	1.0E+0011	0.000	7300.0	MZ 1220
C8H16Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R20C4H9	3.0E-0001	4.000	8200.0	MZ 1221
C8H16Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R20C4H9	8.0E+0011	0.000	9600.0	MZ 1222
C8H16Z + R8CH3OO => CH3OOH +C4H6Z2+R20C4H9	1.0E+0012	0.000	14550.0	MZ 1223
C8H16Z + R8CH3OO => CH3OOH +C4H6Z2+R20C4H9	6.0E+0012	0.000	20000.0	MZ 1224
C8H16Z + R8CH3OO => CH3OOH +C4H6Z2+R20C4H9	1.2E+0013	0.000	17500.0	MZ 1225
C8H16Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R20C4H9	1.5E+0000	3.500	4140.0	MZ 1226
C8H16Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R20C4H9	3.0E+0011	0.000	13500.0	MZ 1227
C8H16Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R20C4H9	8.0E+0011	0.000	11000.0	MZ 1228
C7H14Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R19C3H7	5.4E+0004	2.500	-1900.0	MZ 1229
C7H14Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R19C3H7	2.9E+0007	2.000	7700.0	MZ 1230
C7H14Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R19C3H7	2.7E+0007	2.000	5000.0	MZ 1231
C7H14Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R19C3H7	3.0E+0006	2.000	-1520.0	MZ 1232
C7H14Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R19C3H7	2.7E+0006	2.000	450.0	MZ 1233
C7H14Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R19C3H7	7.8E+0006	2.000	-765.0	MZ 1234
C7H14Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R19C3H7	6.4E+0003	2.600	12400.0	MZ 1235
C7H14Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R19C3H7	6.0E+0011	0.000	17000.0	MZ 1236
C7H14Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R19C3H7	1.2E+0012	0.000	15500.0	MZ 1237
C7H14Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R19C3H7	1.0E+0011	0.000	7300.0	MZ 1238
C7H14Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R19C3H7	3.0E-0001	4.000	8200.0	MZ 1239
C7H14Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R19C3H7	6.0E+0011	0.000	9600.0	MZ 1240
C7H14Z + R8CH3OO => CH3OOH+C4H6Z2+R19C3H7	1.0E+0012	0.000	14550.0	MZ 1241
C7H14Z + R8CH3OO => CH3OOH+C4H6Z2+R19C3H7	6.0E+0012	0.000	20000.0	MZ 1242

C7H14Z + R8CH3OO => CH3OOH+C4H6Z2+R19C3H7	9.0E+0012	0.000	17500.0	MZ 1243
C7H14Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R19C3H7	1.5E+0000	3.500	4140.0	MZ 1244
C7H14Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R19C3H7	3.0E+0011	0.000	13500.0	MZ 1245
C7H14Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R19C3H7	6.0E+0011	0.000	11000.0	MZ 1246
C5H10Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R4CH3	5.4E+0004	2.500	-1900.0	MZ 1247
C5H10Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R4CH3	2.9E+0007	2.000	7700.0	MZ 1248
C5H10Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R4CH3	9.0E+0006	2.000	5000.0	MZ 1249
C5H10Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R4CH3	3.0E+0006	2.000	-1520.0	MZ 1250
C5H10Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R4CH3	2.7E+0006	2.000	450.0	MZ 1251
C5H10Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R4CH3	2.6E+0006	2.000	-765.0	MZ 1252
C5H10Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R4CH3	6.4E+0003	2.600	12400.0	MZ 1253
C5H10Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R4CH3	6.0E+0011	0.000	17000.0	MZ 1254
C5H10Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R4CH3	4.0E+0011	0.000	15500.0	MZ 1255
C5H10Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R4CH3	1.0E+0011	0.000	7300.0	MZ 1256
C5H10Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R4CH3	3.0E-0001	4.000	8200.0	MZ 1257
C5H10Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R4CH3	2.0E+0011	0.000	9600.0	MZ 1258
C5H10Z + R8CH3OO => CH3OOH + C4H6Z2 + R4CH3	1.0E+0012	0.000	14550.0	MZ 1259
C5H10Z + R8CH3OO => CH3OOH + C4H6Z2 + R4CH3	6.0E+0012	0.000	20000.0	MZ 1260
C5H10Z + R8CH3OO => CH3OOH + C4H6Z2 + R4CH3	3.0E+0012	0.000	17500.0	MZ 1261
C5H10Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R4CH3	1.5E+0000	3.500	4140.0	MZ 1262
C5H10Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R4CH3	3.0E+0011	0.000	13500.0	MZ 1263
C5H10Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R4CH3	2.0E+0011	0.000	11000.0	MZ 1264
C6H12Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R11C2H5	5.4E+0004	2.500	-1900.0	MZ 1265
C6H12Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R11C2H5	2.9E+0007	2.000	7700.0	MZ 1266
C6H12Z + R1H => H2 + C4H6Z2 + R11C2H5	1.8E+0007	2.000	5000.0	MZ 1267
C6H12Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R11C2H5	3.0E+0006	2.000	-1520.0	MZ 1268
C6H12Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R11C2H5	2.7E+0006	2.000	450.0	MZ 1269
C6H12Z + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R11C2H5	5.2E+0006	2.000	-765.0	MZ 1270
C6H12Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R11C2H5	6.4E+0003	2.600	12400.0	MZ 1271
C6H12Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R11C2H5	6.0E+0011	0.000	17000.0	MZ 1272
C6H12Z + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R11C2H5	8.0E+0011	0.000	15500.0	MZ 1273
C6H12Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R11C2H5	1.0E+0011	0.000	7300.0	MZ 1274
C6H12Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R11C2H5	3.0E-0001	4.000	8200.0	MZ 1275
C6H12Z + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R11C2H5	4.0E+0011	0.000	9600.0	MZ 1276
C6H12Z + R8CH3OO => CH3OOH +C4H6Z2+R11C2H5	1.0E+0012	0.000	14550.0	MZ 1277
C6H12Z + R8CH3OO => CH3OOH +C4H6Z2+R11C2H5	6.0E+0012	0.000	20000.0	MZ 1278
C6H12Z + R8CH3OO => CH3OOH +C4H6Z2+R11C2H5	6.0E+0012	0.000	17500.0	MZ 1279
C6H12Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R11C2H5	1.5E+0000	3.500	4140.0	MZ 1280
C6H12Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R11C2H5	3.0E+0011	0.000	13500.0	MZ 1281
C6H12Z + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R11C2H5	4.0E+0011	0.000	11000.0	MZ 1282

C8H16Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R20C4H9	8.8E+0010	0.700	3250.0	MZ 1283
C8H16Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R20C4H9	5.1E+0013	0.000	7850.0	MZ 1284
C8H16Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R20C4H9	1.0E+0014	0.000	5200.0	MZ 1285
C7H14Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R19C3H7	8.8E+0010	0.700	3250.0	MZ 1286
C7H14Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R19C3H7	5.1E+0013	0.000	7850.0	MZ 1287
C7H14Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R19C3H7	7.8E+0013	0.000	5200.0	MZ 1288
C5H10Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R4CH3	8.8E+0010	0.000	3250.0	MZ 1289
C5H10Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R4CH3	5.1E+0013	0.000	7850.0	MZ 1290
C5H10Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R4CH3	2.6E+0013	0.000	5200.0	MZ 1291
C6H12Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R11C2H5	8.8E+0010	0.700	3250.0	MZ 1292
C6H12Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R11C2H5	5.1E+0013	0.000	7850.0	MZ 1293
C6H12Z + B1O => R2OH + C4H6Z2 + R11C2H5	5.2E+0013	0.000	5200.0	MZ 1294

METATHESES DES ALCENES

C3H6Y + R1H => RC3H5Y + H2	1.7E+0005	2.500	2510.0	MES 1295
C3H6Y + R2OH => RC3H5Y + H2O	3.0E+0006	2.000	-298.0	MES 1296
C3H6Y + R3OOH => RC3H5Y + H2O2	9.6E+0003	2.600	13900.0	MES 1297
C3H6Y + R4CH3 => RC3H5Y + CH4	2.2E+0000	3.500	5670.0	MES 1298
C3H6Y + R8CH3OO => RC3H5Y + CH3OOH	2.0E+0012	0.000	17050.0	MES 1299
C3H6Y + R11C2H5 => RC3H5Y + C2H6	2.2E+0000	3.500	6640.0	MES 1300
C4H8Y + R1H => RC4H7Y + H2	5.4E+0004	2.500	-1900.0	MES 1301
C4H8Y + R1H => RC4H7Y + H2	2.9E+0007	2.000	7700.0	MES 1302
C4H8Y + R2OH => RC4H7Y + H2O	3.0E+0006	2.000	-1520.0	MES 1303
C4H8Y + R2OH => RC4H7Y + H2O	2.7E+0006	2.000	450.0	MES 1304
C4H8Y + R3OOH => RC4H7Y + H2O2	6.4E+0003	2.600	12400.0	MES 1305
C4H8Y + R3OOH => RC4H7Y + H2O2	6.0E+0011	0.000	17000.0	MES 1306
C4H8Y + R4CH3 => RC4H7Y + CH4	1.0E+0011	0.000	7300.0	MES 1307
C4H8Y + R4CH3 => RC4H7Y + CH4	3.0E-0001	4.000	8200.0	MES 1308
C4H8Y + R8CH3OO => RC4H7Y + CH3OOH	1.0E+0012	0.000	14550.0	MES 1309
C4H8Y + R8CH3OO => RC4H7Y + CH3OOH	6.0E+0012	0.000	20000.0	MES 1310
C4H8Y + R11C2H5 => RC4H7Y + C2H6	1.5E+0000	3.500	4140.0	MES 1311
C4H8Y + R11C2H5 => RC4H7Y + C2H6	3.0E+0011	0.000	13500.0	MES 1312
C5H10Y + R1H => RC5H9Y + H2	5.4E+0004	2.500	-1900.0	MES 1313
C5H10Y + R1H => RC5H9Y + H2	2.9E+0007	2.000	7700.0	MES 1314
C5H10Y + R1H => RC5H9Y + H2	9.0E+0006	2.000	5000.0	MES 1315
C5H10Y + R2OH => RC5H9Y + H2O	3.0E+0006	2.000	-1520.0	MES 1316
C5H10Y + R2OH => RC5H9Y + H2O	2.7E+0006	2.000	450.0	MES 1317
C5H10Y + R2OH => RC5H9Y + H2O	2.6E+0006	2.000	-765.0	MES 1318

C5H10Y + R3OOH => RC5H9Y + H2O2	6.4E+0003	2.600	12400.0	MES 1319
C5H10Y + R3OOH => RC5H9Y + H2O2	6.0E+0011	0.000	17000.0	MES 1320
C5H10Y + R3OOH => RC5H9Y + H2O2	4.0E+0011	0.000	15500.0	MES 1321
C5H10Y + R4CH3 => RC5H9Y + CH4	1.0E+0011	0.000	7300.0	MES 1322
C5H10Y + R4CH3 => RC5H9Y + CH4	3.0E-0001	4.000	8200.0	MES 1323
C5H10Y + R4CH3 => RC5H9Y + CH4	2.0E+0011	0.000	9600.0	MES 1324
C5H10Y + R8CH3OO => RC5H9Y + CH3OOH	1.0E+0012	0.000	14550.0	MES 1325
C5H10Y + R8CH3OO => RC5H9Y + CH3OOH	6.0E+0012	0.000	20000.0	MES 1326
C5H10Y + R8CH3OO => RC5H9Y + CH3OOH	3.0E+0012	0.000	17500.0	MES 1327
C5H10Y + R11C2H5 => RC5H9Y + C2H6	1.5E+0000	3.500	4140.0	MES 1328
C5H10Y + R11C2H5 => RC5H9Y + C2H6	3.0E+0011	0.000	13500.0	MES 1329
C5H10Y + R11C2H5 => RC5H9Y + C2H6	2.0E+0011	0.000	11000.0	MES 1330
C3H6Y + B1O => RC3H5Y + R2OH	1.7E+0011	0.700	5900.0	MES 1331
C4H8Y + B1O => RC4H7Y + R2OH	8.8E+0010	0.700	3250.0	MES 1332
C4H8Y + B1O => RC4H7Y + R2OH	5.1E+0013	0.000	7850.0	MES 1333
C5H10Y + B1O => RC5H9Y + R2OH	8.8E+0010	0.700	3250.0	MES 1334
C5H10Y + B1O => RC5H9Y + R2OH	5.1E+0013	0.000	7850.0	MES 1335
C5H10Y + B1O => RC5H9Y + R2OH	2.6E+0013	0.000	5200.0	MES 1336

ADDITIONS DE RADICAUX ALCENYLES SUR DES ALCENES

RC3H5Y + C5H10Y => R10C2H3V + C6H12Z	6.0E+0009	0.000	11400.0	ADY 1337
RC3H5Y + C4H8Y => R10C2H3V + C5H10Z	6.0E+0009	0.000	11400.0	ADY 1338
RC3H5Y + C3H6Y => R10C2H3V + C4H8Y	6.0E+0009	0.000	11400.0	ADY 1339
RC4H7Y + C5H10Y => R10C2H3V + C7H14Z	6.0E+0009	0.000	11400.0	ADY 1340
RC4H7Y + C4H8Y => R10C2H3V + C6H12Z	6.0E+0009	0.000	11400.0	ADY 1341
RC4H7Y + C3H6Y => R10C2H3V + C5H10Z	6.0E+0009	0.000	11400.0	ADY 1342
RC5H9Y + C5H10Y => R10C2H3V + C8H16Z	6.0E+0009	0.000	11400.0	ADY 1343
RC5H9Y + C4H8Y => R10C2H3V + C7H14Z	6.0E+0009	0.000	11400.0	ADY 1344
RC5H9Y + C3H6Y => R10C2H3V + C6H12Z	6.0E+0009	0.000	11400.0	ADY 1345

REACTIONS DES ALCOOLS

C3H7OH + R1H => H2 + R2OH + C3H6Y	2.9E+0007	2.000	7700.0	MOL 1346
C3H7OH + R1H => H2 + R2OH + C3H6Y	1.8E+0007	2.000	5000.0	MOL 1347
C3H7OH + R1H => H2 + R11C2H5 + HCHO	2.4E+0006	2.000	6525.0	MOL 1348
C3H7OH + R2OH => H2O + R2OH + C3H6Y	2.7E+0006	2.000	450.0	MOL 1349
C3H7OH + R2OH => H2O + R2OH + C3H6Y	5.2E+0006	2.000	-765.0	MOL 1350
C3H7OH + R2OH => H2O + R11C2H5 + HCHO	4.0E+0005	2.000	-475.0	MOL 1351

C3H7OH + R3OOH => H2O2 + R2OH + C3H6Y	6.0E+0011	0.000	17000.0	MOL 1352
C3H7OH + R3OOH => H2O2 + R2OH + C3H6Y	8.0E+0011	0.000	15500.0	MOL 1353
C3H7OH + R3OOH => H2O2 + R11C2H5 + HCHO	5.4E+0004	2.000	15025.0	MOL 1354
C3H7OH + R4CH3 => CH4 + R2OH + C3H6Y	3.0E-0001	4.000	8200.0	MOL 1355
C3H7OH + R4CH3 => CH4 + R2OH + C3H6Y	4.0E+0011	0.000	9600.0	MOL 1356
C3H7OH + R4CH3 => CH4 + R11C2H5 + HCHO	3.9E+0004	2.000	7525.0	MOL 1357
C3H7OH + R8CH3OO => CH3OOH + R2OH+C3H6Y	1.6E+0011	0.000	7300.0	MOL 1358
C3H7OH + R8CH3OO => CH3OOH + R2OH+C3H6Y	2.9E+0011	0.000	4500.0	MOL 1359
C3H7OH + R8CH3OO => CH3OOH + R11C2H5+HCHO	0.0E+0000	0.000	0.0	MOL 1360
C3H7OH + R11C2H5 => C2H6 + R2OH + C3H6Y	3.0E+0011	0.000	13500.0	MOL 1361
C3H7OH + R11C2H5 => C2H6 + R2OH + C3H6Y	4.0E+0011	0.000	11000.0	MOL 1362
C3H7OH + R11C2H5 => C2H6 + R11C2H5 + HCHO	2.3E+0004	2.000	10525.0	MOL 1363
C4H10OL + R1H => H2 + R2OH + C4H8Y	2.9E+0007	2.000	7700.0	MOL 1364
C4H10OL + R1H => H2 + R2OH + C4H8Y	2.7E+0007	2.000	5000.0	MOL 1365
C4H10OL + R1H => H2 + R19C3H7 + HCHO	2.4E+0006	2.000	6525.0	MOL 1366
C4H10OL + R2OH => H2O + R2OH + C4H8Y	2.7E+0006	2.000	450.0	MOL 1367
C4H10OL + R2OH => H2O + R2OH + C4H8Y	7.8E+0006	2.000	-765.0	MOL 1368
C4H10OL + R2OH => H2O + R19C3H7 + HCHO	4.0E+0005	2.000	-475.0	MOL 1369
C4H10OL + R3OOH => H2O2 + R2OH + C4H8Y	6.0E+0011	0.000	17000.0	MOL 1370
C4H10OL + R3OOH => H2O2 + R2OH + C4H8Y	1.2E+0012	0.000	15500.0	MOL 1371
C4H10OL + R3OOH => H2O2 + R19C3H7 + HCHO	5.4E+0004	2.000	15025.0	MOL 1372
C4H10OL + R4CH3 => CH4 + R2OH + C4H8Y	3.0E-0001	4.000	8200.0	MOL 1373
C4H10OL + R4CH3 => CH4 + R2OH + C4H8Y	6.0E+0011	0.000	9600.0	MOL 1374
C4H10OL + R4CH3 => CH4 + R19C3H7 + HCHO	3.9E+0004	2.000	7525.0	MOL 1375
C4H10OL + R8CH3OO => CH3OOH +R2OH+C4H8Y	1.6E+0011	0.000	7300.0	MOL 1376
C4H10OL + R8CH3OO => CH3OOH +R2OH+C4H8Y	4.4E+0011	0.000	4500.0	MOL 1377
C4H10OL + R8CH3OO => CH3OOH +R19C3H7+HCHO	0.0E+0000	0.000	0.0	MOL 1378
C4H10OL + R11C2H5 => C2H6 + R2OH + C4H8Y	3.0E+0011	0.000	13500.0	MOL 1379
C4H10OL + R11C2H5 => C2H6 + R2OH + C4H8Y	6.0E+0011	0.000	11000.0	MOL 1380
C4H10OL + R11C2H5 => C2H6 + R19C3H7 + HCHO	2.3E+0004	2.000	10525.0	MOL 1381
C3H7OH + B1O => R2OH + R2OH + C3H6Y	3.9E+0013	0.000	5200.0	MOL 1382
C3H7OH + B1O => R2OH + R2OH + C3H6Y	4.0E+0013	0.000	5200.0	MOL 1383
C3H7OH + B1O => R2OH + R11C2H5 + HCHO	1.3E+0006	2.000	5025.0	MOL 1384
C4H10OL + B1O => R2OH + R2OH + C4H8Y	3.9E+0013	0.000	5200.0	MOL 1385
C4H10OL + B1O => R2OH + R2OH + C4H8Y	6.0E+0013	0.000	5200.0	MOL 1386
C4H10OL + B1O => R2OH + R19C3H7 + HCHO	1.3E+0006	2.000	5025.0	MOL 1387

METATHESES DES ALDEHYDES

C2H5CHO + R1H => H2 + RC3H5O	4.0E+0014	0.000	4200.0	ADZ 1388*10
C2H5CHO + R2OH => H2O + RC3H5O	4.2E+0013	0.000	500.0	ADZ 1389

C2H5CHO + R3OOH => H2O2 + RC3H5O	1.0E+0013	0.000	10000.0	ADZ 1390
C2H5CHO + R4CH3 => CH4 + RC3H5O	2.0E-0005	5.600	2500.0	ADZ 1391
C2H5CHO + R11C2H5 => C2H6 + RC3H5O	1.3E+0013	0.000	8500.0	ADZ 1392
C4H8OA + R1H => H2 + RC4H7O	4.0E+0014	0.000	4200.0	ADZ 1393
C4H8OA +R2OH => H2O + RC4H7O	4.2E+0013	0.000	500.0	ADZ 1394
C4H8OA + R3OOH= > H2O2 + RC4H7O	1.0E+0013	0.000	10000.0	ADZ 1395
C4H8OA + R4CH3 => CH4 + RC4H7O	2.0E-0005	5.600	2500.0	ADZ 1396
C4H8OA + R11C2H5 => C2H6 + RC4H7O	1.3E+0013	0.000	8500.0	ADZ 1397
C8H16OA + R1H => H2 + RC8H15O	4.0E+0014	0.000	4200.0	ADZ 1398
C8H16OA + R2OH => H2O + RC8H15O	4.2E+0013	0.000	500.0	ADZ 1399
C8H16OA + R3OOH => H2O2 + RC8H15O	1.0E+0013	0.000	10000.0	ADZ 1400
C8H16OA + R4CH3 => CH4 + RC8H15O	2.0E-0005	5.600	2500.0	ADZ 1401
C8H16OA + R11C2H5 => C2H6 + RC8H15O	1.3E+0013	0.000	8500.0	ADZ 1402
C6H12OA + R1H => H2 + RC6H11O	4.0E+0014	0.000	4200.0	ADZ 1403
C6H12OA + R2OH => H2O + RC6H11O	4.2E+0013	0.000	500.0	ADZ 1404
C6H12OA + R3OOH => H2O2 + RC6H11O	1.0E+0013	0.000	10000.0	ADZ 1405
C6H12OA + R4CH3 => CH4 + RC6H11O	2.0E-0005	5.600	2500.0	ADZ 1406
C6H12OA + R11C2H5 => C2H6 + RC6H11O	1.3E+0013	0.000	8500.0	ADZ 1407
C5H10OA + R1H => H2 + RC5H9O	4.0E+0014	0.000	4200.0	ADZ 1408
C5H10OA + R2OH => H2O + RC5H9O	4.2E+0013	0.000	500.0	ADZ 1409
C5H10OA + R3OOH => H2O2 + RC5H9O	1.0E+0013	0.000	10000.0	ADZ 1410
C5H10OA + R4CH3 => CH4 + RC5H9O	2.0E-0005	5.600	2500.0	ADZ 1411
C5H10OA + R11C2H5 => C2H6 + RC5H9O	1.3E+0013	0.000	8500.0	ADZ 1412
C7H14OA + R1H => H2 + RC7H13O	4.0E+0014	0.000	4200.0	ADZ 1413
C7H14OA + R2OH => H2O + RC7H13O	4.2E+0013	0.000	500.0	ADZ 1414
C7H14OA + R3OOH => H2O2 + RC7H13O	1.0E+0013	0.000	10000.0	ADZ 1415
C7H14OA + R4CH3 => CH4 + RC7H13O	2.0E-0005	5.600	2500.0	ADZ 1416
C7H14OA + R11C2H5 => C2H6 + RC7H13O	1.3E+0013	0.000	8500.0	ADZ 1417*10
C4H6OAY + R1H => H2 + R10C2H3V + CH2COZ	4.0E+0014	0.000	4200.0	ADZ 1418*10
C4H6OAY + R2OH => H2O + R10C2H3V + CH2COZ	4.0E+0013	0.000	500.0	ADZ 1419
C4H6OAY + R3OOH => H2O2 + R10C2H3V + CH2COZ	1.0E+0013	0.000	10000.0	ADZ 1420
C4H6OAY + R4CH3 => CH4 + R10C2H3V + CH2COZ	2.0E-0005	0.000	2500.0	ADZ 1421
C4H6OAY + R11C2H5 => C2H6 + R10C2H3V + CH2COZ	1.3E+0013	0.000	8500.0	ADZ 1422
C5H8OAY + R1H => H2 + RC3H5Y + CH2COZ	4.0E+0014	0.000	4200.0	ADZ 1423
C5H8OAY + R2OH => H2O + RC3H5Y + CH2COZ	4.0E+0013	0.000	500.0	ADZ 1424
C5H8OAY + R3OOH => H2O2 + RC3H5Y + CH2COZ	1.0E+0013	0.000	10000.0	ADZ 1425

C5H8OAY + R4CH3 => CH4 + RC3H5Y + CH2COZ	2.0E-0005	0.000	2500.0	ADZ 1426
C5H8OAY + R11C2H5 => C2H6 + RC3H5Y + CH2COZ	1.3E+0013	0.000	8500.0	ADZ 1427
C6H10OAY + R1H => H2 + R10C2H3V + CH2COZ + C2H4Z	4.0E+0014	0.000	4200.0	ADZ 1428
C6H10OAY + R2OH => H2O + R10C2H3V +CH2COZ+C2H4Z	4.0E+0013	0.000	500.0	ADZ 1429
C6H10OAY + R3OOH=>H2O2+R10C2H3V+CH2COZ+C2H4Z	1.0E+0013	0.000	10000.0	ADZ 1430
C6H10OAY + R4CH3=>CH4+R10C2H3V+CH2COZ+C2H4Z	2.0E-0005	0.000	2500.0	ADZ 1431
C6H10OAY+R11C2H5=>C2H6+R10C2H3V+CH2COZ+C2H4Z	1.3E+0013	0.000	8500.0	ADZ 1432*10

DECOMPOSITIONS DES RADICAUX ALKOXYLES

RC3H5O => B2CO + R11C2H5	1.8E+0014	0.000	15600.0	COR 1433
RC4H7O => B2CO + R19C3H7	1.8E+0014	0.000	15600.0	COR 1434
RC8H15O => B2CO + R198C7H15	1.8E+0014	0.000	15600.0	COR 1435
RC6H11O=> B2CO + R35C5H11	1.8E+0014	0.000	15600.0	COR 1436
RC5H9O => B2CO + R20C4H9	1.8E+0014	0.000	15600.0	COR 1437
RC7H13O => B2CO + R33C6H13	1.8E+0014	0.000	15600.0	COR 1438

ADDITIONS DES RADICAUX ALKOXYLE SUR L'OXYGENE

RC3H5O + O2 => RC3H5O3	3.0E+0020	-2.500	0.0	COR 1439*10
RC4H7O + O2 => RC4H7O3	3.0E+0020	-2.500	0.0	COR 1440
RC8H15O + O2 => RC8H15O3	3.0E+0020	-2.500	0.0	COR 1441
RC6H11O + O2 => RC6H11O3	3.0E+0020	-2.500	0.0	COR 1442
RC5H9O + O2 => RC5H9O3	3.0E+0020	-2.500	0.0	COR 1443
RC7H13O + O2 => RC7H13O3	3.0E+0020	-2.500	0.0	COR 1444*10

DECOMPOSITIONS DES RADICAUX PERACIDES

RC3H5O3 => C2H4Z + R2OH + CO2	4.5E+0011	0.000	25000.0	PER 1445
RC4H7O3 => C3H6Y + R2OH + CO2	4.5E+0011	0.000	25000.0	PER 1446
RC8H15O3 => C7H14Z + R2OH + CO2	4.5E+0011	0.000	25000.0	PER 1447
RC6H11O3 => C5H10Y + R2OH + CO2	4.5E+0011	0.000	25000.0	PER 1448
RC5H9O3 => C4H8Y + R2OH + CO2	4.5E+0011	0.000	25000.0	PER 1449
RC7H13O3 => C6H12Z + R2OH + CO2	4.5E+0011	0.000	25000.0	PER 1450

REACTIONS DES CETONES

C2H6CO + R1H => H2 + CH2COZ + R4CH3	5.7E+0007	2.000	7700.0	MK 1451
C2H6CO + R2OH => H2O + CH2COZ + R4CH3	5.4E+0006	2.000	450.0	MK 1452
C2H6CO + R3OOH => H2O2 + CH2COZ + R4CH3	1.2E+0012	0.000	17000.0	MK 1453
C2H6CO + R4CH3 => CH4 + CH2COZ + R4CH3	6.0E-0001	4.000	8200.0	MK 1454
C2H6CO + R8CH3OO => CH3OOH + CH2COZ + R4CH3	1.2E+0013	0.000	20000.0	MK 1455
C2H6CO + R11C2H5 => C2H6 + CH2COZ + R4CH3	6.0E+0011	0.000	13500.0	MK 1456

C3H8CO + R1H => H2 + CH2COZ + R11C2H5	5.7E+0007	2.000	7700.0	MK 1457
C3H8CO + R1H => H2 + CH2COZ + R11C2H5	9.0E+0006	2.000	5000.0	MK 1458
C3H8CO + R2OH => H2O + CH2COZ + R11C2H5	5.4E+0006	2.000	450.0	MK 1459
C3H8CO + R2OH => H2O + CH2COZ + R11C2H5	2.6E+0006	2.000	-765.0	MK 1460
C3H8CO + R3OOH => H2O2 + CH2COZ + R11C2H5	1.2E+0012	0.000	17000.0	MK 1461
C3H8CO + R3OOH => H2O2 + CH2COZ + R11C2H5	4.0E+0011	0.000	15500.0	MK 1462
C3H8CO + R4CH3 => CH4 + CH2COZ + R11C2H5	6.0E-0001	4.000	8200.0	MK 1463
C3H8CO + R4CH3 => CH4 + CH2COZ + R11C2H5	2.0E+0011	0.000	9600.0	MK 1464
C3H8CO + R8CH3OO => CH3OOH+CH2COZ+R11C2H5	1.2E+0013	0.000	20000.0	MK 1465
C3H8CO + R8CH3OO => CH3OOH+CH2COZ+R11C2H5	3.0E+0012	0.000	17500.0	MK 1466
C3H8CO + R11C2H5 => C2H6 + CH2COZ + R11C2H5	6.0E+0011	0.000	13500.0	MK 1467
C3H8CO + R11C2H5 => C2H6 + CH2COZ + R11C2H5	2.0E+0011	0.000	11000.0	MK 1468
C8H16OK +R1H => H2 + CH2COZ + R33C6H13	5.7E+0007	2.000	7700.0	MK 1469
C8H16OK +R1H => H2 + CH2COZ + R33C6H13	4.5E+0007	2.000	5000.0	MK 1470
C8H16OK +R2OH => H2O + CH2COZ + R33C6H13	5.4E+0006	2.000	450.0	MK 1471
C8H16OK +R2OH => H2O + CH2COZ + R33C6H13	1.3E+0007	2.000	-765.0	MK 1472
C8H16OK +R3OOH => H2O2 + CH2COZ + R33C6H13	1.2E+0012	0.000	17000.0	MK 1473
C8H16OK +R3OOH => H2O2 + CH2COZ + R33C6H13	2.0E+0012	0.000	15500.0	MK 1474
C8H16OK +R4CH3 => CH4 + CH2COZ + R33C6H13	6.0E-0001	4.000	8200.0	MK 1475
C8H16OK +R4CH3 => CH4 + CH2COZ + R33C6H13	1.0E+0012	0.000	9600.0	MK 1476
C8H16OK+R8CH3OO=>CH3OOH+CH2COZ+R33C6H13	1.2E+0013	0.000	20000.0	MK 1477
C8H16OK+R8CH3OO=>CH3OOH+CH2COZ+R33C6H13	1.5E+0013	0.000	17500.0	MK 1478
C8H16OK + R11C2H5 => C2H6 + CH2COZ + R33C6H13	6.0E+0011	0.000	13500.0	MK 1479
C8H16OK + R11C2H5 => C2H6 + CH2COZ + R33C6H13	1.0E+0012	0.000	11000.0	MK 1480
C6H12OK + R1H => H2 + CH2COZ + R20C4H9	5.7E+0007	2.000	7700.0	MK 1481
C6H12OK + R1H => H2 + CH2COZ + R20C4H9	2.7E+0007	2.000	5000.0	MK 1482
C6H12OK + R2OH => H2O + CH2COZ + R20C4H9	5.4E+0006	2.000	450.0	MK 1483
C6H12OK + R2OH => H2O + CH2COZ + R20C4H9	7.8E+0006	2.000	-765.0	MK 1484
C6H12OK + R3OOH => H2O2 + CH2COZ + R20C4H9	1.2E+0012	0.000	17000.0	MK 1485
C6H12OK + R3OOH => H2O2 + CH2COZ + R20C4H9	1.2E+0012	0.000	15500.0	MK 1486
C6H12OK + R4CH3 => CH4 + CH2COZ + R20C4H9	6.0E-0001	4.000	8200.0	MK 1487
C6H12OK + R4CH3 => CH4 + CH2COZ + R20C4H9	6.0E+0011	0.000	9600.0	MK 1488
C6H12OK + R8CH3OO=>CH3OOH+CH2COZ+R20C4H9	1.2E+0013	0.000	20000.0	MK 1489
C6H12OK+R8CH3OO=>CH3OOH+CH2COZ+R20C4H9	9.0E+0012	0.000	17500.0	MK 1490
C6H12OK + R11C2H5 => C2H6 + CH2COZ + R20C4H9	6.0E+0011	0.000	13500.0	MK 1491
C6H12OK + R11C2H5 => C2H6 + CH2COZ + R20C4H9	6.0E+0011	0.000	11000.0	MK 1492
C5H10OK + R1H => H2 + CH2COZ + R19C3H7	5.7E+0007	2.000	7700.0	MK 1493
C5H10OK + R1H => H2 + CH2COZ + R19C3H7	1.8E+0007	2.000	5000.0	MK 1494
C5H10OK + R2OH =>H2O + CH2COZ + R19C3H7	5.4E+0006	2.000	450.0	MK 1495
C5H10OK + R2OH =>H2O + CH2COZ + R19C3H7	5.2E+0006	2.000	-765.0	MK 1496

C5H10OK + R3OOH =>H2O2 + CH2COZ + R19C3H7	1.2E+0012	0.000	17000.0	MK 1497
C5H10OK + R3OOH =>H2O2 + CH2COZ + R19C3H7	8.0E+0011	0.000	15500.0	MK 1498
C5H10OK + R4CH3 =>CH4 + CH2COZ + R19C3H7	6.0E-0001	4.000	8200.0	MK 1499
C5H10OK + R4CH3 =>CH4 + CH2COZ + R19C3H7	4.0E+0011	0.000	9600.0	MK 1500
C5H10OK + R8CH3OO=>CH3OOH+CH2COZ+R19C3H7	1.2E+0013	0.000	20000.0	MK 1501
C5H10OK + R8CH3OO=>CH3OOH+CH2COZ+R19C3H7	6.0E+0012	0.000	17500.0	MK 1502
C5H10OK + R11C2H5 => C2H6 + CH2COZ + R19C3H7	6.0E+0011	0.000	13500.0	MK 1503
C5H10OK + R11C2H5 => C2H6 + CH2COZ + R19C3H7	4.0E+0011	0.000	11000.0	MK 1504

ADDITIONS DE • OH SUR LES CETONES

C2H6CO + R2OH => R4CH3 + C2H3OOH	6.02E+09	0.0	3500.0	2006CAR
C3H8CO + R2OH => R4CH3 + C3H5OOH	6.02E+09	0.0	3500.0	2006CAR
C5H10OK + R2OH => R4CH3 + C4H7OOH	6.02E+09	0.0	3500.0	2006CAR
C5H10OK + R2OH => R11C2H5 + C3H5OOH	6.02E+09	0.0	3500.0	2006CAR
C6H12OK + R2OH => R4CH3 + C5H9OOH	6.02E+09	0.0	3500.0	2006CAR
C6H12OK + R2OH => R11C2H5 + C4H7OOH	6.02E+09	0.0	3500.0	2006CAR
C8H16OK + R2OH => R4CH3 + C7H13OOH	6.02E+09	0.0	3500.0	2006CAR
C8H16OK + R2OH => R11C2H5 + C6H11OOH	6.02E+09	0.0	3500.0	2006CAR
C8H16OK + R2OH => R19C3H7 + C5H9OOH	6.02E+09	0.0	3500.0	2006CAR
C8H16OK + R2OH => R20C4H9 + C4H7OOH	6.02E+09	0.0	3500.0	2006CAR

REACTIONS DES ALCOOLS EN DIENES

C3H6OLY + R1H => H2 + HCHO + R10C2H3V	5.4E+0004	2.500	-1900.0	ROH 1505
C3H6OLY + R2OH => H2O + HCHO + R10C2H3V	3.0E+0006	2.000	-1520.0	ROH 1506
C3H6OLY + R3OOH => H2O2 + HCHO + R10C2H3V	6.4E+0003	2.600	12400.0	ROH 1507
C3H6OLY + R4CH3 => CH4 + HCHO + R10C2H3V	1.0E+0011	0.000	7300.0	ROH 1508
C3H6OLY +R8CH3OO=>CH3OOH+HCHO+R10C2H3V	1.0E+0012	0.000	14550.0	ROH 1509
C3H6OLY +R11C2H5 => C2H6 + HCHO + R10C2H3V	1.5E+0000	3.500	4140.0	ROH 1510
C4H8OLY + R1H => H2 + HCHO + RC3H5Y	5.4E+0004	2.500	-1900.0	ROH 1511
C4H8OLY + R2OH => H2O + HCHO + RC3H5Y	3.0E+0006	2.000	-1520.0	ROH 1512
C4H8OLY + R3OOH => H2O2 + HCHO + RC3H5Y	6.4E+0003	2.600	12400.0	ROH 1513
C4H8OLY + R4CH3 => CH4 + HCHO + RC3H5Y	1.0E+0011	0.000	7300.0	ROH 1514
C4H8OLY + R8CH3OO => CH3OOH +HCHO+RC3H5Y	1.0E+0012	0.000	14550.0	ROH 1515
C4H8OLY + R11C2H5 => C2H6 + HCHO + RC3H5Y	1.5E+0000	3.500	4140.0	ROH 1516
C5H10OLY + R1H => H2 + HCHO + RC4H7Y	5.4E+0004	2.500	-1900.0	ROH 1517
C5H10OLY + R2OH => H2O + HCHO + RC4H7Y	3.0E+0006	2.000	-1520.0	ROH 1518
C5H10OLY + R3OOH => H2O2 + HCHO + RC4H7Y	6.4E+0003	2.600	12400.0	ROH 1519
C5H10OLY + R4CH3 => CH4 + HCHO + RC4H7Y	1.0E+0011	0.000	7300.0	ROH 1520

C5H10OLY + R8CH3OO =>CH3OOH+HCHO+RC4H7Y	1.0E+0012	0.000	14550.0	ROH 1521
C5H10OLY + R11C2H5 => C2H6 + HCHO + RC4H7Y	1.5E+0000	3.500	4140.0	ROH 1522
C6H12OLY + R1H = >H2 + HCHO + RC5H9Y	5.4E+0004	2.500	-1900.0	ROH 1523
C6H12OLY + R2OH => H2O + HCHO + RC5H9Y	3.0E+0006	2.000	-1520.0	ROH 1524
C6H12OLY + R3OOH => H2O2 + HCHO + RC5H9Y	6.4E+0003	2.600	12400.0	ROH 1525
C6H12OLY + R4CH3 => CH4 + HCHO + RC5H9Y	1.0E+0011	0.000	7300.0	ROH 1526
C6H12OLY + R8CH3OO =>CH3OOH+HCHO+RC5H9Y	1.0E+0012	0.000	14550.0	ROH 1527
C6H12OLY + R11C2H5 => C2H6 + HCHO + RC5H9Y	1.5E+0000	3.500	4140.0	ROH 1528

ADDITIONS SUR LES DIENES

C4H6Z2 + R2OH => RC3H5Y + HCHO	1.4E+0012	0.000	-1040.0	AD 1529
C6H10Y2 + R1H => H2 + C4H6Z2 + R10C2H3V	1.0E+0005	2.500	-1900.0	AD 1530
C6H10Y2 + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R10C2H3V	6.0E+0006	2.000	-1520.0	AD 1531
C6H10Y2 + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R10C2H3V	1.2E+0004	2.600	12400.0	AD 1532
C6H10Y2 + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R10C2H3V	2.0E+0011	0.000	7300.0	AD 1533
C6H10Y2 + R8CH3OO => CH3OOH + C4H6Z2 + R10C2H3V	2.0E+0011	0.000	7300.0	AD 1534
C6H10Y2 + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R10C2H3V	3.0E+0000	3.500	4140.0	AD 1535
C7H12Y2 + R1H => H2 + C4H6Z2 + RC3H5Y	1.0E+0005	2.500	-1900.0	AD 1536
C7H12Y2 + R2OH => H2O + C4H6Z2 + RC3H5Y	6.0E+0006	2.000	-1520.0	AD 1537
C7H12Y2 + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + RC3H5Y	1.2E+0004	2.600	12400.0	AD 1538
C7H12Y2 + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + RC3H5Y	2.0E+0011	0.000	7300.0	AD 1539
C7H12Y2 + R8CH3OO => CH3OOH + C4H6Z2 + RC3H5Y	2.0E+0011	0.000	7300.0	AD 1540
C7H12Y2 + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + RC3H5Y	3.0E+0000	3.500	4140.0	AD 1541
C8H14Y2 + R1H => H2 + C4H6Z2 + R10C2H3V + C2H4Z	1.0E+0005	2.500	-1900.0	AD 1542
C8H14Y2 + R2OH= > H2O + C4H6Z2 + R10C2H3V + C2H4Z	6.0E+0006	2.000	-1520.0	AD 1543
C8H14Y2 + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R10C2H3V + C2H4Z	1.2E+0004	2.600	12400.0	AD 1544
C8H14Y2 + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R10C2H3V + C2H4Z	2.0E+0011	0.000	7300.0	AD 1545
C8H14Y2 + R8CH3OO => CH3OOH+C4H6Z2+R10C2H3V+C2H4Z	2.0E+0011	0.000	7300.0	AD 1546
C8H14Y2 + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R10C2H3V + C2H4Z	3.0E+0000	3.500	4140.0	AD 1547
C9H16Y2 + R1H => H2 + C4H6Z2 + RC3H5Y + C2H4Z	1.0E+0005	2.500	-1900.0	AD 1548
C9H16Y2 + R2OH => H2O + C4H6Z2 + RC3H5Y + C2H4Z	6.0E+0006	2.000	-1520.0	AD 1549
C9H16Y2 + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + RC3H5Y + C2H4Z	1.2E+0004	2.600	12400.0	AD 1550
C9H16Y2 + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + RC3H5Y + C2H4Z	2.0E+0011	0.000	7300.0	AD 1551
C9H16Y2 + R8CH3OO => CH3OOH + C4H6Z2 + RC3H5Y+C2H4Z	2.0E+0011	0.000	7300.0	AD 1552
C9H16Y2 + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + RC3H5Y + C2H4Z	3.0E+0000	3.500	4140.0	AD 1553
C10H18Y2 + R1H => H2 + C4H6Z2 + R10C2H3V + 2C2H4Z	1.0E+0005	2.500	-1900.0	AD 1554
C10H18Y2 + R2OH => H2O + C4H6Z2 + R10C2H3V + 2C2H4Z	6.0E+0006	2.000	-1520.0	AD 1555

C10H18Y2 + R3OOH => H2O2 + C4H6Z2 + R10C2H3V + 2C2H4Z	1.2E+0004	2.600	12400.0	AD 1556
C10H18Y2 + R4CH3 => CH4 + C4H6Z2 + R10C2H3V + 2C2H4Z	2.0E+0011	0.000	7300.0	AD 1557
C10H18Y2+R8CH3OO=>CH3OOH+C4H6Z2+R10C2H3V+2C2H4Z	2.0E+0011	0.000	7300.0	AD 1558
C10H18Y2 + R11C2H5 => C2H6 + C4H6Z2 + R10C2H3V+2C2H4Z	3.0E+0000	3.500	4140.0	AD 1559

TERMINAISONS DES ALCENYLES

RC3H5Y + R1H => C3H6Y	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1560
RC3H5Y + R2OH => C3H6OLY	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1561
RC3H5Y + R3OOH => C3H6O2PY	5.0E+0012	0.000	0.0	TER 1562
RC3H5Y + R4CH3 => C4H8Y	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1563
RC3H5Y + R5CHO => C4H6OAY	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1564
RC3H5Y + R6CH2OH => C4H8OLY	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1565
RC3H5Y + R8CH3OO => HCHO +R7CH3O+R10C2H3V	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1566
RC3H5Y + R11C2H5 => C5H10Y	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1567
RC4H7Y + R1H => C4H8Y	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1568
RC4H7Y + R2OH => C4H8OLY	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1569
RC4H7Y + R3OOH => C4H8O2PY	5.0E+0012	0.000	0.0	TER 1570
RC4H7Y + R4CH3 => C5H10Y	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1571
RC4H7Y + R5CHO => C5H8OAY	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1572
RC4H7Y + R6CH2OH => C5H10OLY	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1573
RC4H7Y + R8CH3OO => HCHO + R7CH3O + RC3H5Y	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1574
RC4H7Y + R11C2H5 => C6H12Z	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1575
RC5H9Y + R1H => C5H10Y	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1576
RC5H9Y + R2OH => C5H10OLY	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1577
RC5H9Y + R3OOH => C5H10O2PY	5.0E+0012	0.000	0.0	TER 1578
RC5H9Y + R4CH3 => C6H12Z	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1579
RC5H9Y + R5CHO => C6H10OAY	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1580
RC5H9Y + R6CH2OH => C6H12OLY	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1581
RC5H9Y + R8CH3OO => HCHO + R7CH3O + RC4H7Y	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1582
RC5H9Y + R11C2H5 => C7H14Z	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1583
RC3H5Y + RC3H5Y => C6H10Y2	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1584
RC3H5Y + RC4H7Y => C7H12Y2	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1585
RC3H5Y + RC5H9Y => C8H14Y2	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1586
RC4H7Y + RC4H7Y => C8H14Y2	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1587
RC4H7Y + RC5H9Y => C9H16Y2	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1588
RC5H9Y + RC5H9Y => C10H18Y2	1.0E+0013	0.000	0.0	TER 1589

RUPTURE DE LA LIAISON O-O DES PEROXYDES

C8H18O2P => T11C8H17O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C8H18O2P => T12C8H17O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C8H18O2P => T13C8H17O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C8H18O2P => T14C8H17O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C3H8O2P => T1C3H7O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C3H8O2P => T2C3H7O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C4H10O2P => T3C4H9O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C4H10O2P => T4C4H9O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C6H14O2P => T5C6H13O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C6H14O2P => T6C6H13O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C6H14O2P => T7C6H13O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C5H12O2P => T8C5H11O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C5H12O2P => T9C5H11O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR
C5H12O2P => T10C5H11O + R2OH	1.58E15	0.0	3.99E04	1960KIR

REACTIONS DES PEROXYDES

C8H18O2P + R1H => C8H16OA + H2 + R2OH	3.2E13	0	7.7E3	
C8H18O2P + R1H => C8H16OK + H2 + R2OH	9.6E13	0	7.7E3	
C3H8O2P + R1H => C2H5CHO + H2 + R2OH	3.2E13	0	7.7E3	
C3H8O2P + R1H => C2H6CO + H2 + R2OH	3.2E13	0	7.7E3	
C4H10O2P + R1H => C4H8OA + H2 + R2OH	3.2E13	0	7.7E3	
C4H10O2P + R1H => C3H8CO + H2 + R2OH	3.2E13	0	7.7E3	
C6H14O2P + R1H => C6H12OA + H2 + R2OH	3.2E13	0	7.7E3	
C6H14O2P + R1H => C6H12OK + H2 + R2OH	6.4E13	0	7.7E3	....*2
C5H12O2P + R1H => C5H10OA + H2 + R2OH	3.2E13	0	7.7E3	
C5H12O2P + R1H => C5H10OK + H2 + R2OH	6.4E13	0	7.7E3	...*2
C8H18O2P + R4CH3 => C8H16OA + CH4 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	*3 ISOM
C8H18O2P + R4CH3 => C8H16OK + CH4 + R2OH	1.61E12	0	8.7E3	
C3H8O2P + R4CH3 => C2H5CHO + CH4 + R2OH	5.7E11	0	7.7E3	
C3H8O2P + R4CH3 => C2H6CO + CH4 + R2OH	5.7E11	0	7.7E3	

C4H10O2P + R4CH3 => C4H8OA + CH4 + R2OH	5.7E11	0	7.7E3	
C4H10O2P + R4CH3 => C3H8CO + CH4 + R2OH	5.7E11	0	7.7E3	
C6H14O2P + R4CH3 => C6H12OA + CH4 + R2OH	5.7E11	0	7.7E3	
C6H14O2P + R4CH3 => C6H12OK + CH4 + R2OH	1.14E12	0	7.7E3	*2
C5H12O2P + R4CH3 => C5H10OA + CH4 + R2OH	5.7E11	0	7.7E3	
C5H12O2P + R4CH3 => C5H10OK + CH4 + R2OH	1.147E12	0	7.7E3	*2
C8H18O2P + R11C2H5 => C8H16OA + C2H6 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R11C2H5 => C8H16OK + C2H6 + R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*2
C3H8O2P + R11C2H5 => C2H5CHO + C2H6 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R11C2H5 => C2H6CO + C2H6 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R11C2H5 => C4H8OA + C2H6 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R11C2H5 => C3H8CO + C2H6 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R11C2H5 => C6H12OA + C2H6 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R11C2H5 => C6H12OK + C2H6 + R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R11C2H5 => C5H10OA + C2H6 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R11C2H5 => C5H10OK + C2H6 + R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R19C3H7 => C8H16OA + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R19C3H7 => C8H16OK + C3H8 + R2OH	1.61E12	0	8.7E3	
C3H8O2P + R19C3H7 => C2H5CHO + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R19C3H7 => C2H6CO + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R19C3H7 => C4H8OA + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R19C3H7 => C3H8CO + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R19C3H7 => C6H12OA + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R19C3H7 => C6H12OK + C3H8 + R2OH	1.14E12	0	8.7E3	
C5H12O2P + R19C3H7 => C5H10OA + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R19C3H7 => C5H10OK + C3H8 + R2OH	1.14E12	0	8.7E3	
C8H18O2P + R187C3H7 => C8H16OA + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R187C3H7 => C8H16OK + C3H8 + R2OH	1.61E12	0	8.7E3	

C3H8O2P + R187C3H7 => C2H5CHO + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R187C3H7 => C2H6CO + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R187C3H7 => C4H8OA + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R187C3H7 => C3H8CO + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R187C3H7 => C6H12OA + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R187C3H7 => C6H12OK + C3H8 + R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R187C3H7 => C5H10OA + C3H8 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R187C3H7 => C5H10OK + C3H8 + R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R20C4H9 => C8H16OA + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R20C4H9 => C8H16OK + C4H10 + R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R20C4H9 => C2H5CHO + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R20C4H9 => C2H6CO + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R20C4H9 => C4H8OA + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R20C4H9 => C3H8CO + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R20C4H9 => C6H12OA + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R20C4H9 => C6H12OK + C4H10 + R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R20C4H9 => C5H10OA + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R20C4H9 => C5H10OK + C4H10 + R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R189C4H9 => C8H16OA + C4H10 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R189C4H9 => C8H16OK + C4H10 +R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R189C4H9 => C2H5CHO + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R189C4H9 => C2H6CO + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R189C4H9 => C4H8OA + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R189C4H9 => C3H8CO + C4H10 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R189C4H9 => C6H12OA + C4H10 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R189C4H9 => C6H12OK + C4H10 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R189C4H9 => C5H10OA + C4H10 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R189C4H9 => C5H10OK + C4H10 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2

C8H18O2P + R35C5H11 => C8H16OA + C5H12 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R35C5H11 => C8H16OK + C5H12 +R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R35C5H11 => C2H5CHO + C5H12 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R35C5H11 => C2H6CO + C5H12 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R35C5H11 => C4H8OA + C5H12 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R35C5H11 => C3H8CO + C5H12 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P+R35C5H11=>C6H12OA+C5H12+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P+R35C5H11=>C6H12OK+C5H12+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R35C5H11 => C5H10OA + C5H12 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R35C5H11 => C5H10OK + C5H12 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R56C5H11 => C8H16OA + C5H12 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R56C5H11 => C8H16OK + C5H12 +R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R56C5H11 => C2H5CHO + C5H12 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R56C5H11 => C2H6CO + C5H12 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R56C5H11 => C4H8OA + C5H12 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R56C5H11 => C3H8CO + C5H12 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R56C5H11 => C6H12OA + C5H12 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R56C5H11 => C6H12OK + C5H12 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R56C5H11 => C5H10OA + C5H12 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R56C5H11 => C5H10OK + C5H12 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R192C5H11 => C8H16OA +C5H12+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R192C5H11 => C8H16OK +C5H12+R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R192C5H11 => C2H5CHO + C5H12 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R192C5H11 => C2H6CO + C5H12 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R192C5H11 => C4H8OA + C5H12 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R192C5H11 => C3H8CO + C5H12 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R192C5H11 => C6H12OA +C5H12+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R192C5H11 => C6H12OK +C5H12+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2

C5H12O2P + R192C5H11 => C5H10OA +C5H12+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R192C5H11 => C5H10OK +C5H12+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R33C6H13 => C8H16OA + C6H14 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R33C6H13 => C8H16OK + C6H14 +R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R33C6H13 => C2H5CHO + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R33C6H13 => C2H6CO + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R33C6H13 => C4H8OA + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R33C6H13 => C3H8CO + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R33C6H13 => C6H12OA + C6H14 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R33C6H13 => C6H12OK + C6H14 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R33C6H13 => C5H10OA + C6H14 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R33C6H13 => C5H10OK + C6H14 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R48C6H13 => C8H16OA + C6H14 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R48C6H13 => C8H16OK + C6H14 +R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R48C6H13 => C2H5CHO + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R48C6H13 => C2H6CO + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R48C6H13 => C4H8OA + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R48C6H13 => C3H8CO + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R48C6H13 => C6H12OA + C6H14 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R48C6H13 => C6H12OK + C6H14 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R48C6H13 => C5H10OA + C6H14 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R48C6H13 => C5H10OK + C6H14 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R49C6H13 => C8H16OA + C6H14 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R49C6H13 => C8H16OK + C6H14 +R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R49C6H13 => C2H5CHO + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R49C6H13 => C2H6CO + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R49C6H13 => C4H8OA + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R49C6H13 => C3H8CO + C6H14 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	

C6H14O2P + R49C6H13 => C6H12OA + C6H14 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R49C6H13 => C6H12OK + C6H14 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R49C6H13 => C5H10OA + C6H14 +R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R49C6H13 => C5H10OK + C6H14 +R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R26C8H17 => C8H16OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R26C8H17 => C8H16OK+C8H18-1+R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R26C8H17 => C2H5CHO +C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R26C8H17 => C2H6CO + C8H18-1 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R26C8H17 => C4H8OA + C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R26C8H17 => C3H8CO + C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R26C8H17 => C6H12OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R26C8H17 => C6H12OK+C8H18-1+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R26C8H17 => C5H10OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R26C8H17 => C5H10OK+C8H18-1+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R27C8H17 => C8H16OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R27C8H17 => C8H16OK+C8H18-1+R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R27C8H17 => C2H5CHO +C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R27C8H17 => C2H6CO + C8H18-1 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R27C8H17 => C4H8OA + C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R27C8H17 => C3H8CO + C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R27C8H17 => C6H12OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R27C8H17 => C6H12OK+C8H18-1+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R27C8H17 => C5H10OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R27C8H17 => C5H10OK+C8H18-1+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C8H18O2P + R28C8H17 => C8H16OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R28C8H17 => C8H16OK+C8H18-1+R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R28C8H17 => C2H5CHO +C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R28C8H17 => C2H6CO + C8H18-1 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	

C4H10O2P + R28C8H17 => C4H8OA + C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R28C8H17 => C3H8CO + C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R28C8H17 => C6H12OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R28C8H17 => C6H12OK+C8H18-1+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R28C8H17 => C5H10OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R28C8H17 => C5H10OK+C8H18-1+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	
C8H18O2P + R29C8H17 => C8H16OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C8H18O2P + R29C8H17 => C8H16OK+C8H18-1+R2OH	1.61E12	0	8.7E3	*3
C3H8O2P + R29C8H17 => C2H5CHO +C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C3H8O2P + R29C8H17 => C2H6CO + C8H18-1 + R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R29C8H17 => C4H8OA + C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C4H10O2P + R29C8H17 => C3H8CO + C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R29C8H17 => C6H12OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C6H14O2P + R29C8H17 => C6H12OK+C8H18-1+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2
C5H12O2P + R29C8H17 => C5H10OA+C8H18-1+R2OH	5.7E11	0	8.7E3	
C5H12O2P + R29C8H17 => C5H10OK+C8H18-1+R2OH	1.14E12	0	8.7E3	*2

REACTIONS DES PEROXYDES AVEC C2H2T

C8H18O2P + R9C2HT => C8H16OA + C2H2T + R2OH	6.0E11	0	9.2E3	
C3H8O2P + R9C2HT => C2H5CHO + C2H2T + R2OH	6.0E11	0	9.2E3	
C4H10O2P + R9C2HT => C4H8OA + C2H2T + R2OH	6.0E11	0	9.2E3	
C6H14O2P + R9C2HT => C6H12OA + C2H2T + R2OH	6.0E11	0	9.2E3	
C5H12O2P + R9C2HT => C5H10OA + C2H2T + R2OH	6.0E11	0	9.2E3	

REACTIONS DES EPROXYDES AVEC C2H3V

C8H18O2P + R10C2H3V => C8H16OA + C2H4Z+R2OH	1.0E12	0	8.7E3	
C3H8O2P + R10C2H3V => C2H5CHO + C2H4Z +R2OH	1.0E12	0	8.7E3	
C4H10O2P +R10C2H3V => C4H8OA + C2H4Z + R2OH	1.0E12	0	8.7E3	
C6H14O2P + R10C2H3V => C6H12OA +C2H4Z+R2OH	1.0E12	0	8.7E3	
C5H12O2P + R10C2H3V => C5H10OA + C2H4Z+R2OH	1.0E12	0	8.7E3	

REACTIONS DES PEROXYDES AVEC OH

C8H18O2P + R2OH => C8H16OA + H2O + R2OH	5.9E12	0	0.9E3	
C3H8O2P + R2OH => C2H5CHO + H2O + R2OH	5.9E12	0	0.9E3	
C4H10O2P + R2OH => C4H8OA + H2O + R2OH	5.9E12	0	0.9E3	

C6H14O2P + R2OH => C6H12OA + H2O + R2OH	5.9E12	0	0.9E3
C5H12O2P + R2OH => C5H10OA + H2O + R2OH	5.9E12	0	0.9E3

REACTIONS DES PEROXYDES AVEC CHO

C8H18O2P + R5CHO => C8H16OA + HCHO + R2OH	1.8E12	0	16E3
C3H8O2P + R5CHO => C2H5CHO + HCHO + R2OH	1.8E12	0	16E3
C4H10O2P + R5CHO => C4H8OA + HCHO + R2OH	1.8E12	0	16E3
C6H14O2P + R5CHO => C6H12OA + HCHO + R2OH	1.8E12	0	16E3
C5H12O2P + R5CHO => C5H10OA + HCHO + R2OH	1.8E12	0	16E3

REACTIONS DES PEROXYDES AVEC CH3O

C8H18O2P + R7CH3O => C8H16OA + CH3OH + R2OH	6.3E11	0	5.7E3
C3H8O2P + R7CH3O => C2H5CHO + CH3OH + R2OH	6.3E11	0	5.7E3
C4H10O2P + R7CH3O => C4H8OA + CH3OH + R2OH	6.3E11	0	5.7E3
C6H14O2P + R7CH3O => C6H12OA + CH3OH + R2OH	6.3E11	0	5.7E3
C5H12O2P + R7CH3O => C5H10OA + CH3OH + R2OH	6.3E11	0	5.7E3

REACTIONS DES PEROXYDES AVEC CH2OH

C8H18O2P + R6CH2OH => C8H16OA + CH3OH+R2OH	4.3E11	4.3E11	13.7E3
C3H8O2P + R6CH2OH => C2H5CHO + CH3OH +R2OH	4.3E11	4.3E11	13.7E3
C4H10O2P + R6CH2OH => C4H8OA + CH3OH + R2OH	4.3E11	4.3E11	13.7E3
C6H14O2P + R6CH2OH => C6H12OA + CH3OH+R2OH	4.3E11	4.3E11	13.7E3
C5H12O2P + R6CH2OH => C5H10OA + CH3OH+R2OH	4.3E11	4.3E11	13.7E3

REACTIONS DES PEROXYDES AVEC CH3CO

C8H18O2P + R14CH3CO=>C8H16OA+CH3CHO+R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C3H8O2P + R14CH3CO =>C2H5CHO+CH3CHO+R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C4H10O2P + R14CH3CO => C4H8OA+CH3CHO+R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C6H14O2P + R14CH3CO=>C6H12OA+CH3CHO+R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C5H12O2P + R14CH3CO=>C5H10OA+CH3CHO+R2OH	2.0E12	0	18.7E3

REACTIONS DES PEROXYDES AVEC CH2CHO

C8H18O2P+R13CH2CHO=>C8H16OA+CH3CHO+R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C3H8O2P + R13CH2CHO=>C2H5CHO+CH3CHO+R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C4H10O2P + R13CH2CHO=>C4H8OA+CH3CHO+R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C6H14O2P+R13CH2CHO=>C6H12OA+CH3CHO+R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C5H12O2P+R13CH2CHO=>C5H10OA+CH3CHO+R2OH	2.0E12	0	18.7E3

REACTIONS DES PEROXYDES AVEC CH3CO

C8H18O2P + R3OOH => C8H16OA + H2O2 + R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C3H8O2P + R3OOH => C2H5CHO + H2O2 + R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C4H10O2P + R3OOH => C4H8OA + H2O2 + R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C6H14O2P + R3OOH => C6H12OA + H2O2 + R2OH	2.0E12	0	18.7E3
C5H12O2P + R3OOH => C5H10OA + H2O2 + R2OH	2.0E12	0	18.7E3

REACTIONS DES PEROXYDES AVEC RO2

C8H18O2P + R8CH3OO => C8H16OA + CH3OOH + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C3H8O2P + R8CH3OO => C2H5CHO + CH3OOH + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C4H10O2P + R8CH3OO => C4H8OA + CH3OOH + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C6H14O2P + R8CH3OO => C6H12OA + CH3OOH + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C5H12O2P + R8CH3OO => C5H10OA + CH3OOH + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C8H18O2P + R32C8H17O2U => C8H16OA +C8H18O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C8H18O2P + R30C3H7O2U => C8H16OA + C3H8O2P + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C8H18O2P + R31C4H9O2U => C8H16OA + C4H10O2P +R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C8H18O2P + R47C6H13O2U => C8H16OA +C6H14O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C8H18O2P + R55C5H11O2U => C8H16OA +C5H12O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C3H8O2P + R32C8H17O2U => C2H5CHO + C8H18O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C3H8O2P + R30C3H7O2U => C2H5CHO + C3H8O2P + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C3H8O2P + R31C4H9O2U => C2H5CHO + C4H10O2P + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C3H8O2P + R47C6H13O2U => C2H5CHO + C6H14O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C3H8O2P + R55C5H11O2U => C2H5CHO + C5H12O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C4H10O2P + R32C8H17O2U => C4H8OA + C8H18O2P +R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C4H10O2P + R30C3H7O2U => C4H8OA + C3H8O2P + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C4H10O2P + R31C4H9O2U => C4H8OA + C4H10O2P + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C4H10O2P + R47C6H13O2U => C4H8OA + C6H14O2P +R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C4H10O2P + R55C5H11O2U => C4H8OA + C5H12O2P +R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C6H14O2P + R32C8H17O2U => C6H12OA +C8H18O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C6H14O2P + R30C3H7O2U => C6H12OA + C3H8O2P + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C6H14O2P + R31C4H9O2U => C6H12OA + C4H10O2P +R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C6H14O2P + R47C6H13O2U => C6H12OA +C6H14O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C6H14O2P + R55C5H11O2U => C6H12OA +C5H12O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C5H12O2P + R32C8H17O2U => C5H10OA +C8H18O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C5H12O2P + R30C3H7O2U => C5H10OA + C3H8O2P + R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C5H12O2P + R31C4H9O2U => C5H10OA + C4H10O2P +R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C5H12O2P + R47C6H13O2U => C5H10OA +C6H14O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3
C5H12O2P + R55C5H11O2U=>C5H10OA+C5H12O2P+R2OH	1.1E12	0	16.7E3

REACTIONS DES PEROXYDES AVEC CH3COOO

C8H18O2P+R18CH3COOO=>C8H16OA+CH3COOOH+R2OH	5E11	0	0.9E3	
C3H8O2P +R18CH3COOO=>C2H5CHO+CH3COOOH+R2OH	5E11	0	0.9E3	
C4H10O2P + R18CH3COOO=>C4H8OA+CH3COOOH+R2OH	5E11	0	0.9E3	
C6H14O2P+R18CH3COOO=>C6H12OA+CH3COOOH+R2OH	5E11	0	0.9E3	
C5H12O2P+R18CH3COOO=>C5H10OA+CH3COOOH+R2OH	5E11	0	0.9E3	

SELF-REACTIONS DES RADICAUX RO2

2R30C3H7O2U => 2T1C3H7O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R152C3H7O2U => 2T2C3H7O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R31C4H9O2U => 2T3C4H9O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R154C4H9O2U => 2T4C4H9O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R47C6H13O2U => 2T5C6H13O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R88C6H13O2U => 2T6C6H13O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R89C6H13O2U => 2T7C6H13O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R55C5H11O2U => 2T8C5H11O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R104C5H11O2U => 2T9C5H11O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R167C5H11O2U => 2T10C5H11O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R32C8H17O2U => 2T11C8H17O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R34C8H17O2U => 2T12C8H17O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R36C8H17O2U => 2T13C8H17O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK
2R37C8H17O2U => 2T14C8H17O + O2	0.2E11	0	0	1989ATK

REACTIONS DES RADICAUX RO AVEC O2

T11C8H17O + O2 => C8H16OA + R3OOH	3.6E9	0	1093	2001 ATk
T12C8H17O + O2 => C8H16OK + R3OOH	3.6E9	0	1093	2001 ATk
T13C8H17O + O2 => C8H16OK + R3OOH	3.6E9	0	1093	2001 ATk
T14C8H17O + O2 => C8H16OK + R3OOH	3.6E9	0	1093	2001 ATk
T1C3H7O + O2 => C2H5CHO + R3OOH	3.6E10	0	1093	2001 ATk
T2C3H7O + O2 => C2H6CO + R3OOH	8.6E10	0	1093	2001 ATk
T3C4H9O + O2 => C4H8OA + R3OOH	8.6E10	0	1093	2001 ATk
T4C4H9O + O2 => C3H8CO + R3OOH	8.6E10	0	1093	2001 ATk
T5C6H13O + O2 => C6H12OA + R3OOH	4.6E10	0	1093	2001 ATk
T6C6H13O + O2 => C6H12OK + R3OOH	4.6E10	0	1093	2001 ATk
T7C6H13O + O2 => C6H12OK + R3OOH	4.6E10	0	1093	2001 ATk

T8C5H11O + O2 => C5H10OA + R3OOH	6.6E10	0	1093	2001 ATk
T9C5H11O + O2 => C5H10OK + R3OOH	6.6E10	0	1093	2001 ATk
T10C5H11O + O2 => C5H10OK + R3OOH	6.6E10	0	1093	2001 ATk

REACTIONS DES RADICAUX RO AVEC C8H18-1

T11C8H17O + C8H18-1 => C8H17OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T12C8H17O + C8H18-1 => C8H17OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T13C8H17O + C8H18-1 => C8H17OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T14C8H17O + C8H18-1 => C8H17OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T1C3H7O + C8H18-1 => C3H7OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T2C3H7O + C8H18-1 => C3H7OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T3C4H9O + C8H18-1 => C4H10OL + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T4C4H9O + C8H18-1 => C4H10OL + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T5C6H13O + C8H18-1 => C6H13OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T6C6H13O + C8H18-1 => C6H13OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T7C6H13O + C8H18-1 => C6H13OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T8C5H11O + C8H18-1 => C5H11OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T9C5H11O + C8H18-1 => C5H11OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
T10C5H11O + C8H18-1 => C5H11OH + R26C8H17	4.34E11	0	6458	1988TSA
C8H17OH + R26C8H17 => T15C8H16OH + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
C8H17OH + R26C8H17 => T16C8H16OH + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
C3H7OH + R26C8H17 => T17C3H6OH + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
C3H7OH + R26C8H17 => T18C3H6OH + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
C4H10OL+R26C8H17=>T19C4H8OH+C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
C4H10OL+R26C8H17=>T20C4H8OH+C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
C5H11OH + R26C8H17 => T21C5H10OH + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
C5H11OH + R26C8H17 => T22C5H10OH + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
C6H13OH + R26C8H17 => T23C6H12OH + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
C6H13OH + R26C8H17 => T24C6H12OH + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
T15C8H16OH+R26C8H17=>C8H16OA+C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
T16C8H16OH+R26C8H17=>C8H16OK+C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA

T17C3H6OH + R26C8H17 => C2H5CHO + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
T18C3H6OH + R26C8H17 => C2H6CO + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
T19C4H8OH + R26C8H17 => C4H8OA + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
T20C4H8OH + R26C8H17 => C3H8CO + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
T21C5H10OH + R26C8H17 => C5H10OA + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
T22C5H10OH + R26C8H17 => C5H10OK + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
T23C6H12OH + R26C8H17 => C6H12OA + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA
T24C6H12OH + R26C8H17 => C6H12OK + C8H18-1	3.98E11	0	9698	1968GRA

METATHESES DES RADICAUX RO

T11C8H17O + R1H = C8H16OA + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T12C8H17O + R1H = C8H16OK + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T13C8H17O + R1H = C8H16OK + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T14C8H17O + R1H = C8H16OK + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T1C3H7O + R1H = C2H5CHO + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T2C3H7O + R1H = C2H6CO + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T3C4H9O + R1H = C4H8OA + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T4C4H9O + R1H = C3H8CO + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T5C6H13O + R1H = C6H12OA + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T6C6H13O + R1H = C6H12OK + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T7C6H13O + R1H = C6H12OK + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T8C5H11O + R1H = C5H10OA + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T9C5H11O + R1H = C5H10OK + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T10C5H11O + R1H = C5H10OK + H2	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T11C8H17O + B6CH2 = C8H16OA + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T12C8H17O + B6CH2 = C8H16OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T13C8H17O + B6CH2 = C8H16OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T14C8H17O + B6CH2 = C8H16OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T1C3H7O + B6CH2 = C2H5CHO + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T2C3H7O + B6CH2 = C2H6CO + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T3C4H9O + B6CH2 = C4H8OA + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T4C4H9O + B6CH2 = C3H8CO + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86

T5C6H13O + B6CH2 = C6H12OA + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T6C6H13O + B6CH2 = C6H12OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T7C6H13O + B6CH2 = C6H12OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T8C5H11O + B6CH2 = C5H10OA + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T9C5H11O + B6CH2 = C5H10OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T10C5H11O + B6CH2 = C5H10OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T11C8H17O + B5CH2 = C8H16OA + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T12C8H17O + B5CH2 = C8H16OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T13C8H17O + B5CH2 = C8H16OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T14C8H17O + B5CH2 = C8H16OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T1C3H7O + B5CH2 = C2H5CHO + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T2C3H7O + B5CH2 = C2H6CO + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T3C4H9O + B5CH2 = C4H8OA + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T4C4H9O + B5CH2 = C3H8CO + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T5C6H13O + B5CH2 = C6H12OA + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T6C6H13O + B5CH2 = C6H12OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T7C6H13O + B5CH2 = C6H12OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T8C5H11O + B5CH2 = C5H10OA + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T9C5H11O + B5CH2 = C5H10OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T10C5H11O + B5CH2 = C5H10OK + R4CH3	1.8E13	0.	0.	TSANG86
T11C8H17O + R4CH3 = C8H16OA + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T12C8H17O + R4CH3 = C8H16OK + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T13C8H17O + R4CH3 = C8H16OK + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T14C8H17O + R4CH3 = C8H16OK + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T1C3H7O + R4CH3 = C2H5CHO + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T2C3H7O + R4CH3 = C2H6CO + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T3C4H9O + R4CH3 = C4H8OA + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T4C4H9O + R4CH3 = C3H8CO + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T5C6H13O + R4CH3 = C6H12OA + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T6C6H13O + R4CH3 = C6H12OK + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T7C6H13O + R4CH3 = C6H12OK + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86

T8C5H11O + R4CH3 = C5H10OA + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T9C5H11O + R4CH3 = C5H10OK + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T10C5H11O + R4CH3 = C5H10OK + CH4	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T11C8H17O + R9C2HT = C8H16OA + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T12C8H17O + R9C2HT = C8H16OK + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T13C8H17O + R9C2HT = C8H16OK + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T14C8H17O + R9C2HT = C8H16OK + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T1C3H7O + R9C2HT = C2H5CHO + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T2C3H7O + R9C2HT = C2H6CO + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T3C4H9O + R9C2HT = C4H8OA + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T4C4H9O + R9C2HT = C3H8CO + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T5C6H13O + R9C2HT = C6H12OA + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T6C6H13O + R9C2HT = C6H12OK + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T7C6H13O + R9C2HT = C6H12OK + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T8C5H11O + R9C2HT = C5H10OA + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T9C5H11O + R9C2HT = C5H10OK + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T10C5H11O + R9C2HT = C5H10OK + C2H2T	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T11C8H17O + R10C2H3V = C8H16OA + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T12C8H17O + R10C2H3V = C8H16OK + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T13C8H17O + R10C2H3V = C8H16OK + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T14C8H17O + R10C2H3V = C8H16OK + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T1C3H7O + R10C2H3V = C2H5CHO + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T2C3H7O + R10C2H3V = C2H6CO + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T3C4H9O + R10C2H3V = C4H8OA + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T4C4H9O + R10C2H3V = C3H8CO + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T5C6H13O + R10C2H3V = C6H12OA + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T6C6H13O + R10C2H3V = C6H12OK + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T7C6H13O + R10C2H3V = C6H12OK + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T8C5H11O + R10C2H3V = C5H10OA + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T9C5H11O + R10C2H3V = C5H10OK + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T10C5H11O + R10C2H3V = C5H10OK + C2H4Z	2.4E13	0.	0.	TSANG86

T11C8H17O + C2H4Z = C8H16OA + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T12C8H17O + C2H4Z = C8H16OK + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T13C8H17O + C2H4Z = C8H16OK + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T14C8H17O + C2H4Z = C8H16OK + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T1C3H7O + C2H4Z = C2H5CHO + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T2C3H7O + C2H4Z = C2H6CO + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T3C4H9O + C2H4Z = C4H8OA + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T4C4H9O + C2H4Z = C3H8CO + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T5C6H13O + C2H4Z = C6H12OA + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T6C6H13O + C2H4Z = C6H12OK + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T7C6H13O + C2H4Z = C6H12OK + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T8C5H11O + C2H4Z = C5H10OA + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T10C5H11O + C2H4Z = C5H10OK + R11C2H5	1.2E11	0.	6.7E3	TSANG86
T11C8H17O + R11C2H5 = C8H16OA + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T12C8H17O + R11C2H5 = C8H16OK + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T13C8H17O + R11C2H5 = C8H16OK + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T14C8H17O + R11C2H5 = C8H16OK + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T1C3H7O + R11C2H5 = C2H5CHO + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T2C3H7O + R11C2H5 = C2H6CO + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T3C4H9O + R11C2H5 = C4H8OA + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T4C4H9O + R11C2H5 = C3H8CO + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T5C6H13O + R11C2H5 = C6H12OA + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T6C6H13O + R11C2H5 = C6H12OK + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T7C6H13O + R11C2H5 = C6H12OK + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T8C5H11O + R11C2H5 = C5H10OA + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T10C5H11O + R11C2H5 = C5H10OK + C2H6	2.4E13	0.	0.	TSANG86
T11C8H17O + B1O = C8H16OA + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T12C8H17O + B1O = C8H16OK + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T13C8H17O + B1O = C8H16OK + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T14C8H17O + B1O = C8H16OK + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T1C3H7O + B1O = C2H5CHO + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T2C3H7O + B1O = C2H6CO + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94

T3C4H9O + B1O = C4H8OA + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T4C4H9O + B1O = C3H8CO + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T5C6H13O + B1O = C6H12OA + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T6C6H13O + B1O = C6H12OK + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T7C6H13O + B1O = C6H12OK + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T8C5H11O + B1O = C5H10OA + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T10C5H11O + B1O = C5H10OK + R2OH	1.8E12	0.	0.	BAULCH94
T11C8H17O + R2OH = C8H16OA + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T12C8H17O + R2OH = C8H16OK + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T13C8H17O + R2OH = C8H16OK + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T14C8H17O + R2OH = C8H16OK + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T1C3H7O + R2OH = C2H5CHO + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T2C3H7O + R2OH = C2H6CO + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T3C4H9O + R2OH = C4H8OA + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T4C4H9O + R2OH = C3H8CO + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T5C6H13O + R2OH = C6H12OA + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T6C6H13O + R2OH = C6H12OK + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T7C6H13O + R2OH = C6H12OK + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T8C5H11O + R2OH = C5H10OA + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T10C5H11O + R2OH = C5H10OK + H2O	1.8E13	0.	0.	BAULCH94
T11C8H17O + B2CO = R26C8H17 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T12C8H17O + B2CO = R27C8H17 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T13C8H17O + B2CO = R28C8H17 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T14C8H17O + B2CO = R29C8H17 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T1C3H7O + B2CO = R19C3H7 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T2C3H7O + B2CO = R187C3H7 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T3C4H9O + B2CO = R20C4H9 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T4C4H9O + B2CO = R189C4H9 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T5C6H13O + B2CO = R33C6H13 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T6C6H13O + B2CO = R48C6H13 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T7C6H13O + B2CO = R49C6H13 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86

T8C5H11O + B2CO = R35C5H11 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T10C5H11O + B2CO = R56C5H11 + CO2	1.6E13	0.	11.7E3	TSANG86
T11C8H17O + R5CHO = C8H17OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T12C8H17O + R5CHO = C8H17OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T13C8H17O + R5CHO = C8H17OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T14C8H17O + R5CHO = C8H17OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T1C3H7O + R5CHO = C3H7OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T2C3H7O + R5CHO = C3H7OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T3C4H9O + R5CHO = C4H10OL + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T4C4H9O + R5CHO = C4H10OL + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T5C6H13O + R5CHO = C6H13OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T6C6H13O + R5CHO = C6H13OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T7C6H13O + R5CHO = C6H13OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T8C5H11O + R5CHO = C5H11OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86
T10C5H11O + R5CHO = C5H11OH + B2CO	9.1E13	0.	0.	TSANG86

REACTIONS DES RADICAUX RO2 AVEC CO

R30C3H7O2U + B2CO => T1C3H7O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94*10
R152C3H7O2U + B2CO => T2C3H7O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R31C4H9O2U + B2CO => T3C4H9O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R154C4H9O2U + B2CO => T4C4H9O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R47C6H13O2U + B2CO => T5C6H13O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R88C6H13O2U + B2CO => T6C6H13O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R89C6H13O2U + B2CO => T7C6H13O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R55C5H11O2U + B2CO => T8C5H11O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R104C5H11O2U + B2CO => T9C5H11O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R167C5H11O2U + B2CO => T10C5H11O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R32C8H17O2U + B2CO => T11C8H17O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R34C8H17O2U + B2CO => T12C8H17O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R36C8H17O2U + B2CO => T13C8H17O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94
R37C8H17O2U + B2CO => T14C8H17O + CO2	1E16	0	20E3	RANZI94*10

SELF-REACTIONS DES PEROXYDES

2C8H18O2P => T11C8H17O + R32C8H17O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C8H18O2P => T12C8H17O + R34C8H17O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C8H18O2P => T13C8H17O + R36C8H17O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C8H18O2P => T14C8H17O + R37C8H17O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C3H8O2P => T1C3H7O + R30C3H7O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C3H8O2P => T2C3H7O + R152C3H7O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C4H10O2P => T3C4H9O + R31C4H9O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C4H10O2P => T4C4H9O + R154C4H9O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C6H14O2P => T5C6H13O + R47C6H13O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C6H14O2P => T6C6H13O + R88C6H13O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C6H14O2P => T7C6H13O + R89C6H13O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C5H12O2P => T8C5H11O + R55C5H11O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C5H12O2P => T9C5H11O + R104C5H11O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK
2C5H12O2P => T10C5H11O + R167C5H11O2U + H2O	5E9	0	11000	1989ATK

SELF-REACTIONS DES RO

2T11C8H17O => C8H16OA + C8H17OH	2.4E14	0	00	1986TSA
2T12C8H17O => C8H16OK + C8H17OH	2.4E14	0	00	1986TSA
2T13C8H17O => C8H16OK + C8H17OH	2.4E14	0	00	1986TSA
2T14C8H17O => C8H16OK + C8H17OH	2.4E14	0	00	1986TSA

FORMATIONS DES RADICAUX ACETO

T11C8H17O + C8H16OA => C8H17OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800	
T12C8H17O + C8H16OA => C8H17OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800	
T13C8H17O + C8H16OA => C8H17OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800	
T14C8H17O + C8H16OA => C8H17OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800	
T1C3H7O + C8H16OA => C3H7OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800	
T2C3H7O + C8H16OA => C3H7OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800	
T3C4H9O + C8H16OA => C4H10OL + RC8H15O	2.4E13	0	1800	
T4C4H9O + C8H16OA => C4H10OL + RC8H15O	2.4E13	0	1800	
T5C6H13O + C8H16OA => C6H13OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800	
T6C6H13O + C8H16OA => C6H13OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800	
T7C6H13O + C8H16OA => C6H13OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800	

T8C5H11O + C8H16OA => C5H11OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800
T9C5H11O + C8H16OA => C5H11OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800
T10C5H11O + C8H16OA => C5H11OH + RC8H15O	2.4E13	0	1800
T11C8H17O + C2H5CHO => C8H17OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T12C8H17O + C2H5CHO => C8H17OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T13C8H17O + C2H5CHO => C8H17OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T14C8H17O + C2H5CHO => C8H17OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T1C3H7O + C2H5CHO => C3H7OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T2C3H7O + C2H5CHO => C3H7OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T3C4H9O + C2H5CHO => C4H10OL + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T4C4H9O + C2H5CHO => C4H10OL + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T5C6H13O + C2H5CHO => C6H13OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T6C6H13O + C2H5CHO => C6H13OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T7C6H13O + C2H5CHO => C6H13OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T8C5H11O + C2H5CHO => C5H11OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T9C5H11O + C2H5CHO => C5H11OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T10C5H11O + C2H5CHO => C5H11OH + RC3H5O	2.4E13	0	1800
T11C8H17O + C4H8OA => C8H17OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T12C8H17O + C4H8OA => C8H17OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T13C8H17O + C4H8OA => C8H17OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T14C8H17O + C4H8OA => C8H17OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T1C3H7O + C4H8OA => C3H7OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T2C3H7O + C4H8OA => C3H7OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T3C4H9O + C4H8OA => C4H10OL + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T4C4H9O + C4H8OA => C4H10OL + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T5C6H13O + C4H8OA => C6H13OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T6C6H13O + C4H8OA => C6H13OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T7C6H13O + C4H8OA => C6H13OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T8C5H11O + C4H8OA => C5H11OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T9C5H11O + C4H8OA => C5H11OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800
T10C5H11O + C4H8OA => C5H11OH + RC4H7O	2.4E13	0	1800

T11C8H17O + C5H10OA => C8H17OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T12C8H17O + C5H10OA => C8H17OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T13C8H17O + C5H10OA => C8H17OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T14C8H17O + C5H10OA => C8H17OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T1C3H7O + C5H10OA => C3H7OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T2C3H7O + C5H10OA => C3H7OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T3C4H9O + C5H10OA => C4H10OL + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T4C4H9O + C5H10OA => C4H10OL + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T5C6H13O + C5H10OA => C6H13OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T6C6H13O + C5H10OA => C6H13OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T7C6H13O + C5H10OA => C6H13OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T8C5H11O + C5H10OA => C5H11OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T9C5H11O + C5H10OA => C5H11OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T10C5H11O + C5H10OA => C5H11OH + RC5H9O	2.4E13	0	1800
T11C8H17O + C6H12OA => C8H17OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T12C8H17O + C6H12OA => C8H17OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T13C8H17O + C6H12OA => C8H17OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T14C8H17O + C6H12OA => C8H17OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T1C3H7O + C6H12OA => C3H7OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T2C3H7O + C6H12OA => C3H7OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T3C4H9O + C6H12OA => C4H10OL + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T4C4H9O + C6H12OA => C4H10OL + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T5C6H13O + C6H12OA => C6H13OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T6C6H13O + C6H12OA => C6H13OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T7C6H13O + C6H12OA => C6H13OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T8C5H11O + C6H12OA => C5H11OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T9C5H11O + C6H12OA => C5H11OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T10C5H11O + C6H12OA => C5H11OH + RC6H11O	2.4E13	0	1800
T11C8H17O + C7H14OA => C8H17OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800
T12C8H17O + C7H14OA => C8H17OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800
T13C8H17O + C7H14OA => C8H17OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800
T14C8H17O + C7H14OA => C8H17OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800

T1C3H7O + C7H14OA => C3H7OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800	
T2C3H7O + C7H14OA => C3H7OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800	
T3C4H9O + C7H14OA => C4H10OL + RC7H13O	2.4E13	0	1800	
T4C4H9O + C7H14OA => C4H10OL + RC7H13O	2.4E13	0	1800	
T5C6H13O + C7H14OA => C6H13OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800	
T6C6H13O + C7H14OA => C6H13OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800	
T7C6H13O + C7H14OA => C6H13OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800	
T8C5H11O + C7H14OA => C5H11OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800	
T9C5H11O + C7H14OA => C5H11OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800	
T10C5H11O + C7H14OA => C5H11OH + RC7H13O	2.4E13	0	1800	

SELF-REACTIONS DES RADICAUX PERACIDES

2RC8H15O3 => 2R198C7H15 + O2 + 2CO2	1.7E12	0	-1.0E3	
2RC3H5O3 => 2R11C2H5 + O2 + 2CO2	1.7E12	0	-1.0E3	
2RC4H7O3 => 2R19C3H7 + O2 + 2CO2	1.7E12	0	-1.0E3	
2RC5H9O3 => 2R20C4H9 + O2 + 2CO2	1.7E12	0	-1.0E3	
2RC6H11O3 => 2R35C5H11 + O2 + 2CO2	1.7E12	0	-1.0E3	
2RC7H13O3 => 2R33C6H13 + O2 + 2CO2	1.7E12	0	-1.0E3	

REACTIONS DES RADICAUX PERACIDES

RC2H3O3 + C2H4OE#3 = C2H3OOOH + R13CH2CHO	1E12	0.0	9.3E3	
RC8H15O3 + C2H4OE#3 = C8H15OOOH+R13CH2CHO	1E12	0.0	9.3E3	
RC3H5O3 + C2H4OE#3 = C3H5OOOH + R13CH2CHO	1E12	0.0	9.3E3	RANZI94
RC4H7O3 + C2H4OE#3 = C4H7OOOH + R13CH2CHO	1E12	0.0	9.3E3	RANZI94
RC5H9O3 + C2H4OE#3 = C5H9OOOH + R13CH2CHO	1E12	0.0	9.3E3	RANZI94
RC6H11O3 + C2H4OE#3 = C6H11OOOH+R13CH2CHO	1E12	0.0	9.3E3	RANZI94
RC7H13O3 + C2H4OE#3 = C7H13OOOH+R13CH2CHO	1E12	0.0	9.3E3	RANZI94

REACTIONS DES RADICAUX PERACIDES AVEC HO2

RC2H3O3 + R3OOH => C2H3OOOH + O2	1.8E11	0.0	-2067	1992 ATK
RC8H15O3 + R3OOH => C8H15OOOH + O2	1.8E11	0.0	-2067	1992 ATK
RC3H5O3 + R3OOH => C3H5OOOH + O2	1.8E11	0.0	-2067	1992 ATK
RC4H7O3 + R3OOH => C4H7OOOH + O2	1.8E11	0.0	-2067	1992 ATK
RC5H9O3 + R3OOH => C5H9OOOH + O2	1.8E11	0.0	-2067	1992 ATK
RC6H11O3 + R3OOH => C6H11OOOH + O2	1.8E11	0.0	-2067	1992 ATK
RC7H13O3 + R3OOH => C7H13OOOH + O2	1.8E11	0.0	-2067	1992 ATK

REACTIONS DES RADICAUX PERACIDES AVEC HO2

RC2H3O3 + R3OOH => C2H3OOH + O3	7.83E10	0.0	-2067	1992 ATK
RC8H15O3 + R3OOH => C8H15OOH + O3	7.83E10	0.0	-2067	1992 ATK
RC3H5O3 + R3OOH => C3H5OOH + O3	7.83E10	0.0	-2067	1992 ATK
RC4H7O3 + R3OOH => C4H7OOH + O3	7.83E10	0.0	-2067	1992 ATK
RC5H9O3 + R3OOH => C5H9OOH + O3	7.83E10	0.0	-2067	1992 ATK
RC6H11O3 + R3OOH => C6H11OOH + O3	7.83E10	0.0	-2067	1992 ATK
RC7H13O3 + R3OOH => C7H13OOH + O3	7.83E10	0.0	-2067	1992 ATK

REACTIONS DES RADICAUX PERACIDES AVEC RO2

RC2H3O3 + R30C3H7O2U => RC2H3O2 + T1C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R30C3H7O2U => RC8H15O2 + T1C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R30C3H7O2U => RC3H5O2 + T1C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R30C3H7O2U => RC4H7O2 + T1C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R30C3H7O2U => RC5H9O2 + T1C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R30C3H7O2U => RC6H11O2 + T1C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R30C3H7O2U => RC7H13O2 + T1C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R152C3H7O2U => RC2H3O2 + T2C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R152C3H7O2U => RC8H15O2 + T2C3H7O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R152C3H7O2U => RC3H5O2 + T2C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R152C3H7O2U => RC4H7O2 + T2C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R152C3H7O2U => RC5H9O2 + T2C3H7O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R152C3H7O2U => RC6H11O2 + T2C3H7O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R152C3H7O2U => RC7H13O2 + T2C3H7O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R31C4H9O2U => RC2H3O2 + T3C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R31C4H9O2U => RC8H15O2 + T3C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R31C4H9O2U => RC3H5O2 + T3C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R31C4H9O2U => RC4H7O2 + T3C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R31C4H9O2U => RC5H9O2 + T3C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R31C4H9O2U => RC6H11O2 + T3C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R31C4H9O2U => RC7H13O2 + T3C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R154C4H9O2U => RC2H3O2 + T4C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R154C4H9O2U => RC8H15O2 + T4C4H9O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R154C4H9O2U => RC3H5O2 + T4C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R154C4H9O2U => RC4H7O2 + T4C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R154C4H9O2U => RC5H9O2 + T4C4H9O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R154C4H9O2U => RC6H11O2 + T4C4H9O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R154C4H9O2U => RC7H13O2 + T4C4H9O+O2	3.01E11	0.0	2125

RC2H3O3 + R47C6H13O2U => RC2H3O2 + T5C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R47C6H13O2U => RC8H15O2+T5C6H13O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R47C6H13O2U => RC3H5O2 + T5C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R47C6H13O2U => RC4H7O2 + T5C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R47C6H13O2U => RC5H9O2 + T5C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R47C6H13O2U => RC6H11O2+T5C6H13O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R47C6H13O2U => RC7H13O2+T5C6H13O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R88C6H13O2U => RC2H3O2 + T6C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R88C6H13O2U => RC8H15O2+T6C6H13O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R88C6H13O2U => RC3H5O2 + T6C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R88C6H13O2U => RC4H7O2 + T6C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R88C6H13O2U => RC5H9O2 + T6C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R88C6H13O2U => RC6H11O2+T6C6H13O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R88C6H13O2U => RC7H13O2+T6C6H13O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R89C6H13O2U => RC2H3O2 + T7C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R89C6H13O2U => RC8H15O2+T7C6H13O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R89C6H13O2U => RC3H5O2 + T7C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R89C6H13O2U => RC4H7O2 + T7C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R89C6H13O2U => RC5H9O2 + T7C6H13O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R89C6H13O2U => RC6H11O2+T7C6H13O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R89C6H13O2U => RC7H13O2+T7C6H13O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R55C5H11O2U => RC2H3O2 + T8C5H11O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R55C5H11O2U => RC8H15O2+T8C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R55C5H11O2U => RC3H5O2 + T8C5H11O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R55C5H11O2U => RC4H7O2 + T8C5H11O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R55C5H11O2U => RC5H9O2 + T8C5H11O + O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R55C5H11O2U => RC6H11O2+T8C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R55C5H11O2U => RC7H13O2+T8C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R104C5H11O2U => RC2H3O2 + T9C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R104C5H11O2U=>RC8H15O2+T9C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R104C5H11O2U => RC3H5O2 + T9C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R104C5H11O2U => RC4H7O2 + T9C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R104C5H11O2U => RC5H9O2 + T9C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R104C5H11O2U=>RC6H11O2+T9C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R104C5H11O2U=>RC7H13O2+T9C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 +R167C5H11O2U=> RC2H3O2 + T10C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3+R167C5H11O2U=>RC8H15O2+T10C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R167C5H11O2U => RC3H5O2+T10C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125

RC4H7O3 + R167C5H11O2U => RC4H7O2+T10C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R167C5H11O2U => RC5H9O2+T10C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3+R167C5H11O2U=>RC6H11O2+T10C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3+R167C5H11O2U=>RC7H13O2+T10C5H11O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R32C8H17O2U => RC2H3O2 + T11C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R32C8H17O2U=>RC8H15O2+T11C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R32C8H17O2U => RC3H5O2 + T11C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R32C8H17O2U => RC4H7O2 + T11C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R32C8H17O2U => RC5H9O2 + T11C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R32C8H17O2U=>RC6H11O2+T11C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R32C8H17O2U=>RC7H13O2+T11C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R34C8H17O2U => RC2H3O2 + T12C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R34C8H17O2U=>RC8H15O2+T12C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R34C8H17O2U => RC3H5O2 + T12C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R34C8H17O2U => RC4H7O2 + T12C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R34C8H17O2U => RC5H9O2 + T12C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R34C8H17O2U=>RC6H11O2+T12C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R34C8H17O2U=>RC7H13O2+T12C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R36C8H17O2U => RC2H3O2 + T13C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R36C8H17O2U=>RC8H15O2+T13C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R36C8H17O2U => RC3H5O2 + T13C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R36C8H17O2U => RC4H7O2 + T13C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R36C8H17O2U => RC5H9O2 + T13C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R36C8H17O2U=>RC6H11O2+T13C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R36C8H17O2U=>RC7H13O2+T13C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC2H3O3 + R37C8H17O2U => RC2H3O2 + T14C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC8H15O3 + R37C8H17O2U=>RC8H15O2+T14C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC3H5O3 + R37C8H17O2U => RC3H5O2 + T14C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC4H7O3 + R37C8H17O2U => RC4H7O2 + T14C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC5H9O3 + R37C8H17O2U => RC5H9O2 + T14C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC6H11O3 + R37C8H17O2U=>RC6H11O2+T14C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125
RC7H13O3 + R37C8H17O2U=>RC7H13O2+T14C8H17O+O2	3.01E11	0.0	2125

REACTIONS DES RADICAUX PERACIDES AVEC RO2

RC2H3O3 + R30C3H7O2U => C2H3OOH + C2H5CHO +O2	2.47E09	0.0	-4173
RC8H15O3 + R30C3H7O2U =>C8H15OOH+C2H5CHO+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC3H5O3 + R30C3H7O2U => C3H5OOH + C2H5CHO +O2	2.47E09	0.0	-4173
RC4H7O3 + R30C3H7O2U => C4H7OOH + C2H5CHO +O2	2.47E09	0.0	-4173
RC5H9O3 + R30C3H7O2U => C5H9OOH + C2H5CHO +O2	2.47E09	0.0	-4173

c

RC6H11O3 + R30C3H7O2U =>C6H11OOH+C2H5CHO+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC7H13O3 + R30C3H7O2U =>C7H13OOH+C2H5CHO+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC2H3O3 + R152C3H7O2U => C2H3OOH +C2H5CHO+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC8H15O3 +R152C3H7O2U=>C8H15OOH+C2H5CHO+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC3H5O3 + R152C3H7O2U => C3H5OOH +C2H5CHO+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC4H7O3 + R152C3H7O2U => C4H7OOH +C2H5CHO+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC5H9O3 + R152C3H7O2U => C5H9OOH +C2H5CHO+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC6H11O3 +R152C3H7O2U=>C6H11OOH+C2H5CHO+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC7H13O3 +R152C3H7O2U=>C7H13OOH+C2H5CHO+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC2H3O3 + R31C4H9O2U => C2H3OOH + C4H8OA + O2	2.47E09	0.0	-4173
RC8H15O3 + R31C4H9O2U => C8H15OOH + C4H8OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC3H5O3 + R31C4H9O2U => C3H5OOH + C4H8OA + O2	2.47E09	0.0	-4173
RC4H7O3 + R31C4H9O2U => C4H7OOH + C4H8OA + O2	2.47E09	0.0	-4173
RC5H9O3 + R31C4H9O2U => C5H9OOH + C4H8OA + O2	2.47E09	0.0	-4173
RC6H11O3 + R31C4H9O2U => C6H11OOH + C4H8OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC7H13O3 + R31C4H9O2U => C7H13OOH + C4H8OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC2H3O3 + R154C4H9O2U => C2H3OOH + C4H8OA + O2	2.47E09	0.0	-4173
RC8H15O3 + R154C4H9O2U => C8H15OOH+C4H8OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC3H5O3 + R154C4H9O2U => C3H5OOH + C4H8OA + O2	2.47E09	0.0	-4173
RC4H7O3 + R154C4H9O2U => C4H7OOH + C4H8OA + O2	2.47E09	0.0	-4173
RC5H9O3 + R154C4H9O2U => C5H9OOH + C4H8OA + O2	2.47E09	0.0	-4173
RC6H11O3 + R154C4H9O2U => C6H11OOH+C4H8OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC7H13O3 + R154C4H9O2U => C7H13OOH+C4H8OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC2H3O3 + R47C6H13O2U => C2H3OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC8H15O3 + R47C6H13O2U=>C8H15OOH+C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC3H5O3 + R47C6H13O2U => C3H5OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC4H7O3 + R47C6H13O2U => C4H7OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC5H9O3 + R47C6H13O2U => C5H9OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC6H11O3 + R47C6H13O2U=>C6H11OOH+C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC7H13O3 + R47C6H13O2U=>C7H13OOH+C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC2H3O3 + R88C6H13O2U => C2H3OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC8H15O3 + R88C6H13O2U=>C8H15OOH+C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC3H5O3 + R88C6H13O2U => C3H5OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC4H7O3 + R88C6H13O2U => C4H7OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC5H9O3 + R88C6H13O2U => C5H9OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC6H11O3 + R88C6H13O2U=>C6H11OOH+C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173
RC7H13O3 + R88C6H13O2U=>C7H13OOH+C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173

RC2H3O3 + R89C6H13O2U => C2H3OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC8H15O3 + R89C6H13O2U=>C8H15OOH+C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC3H5O3 + R89C6H13O2U => C3H5OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC4H7O3 + R89C6H13O2U => C4H7OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC5H9O3 + R89C6H13O2U => C5H9OOH + C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC6H11O3 + R89C6H13O2U=>C6H11OOH+C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC7H13O3 + R89C6H13O2U=>C7H13OOH+C6H12OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC2H3O3 + R55C5H11O2U => C2H3OOH + C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC8H15O3 + R55C5H11O2U=>C8H15OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC3H5O3 + R55C5H11O2U => C3H5OOH + C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC4H7O3 + R55C5H11O2U => C4H7OOH + C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC5H9O3 + R55C5H11O2U => C5H9OOH + C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC6H11O3 + R55C5H11O2U=>C6H11OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC7H13O3 + R55C5H11O2U=>C7H13OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC2H3O3 + R104C5H11O2U => C2H3OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC8H15O3+R104C5H11O2U=>C8H15OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC3H5O3 + R104C5H11O2U => C3H5OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	
RC4H7O3 + R104C5H11O2U => C4H7OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC5H9O3 + R104C5H11O2U => C5H9OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC6H11O3+R104C5H11O2U=>C6H11OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC7H13O3+R104C5H11O2U=>C7H13OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC2H3O3 + R167C5H11O2U => C2H3OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC8H15O3+R167C5H11O2U=>C8H15OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC3H5O3 + R167C5H11O2U => C3H5OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC4H7O3 + R167C5H11O2U => C4H7OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC5H9O3 + R167C5H11O2U => C5H9OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC6H11O3+R167C5H11O2U=>C6H11OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC7H13O3+R167C5H11O2U=>C7H13OOH+C5H10OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC2H3O3 + R32C8H17O2U => C2H3OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC8H15O3 + R32C8H17O2U=>C8H15OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC3H5O3 + R32C8H17O2U => C3H5OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC4H7O3 + R32C8H17O2U => C4H7OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC5H9O3 + R32C8H17O2U => C5H9OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC6H11O3 + R32C8H17O2U=>C6H11OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC7H13O3 + R32C8H17O2U=>C7H13OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC2H3O3 + R34C8H17O2U => C2H3OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC8H15O3 + R34C8H17O2U=>C8H15OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC3H5O3 + R34C8H17O2U => C3H5OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL

RC4H7O3 + R34C8H17O2U => C4H7OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC5H9O3 + R34C8H17O2U => C5H9OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC6H11O3 + R34C8H17O2U=>C6H11OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC7H13O3 + R34C8H17O2U=>C7H13OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC2H3O3 + R36C8H17O2U => C2H3OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC8H15O3 + R36C8H17O2U=>C8H15OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC3H5O3 + R36C8H17O2U => C3H5OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC4H7O3 + R36C8H17O2U => C4H7OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC5H9O3 + R36C8H17O2U => C5H9OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC6H11O3 + R36C8H17O2U=>C6H11OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC7H13O3 + R36C8H17O2U=>C7H13OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC2H3O3 + R37C8H17O2U => C2H3OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC8H15O3 + R37C8H17O2U=>C8H15OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC3H5O3 + R37C8H17O2U => C3H5OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC4H7O3 + R37C8H17O2U => C4H7OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC5H9O3 + R37C8H17O2U => C5H9OOH + C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC6H11O3 + R37C8H17O2U=>C6H11OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL
RC7H13O3 + R37C8H17O2U=>C7H13OOH+C8H16OA+O2	2.47E09	0.0	-4173	1992 WAL

OXYDATIONS DES ALDEHYDES

C2H5CHO + O2 => RC3H5O + R3OOH	5E14	0.0	36.4E3
C2H5CHO + O2 => RC2H4CHO + R3OOH	1E15	0.0	36.4E3
C4H8OA + O2 => RC4H7O + R3OOH	5E14	0.0	36.4E3
C4H8OA + O2 => RC3H6CHO + R3OOH	1.5E15	0.0	36.4E3
C5H10OA + O2 => RC5H9O + R3OOH	5E14	0.0	36.4E3
C5H10OA + O2 => RC4H8CHO + R3OOH	2E15	0.0	36.4E3
C6H12OA + O2 => RC6H11O + R3OOH	5E14	0.0	36.4E3
C6H12OA + O2 => RC5H10CHO + R3OOH	2.5e15	0.0	36.4E3
C7H14OA + O2 => RC7H13O + R3OOH	5E14	0.0	36.4E3
C7H14OA + O2 => RC6H12CHO + R3OOH	3E15	0.0	36.4E3
C8H16OA + O2 => RC8H15O + R3OOH	5E14	0.0	36.4E3
C8H16OA + O2 => RC7H14CHO + R3OOH	3.5E15	0.0	36.4E3

DECOMPOSITIONS DES ACETYLPEROXYDES

C8H15OOOH => R198C7H15 + CO2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C2H3OOOH => R4CH3 + CO2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C3H5OOOH => R11C2H5 + CO2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C4H7OOOH => R19C3H7 + CO2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C5H9OOOH => R20C4H9 + CO2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C6H11OOOH => R35C5H11 + CO2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C7H13OOOH => R48C6H13 + CO2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	

DECOMPOSITIONS DES ACETYLPEROXYDES

C8H15OOOH => RC8H15O2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C3H5OOOH => RC3H5O2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C4H7OOOH => RC4H7O2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C5H9OOOH => RC5H9O2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C6H11OOOH => RC6H11O2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C7H13OOOH => RC7H13O2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	
C2H3OOOH => RC2H3O2 + R2OH	1.6E16	0.0	40E3	

METATHESES DES ALDEHYDES

CH3CHO + R1H => H2 + RC2H3O	4.0E+0014	0.000	4200.0	ADZ 1388*10
CH3CHO + R2OH => H2O + RC2H3O	4.2E+0013	0.000	500.0	ADZ 1389
CH3CHO + R3OOH => H2O2 + RC2H3O	1.0E+0013	0.000	10000.0	ADZ 1390
CH3CHO + R4CH3 => CH4 + RC2H3O	2.0E-0005	5.600	2500.0	ADZ 1391
CH3CHO + R11C2H5 => C2H6 + RC2H3O	1.3E+0013	0.000	8500.0	ADZ 1392*10

DECOMPOSITIONS DES RADICAUX CETO

RC2H3O => B2CO + R4CH3	1.8E+0014	0.000	15600.0	COR 1433

ADDITIONS DES RADICAUX CETO SUR O2

RC2H3O + O2 => RC2H3O3	3.0E+0020	-2.500	0.0	COR 1439*10

METATHESES DES RADICAXU PERACIDES AVEC C8H18-1

C8H18-1 + R18CH3COOO => R26C8H17 +CH3COOOH	1.2E+0014	0.000	20000	
C8H18-1 + R18CH3COOO => R27C8H17 +CH3COOOH	6.0E+0012	0.000	17500	
C8H18-1 + R18CH3COOO => R28C8H17 +CH3COOOH	6.0E+0012	0.000	17500	
C8H18-1 + R18CH3COOO => R29C8H17 +CH3COOOH	6.0E+0012	0.000	17500	
RC8H15O3 + C8H18-1 => C8H15OOOH + R26C8H17	1.2E13	0	17500	
RC8H15O3 + C8H18-1 => C8H15OOOH + R27C8H17	6.0E+0012	0	17500	
RC8H15O3 + C8H18-1 => C8H15OOOH + R28C8H17	6.0E12	0	17500	
RC8H15O3 + C8H18-1 => C8H15OOOH + R29C8H17	6.0E12	0	17500	

RC3H5O3 + C8H18-1 => C3H5OOOH + R26C8H17	1.2E13	0	17500
RC3H5O3 + C8H18-1 => C3H5OOOH + R27C8H17	6.0E12	0	17500
RC3H5O3 + C8H18-1 => C3H5OOOH + R28C8H17	6.0E12	0	17500
RC3H5O3 + C8H18-1 => C3H5OOOH + R29C8H17	6.0E12	0	17500
RC4H7O3 + C8H18-1 => C4H7OOOH + R26C8H17	1.2E13	0	17500
RC4H7O3 + C8H18-1 => C4H7OOOH + R27C8H17	6.0E12	0	17500
RC4H7O3 + C8H18-1 => C4H7OOOH + R28C8H17	6.0E12	0	17500
RC4H7O3 + C8H18-1 => C4H7OOOH + R29C8H17	6.0E12	0	17500
RC5H9O3+C8H18-1=>C5H9OOOH+R26C8H17	1.2E13	0	17500
RC5H9O3+C8H18-1=>C5H9OOOH+R27C8H17	6.0E12	0	17500
RC5H9O3+C8H18-1=>C5H9OOOH+R28C8H17	6.0E12	0	17500
RC5H9O3+C8H18-1=>C5H9OOOH+R29C8H17	6.0E12	0	17500
RC6H11O3 + C8H18-1 => C6H11OOOH + R26C8H17	1.2E13	0	17500
RC6H11O3 + C8H18-1 => C6H11OOOH + R27C8H17	6.0E12	0	17500
RC6H11O3 + C8H18-1 => C6H11OOOH + R28C8H17	6.0E12	0	17500
RC6H11O3 + C8H18-1 => C6H11OOOH + R29C8H17	6.0E12	0	17500
RC7H13O3 + C8H18-1 => C7H13OOOH + R26C8H17	1.2E13	0	17500
RC7H13O3 + C8H18-1 => C7H13OOOH + R27C8H17	6.0E12	0	17500
RC7H13O3 + C8H18-1 => C7H13OOOH + R28C8H17	6.0E12	0	17500
RC7H13O3 + C8H18-1 => C7H13OOOH + R29C8H17	6.0E12	0	17500
C8H18-1 + R22CO2H => R26C8H17 + CHOOH	1.2E+0013	0	20000
C8H18-1 + R22CO2H => R27C8H17 + CHOOH	6.0E+0012	0	17500
C8H18-1 + R22CO2H => R28C8H17 + CHOOH	6.0E+0012	0	17500
C8H18-1 + R22CO2H => R29C8H17 + CHOOH	6.0E+0012	0	17500
C8H18-1 + RC2H3O2 => C2H3OOH + R26C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC2H3O2 => C2H3OOH + R27C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC2H3O2 => C2H3OOH + R28C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC2H3O2 => C2H3OOH + R29C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC3H5O2 => C3H5OOH + R26C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC3H5O2 => C3H5OOH + R27C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC3H5O2 => C3H5OOH + R28C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC3H5O2 => C3H5OOH + R29C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC4H7O2 => R26C8H17 + C4H7OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC4H7O2 => R27C8H17 + C4H7OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC4H7O2 => R28C8H17 + C4H7OOH	8.0E+0011	0	6800

C8H18-1 + RC4H7O2 => R29C8H17 + C4H7OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC5H9O2 => R26C8H17 + C5H9OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC5H9O2 => R27C8H17 + C5H9OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC5H9O2 => R28C8H17 + C5H9OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC5H9O2 => R29C8H17 + C5H9OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC6H11O2 => R26C8H17 + C6H11OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC6H11O2 => R27C8H17 + C6H11OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC6H11O2 => R28C8H17 + C6H11OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC6H11O2 => R29C8H17 + C6H11OOH	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC7H13O2 => C7H13OOH + R26C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC7H13O2 => C7H13OOH + R27C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC7H13O2 => C7H13OOH + R28C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC7H13O2 => C7H13OOH + R29C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC8H15O2 => C8H15OOH + R26C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC8H15O2 => C8H15OOH + R27C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC8H15O2 => C8H15OOH + R28C8H17	8.0E+0011	0	6800
C8H18-1 + RC8H15O2 => C8H15OOH + R29C8H17	8.0E+0011	0	6800

REACTIONS DES RADICAUX ACETYLOXY AVEC ROOH

C8H18O2P + RC2H3O2 => R43C8H17O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC2H3O2 => R44C8H17O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC2H3O2 => R45C8H17O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC2H3O2 => R46C8H17O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC2H3O2 => R32C8H17O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC2H3O2 => R34C8H17O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC2H3O2 => R36C8H17O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC2H3O2 => R37C8H17O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC2H3O2 => R38C3H7O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC2H3O2 => R39C3H7O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC2H3O2 => R30C3H7O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC2H3O2 => R152C3H7O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC2H3O2 => R40C4H9O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC2H3O2 => R41C4H9O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC2H3O2 => R42C4H9O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC2H3O2 => R31C4H9O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC2H3O2 => R154C4H9O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300

C6H14O2P + RC2H3O2 => R84C6H13O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC2H3O2 => R85C6H13O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC2H3O2 => R87C6H13O2P + C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC2H3O2 => R47C6H13O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC2H3O2 => R88C6H13O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC2H3O2 => R89C6H13O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC2H3O2 => R100C5H11O2P+C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC2H3O2 => R101C5H11O2P+C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC2H3O2 => R102C5H11O2P+C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC2H3O2 => R103C5H11O2P+C2H3OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC2H3O2 => R55C5H11O2U + C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC2H3O2 => R104C5H11O2U+C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC2H3O2 => R167C5H11O2U+C2H3OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC3H5O2 => R43C8H17O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC3H5O2 => R44C8H17O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC3H5O2 => R45C8H17O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC3H5O2 => R46C8H17O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC3H5O2 => R32C8H17O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC3H5O2 => R34C8H17O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC3H5O2 => R36C8H17O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC3H5O2 => R37C8H17O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC3H5O2 => R38C3H7O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC3H5O2 => R39C3H7O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC3H5O2 => R30C3H7O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC3H5O2 => R152C3H7O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC3H5O2 => R40C4H9O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC3H5O2 => R41C4H9O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC3H5O2 => R42C4H9O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC3H5O2 => R31C4H9O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC3H5O2 => R154C4H9O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC3H5O2 => R84C6H13O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC3H5O2 => R85C6H13O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC3H5O2 => R86C6H13O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC3H5O2 => R87C6H13O2P + C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC3H5O2 => R47C6H13O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC3H5O2 => R88C6H13O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC3H5O2 => R89C6H13O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300

C5H12O2P + RC3H5O2 => R100C5H11O2P+C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC3H5O2 => R101C5H11O2P+C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC3H5O2 => R102C5H11O2P+C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC3H5O2 => R103C5H11O2P+C3H5OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC3H5O2 => R55C5H11O2U + C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC3H5O2 => R104C5H11O2U+C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC3H5O2 => R167C5H11O2U+C3H5OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC4H7O2 => R43C8H17O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC4H7O2 => R44C8H17O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC4H7O2 => R45C8H17O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC4H7O2 => R46C8H17O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC4H7O2 => R32C8H17O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC4H7O2 => R34C8H17O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC4H7O2 => R36C8H17O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC4H7O2 => R37C8H17O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC4H7O2 => R38C3H7O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC4H7O2 => R39C3H7O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC4H7O2 => R30C3H7O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC4H7O2 => R152C3H7O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC4H7O2 => R40C4H9O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC4H7O2 => R41C4H9O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC4H7O2 => R42C4H9O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC4H7O2 => R31C4H9O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC4H7O2 => R154C4H9O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC4H7O2 => R84C6H13O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC4H7O2 => R85C6H13O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC4H7O2 => R86C6H13O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC4H7O2 => R87C6H13O2P + C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC4H7O2 => R47C6H13O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC4H7O2 => R88C6H13O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC4H7O2 => R89C6H13O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC4H7O2 => R100C5H11O2P+C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC4H7O2 => R101C5H11O2P+C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC4H7O2 => R102C5H11O2P+C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC4H7O2 => R103C5H11O2P+C4H7OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC4H7O2 => R55C5H11O2U + C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC4H7O2 => R104C5H11O2U+C4H7OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC4H7O2 => R167C5H11O2U+C4H7OOH	1E11	0.0	-1300

C8H18O2P + RC5H9O2 => R43C8H17O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC5H9O2 => R44C8H17O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC5H9O2 => R45C8H17O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC5H9O2 => R46C8H17O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC5H9O2 => R32C8H17O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC5H9O2 => R34C8H17O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC5H9O2 => R36C8H17O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC5H9O2 => R37C8H17O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC5H9O2 => R38C3H7O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC5H9O2 => R39C3H7O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC5H9O2 => R30C3H7O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC5H9O2 => R152C3H7O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC5H9O2 => R40C4H9O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC5H9O2 => R41C4H9O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC5H9O2 => R42C4H9O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC5H9O2 => R31C4H9O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC5H9O2 => R154C4H9O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC5H9O2 => R84C6H13O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC5H9O2 => R85C6H13O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC5H9O2 => R86C6H13O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC5H9O2 => R87C6H13O2P + C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC5H9O2 => R47C6H13O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC5H9O2 => R88C6H13O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC5H9O2 => R89C6H13O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC5H9O2 => R100C5H11O2P+C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC5H9O2 => R101C5H11O2P+C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC5H9O2 => R102C5H11O2P+C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC5H9O2 => R103C5H11O2P+C5H9OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC5H9O2 => R55C5H11O2U + C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC5H9O2 => R104C5H11O2U+C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P + RC5H9O2 => R167C5H11O2U+C5H9OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC6H11O2=>R43C8H17O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC6H11O2=>R44C8H17O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC6H11O2=>R45C8H17O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC6H11O2=>R46C8H17O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC6H11O2=>R32C8H17O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC6H11O2=>R34C8H17O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC6H11O2=>R36C8H17O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300

C8H18O2P + RC6H11O2=>R37C8H17O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC6H11O2 => R38C3H7O2P + C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC6H11O2 => R39C3H7O2P + C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC6H11O2 => R30C3H7O2U + C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC6H11O2 => R152C3H7O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC6H11O2 => R40C4H9O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC6H11O2 => R41C4H9O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC6H11O2 => R42C4H9O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC6H11O2 => R31C4H9O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC6H11O2=>R154C4H9O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P+RC6H11O2=>R84C6H13O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P+RC6H11O2=>R85C6H13O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P+RC6H11O2=>R86C6H13O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P+RC6H11O2=>R87C6H13O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P+RC6H11O2=>R47C6H13O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P+RC6H11O2=>R88C6H13O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P+RC6H11O2=>R89C6H13O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P+RC6H11O2=>R100C5H11O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P+RC6H11O2=>R101C5H11O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P+RC6H11O2=>R102C5H11O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P+RC6H11O2=>R103C5H11O2P+C6H11OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC6H11O2=>R55C5H11O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P+RC6H11O2=>R104C5H11O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P+RC6H11O2=>R167C5H11O2U+C6H11OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC7H13O2=>R43C8H17O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC7H13O2=>R44C8H17O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC7H13O2=>R45C8H17O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC7H13O2=>R46C8H17O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC7H13O2=>R32C8H17O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC7H13O2=>R34C8H17O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC7H13O2=>R36C8H17O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC7H13O2=>R37C8H17O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC7H13O2 => R38C3H7O2P + C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC7H13O2 => R39C3H7O2P + C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC7H13O2 => R30C3H7O2U + C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC7H13O2 => R152C3H7O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300

C4H10O2P + RC7H13O2 => R40C4H9O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC7H13O2 => R41C4H9O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC7H13O2 => R42C4H9O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC7H13O2 => R31C4H9O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC7H13O2=>R154C4H9O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P+RC7H13O2=>R84C6H13O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P+RC7H13O2=>R85C6H13O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P+RC7H13O2=>R86C6H13O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P+RC7H13O2=>R87C6H13O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P+RC7H13O2=>R47C6H13O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P+RC7H13O2=>R88C6H13O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P+RC7H13O2=>R89C6H13O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P+RC7H13O2=>R100C5H11O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P+RC7H13O2=>R101C5H11O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P+RC7H13O2=>R102C5H11O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P+RC7H13O2=>R103C5H11O2P+C7H13OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC7H13O2=>R55C5H11O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P+RC7H13O2=>R104C5H11O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P+RC7H13O2=>R167C5H11O2U+C7H13OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC8H15O2=>R43C8H17O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC8H15O2=>R44C8H17O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC8H15O2=>R45C8H17O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC8H15O2=>R46C8H17O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C8H18O2P + RC8H15O2=>R32C8H17O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC8H15O2=>R34C8H17O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC8H15O2=>R36C8H17O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C8H18O2P + RC8H15O2=>R37C8H17O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC8H15O2 => R38C3H7O2P + C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC8H15O2 => R39C3H7O2P + C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C3H8O2P + RC8H15O2 => R30C3H7O2U + C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C3H8O2P + RC8H15O2 => R152C3H7O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC8H15O2 => R40C4H9O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC8H15O2 => R41C4H9O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC8H15O2 => R42C4H9O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C4H10O2P + RC8H15O2 => R31C4H9O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C4H10O2P + RC8H15O2=>R154C4H9O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300

C6H14O2P + RC8H15O2=>R84C6H13O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC8H15O2=>R85C6H13O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC8H15O2=>R86C6H13O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC8H15O2=>R87C6H13O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C6H14O2P + RC8H15O2=>R47C6H13O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC8H15O2=>R88C6H13O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C6H14O2P + RC8H15O2=>R89C6H13O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P+RC8H15O2=>R100C5H11O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P+RC8H15O2=>R101C5H11O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P+RC8H15O2=>R102C5H11O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P+RC8H15O2=>R103C5H11O2P+C8H15OOH	2.47E09	0.0	-4173
C5H12O2P + RC8H15O2=>R55C5H11O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P+RC8H15O2=>R104C5H11O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300
C5H12O2P+RC8H15O2=>R167C5H11O2U+C8H15OOH	1E11	0.0	-1300

METATHESES DU C8H18-1

C8H18-1 + R30C3H7O2U => R26C8H17 + C3H8O2P	1.2E+0014	0.000	20000
C8H18-1 + R30C3H7O2U => R27C8H17 + C3H8O2P	6.0E+0013	0.000	17500
C8H18-1 + R30C3H7O2U => R28C8H17 + C3H8O2P	6.0E+0013	0.000	17500
C8H18-1 + R30C3H7O2U => R29C8H17 + C3H8O2P	6.0E+0013	0.000	17500
C8H18-1 + R31C4H9O2U => R26C8H17 + C4H10O2P	1.2E+0014	0.000	20000
C8H18-1 + R31C4H9O2U => R27C8H17 + C4H10O2P	6.0E+0013	0.000	17500
C8H18-1 + R31C4H9O2U => R28C8H17 + C4H10O2P	6.0E+0013	0.000	17500
C8H18-1 + R31C4H9O2U => R29C8H17 + C4H10O2P	6.0E+0013	0.000	17500
C8H18-1 + R55C5H11O2U => R26C8H17 + C5H12O2P	1.2E+0014	0.000	20000
C8H18-1 + R55C5H11O2U => R27C8H17 + C5H12O2P	6.0E+0013	0.000	17500
C8H18-1 + R55C5H11O2U => R28C8H17 + C5H12O2P	6.0E+0013	0.000	17500
C8H18-1 + R55C5H11O2U => R29C8H17 + C5H12O2P	6.0E+0013	0.000	17500

REACTIONS DES RADICAUX ACETYLOXY AVEC O2

RC2H3O2 + R3OOH => C2H3OOH + O2	2E11	0.000	-1300
RC3H5O2 + R3OOH => C3H5OOH + O2	2E11	0.000	-1300
RC4H7O2 + R3OOH => C4H7OOH + O2	2E11	0.000	-1300
RC5H9O2 + R3OOH => C5H9OOH + O2	2E11	0.000	-1300
RC6H11O2 + R3OOH => C6H11OOH + O2	2E11	0.000	-1300
RC7H13O2 + R3OOH => C7H13OOH + O2	2E11	0.000	-1300
RC8H15O2 + R3OOH => C8H15OOH + O2	2E11	0.000	-1300

REACTIONS DES RADICAUX ALKYLES AVEC H2O2

R3OOH + C3H8 = R187C3H7 + H2O2	9.0E12	0.	24.6E3	BAULCH94
R3OOH + C4H10 = R189C4H9 + H2O2	9.0E12	0.	24.6E3	BAULCH94
R3OOH + C5H12 = R56C5H11 + H2O2	9.0E12	0.	24.6E3	BAULCH94
R3OOH + C5H12 = R192C5H11 + H2O2	9.0E12	0.	24.6E3	BAULCH94
R3OOH + C6H14 = R48C6H13 + H2O2	9.0E12	0.	24.6E3	BAULCH94
R3OOH + C6H14 = R49C6H13 + H2O2	9.0E12	0.	24.6E3	BAULCH94

REACTION DE C2H4Z

RHCO + O2 => R3OOH + B2CO	2.11E12	0.0	-278	

REACTION DE R198C7H15 AVEC O2

R198C7H15 + O2 = QC7H15O2P	9.0E+0019	-2.500	0.0	ADO 11 CN

METATHESES DES ALCOOLS

C5H11OH + R1H => H2 + R2OH + C5H10Y	2.7E7	2	5000
C5H11OH + R1H => H2 + R20C4H9 + HCHO	2.4E6	2	6525
C5H11OH + R1H => H2 + R189C4H9 + HCHO	2.4E6	2	6525
C6H13OH + R1H => H2 + R2OH + C6H12Y	2.7E7	2	5000
C6H13OH + R1H => H2 + R35C5H11 + HCHO	2.4E6	2	6525
C6H13OH + R1H => H2 + R56C5H11 + HCHO	2.4E6	2	6525
C6H13OH + R1H => H2 + R192C5H11 + HCHO	2.4E6	2	6525
C8H17OH + R1H => H2 + R2OH + C7H14Y	1.7E6	2	5000
C8H17OH + R1H => H2 + R198C7H15 + HCHO	1.4E5	2	6525
C5H11OH + R2OH => H2O + R2OH + C5H10Y	2.7E6	2	450
C5H11OH + R2OH => H2O + R20C4H9 + HCHO	4E5	2	-475
C5H11OH + R2OH => H2O + R189C4H9 + HCHO	4E5	2	-475
C6H13OH + R2OH => H2O + R2OH + C6H12Y	2.7E6	2	450
C6H13OH + R2OH => H2O + R35C5H11 + HCHO	4E5	2	-475
C6H13OH + R2OH => H2O + R192C5H11 + HCHO	4E5	2	-475
C8H17OH + R2OH => H2O + R2OH + C7H14Y	1.7E5	2	450
C8H17OH + R2OH => H2O + R198C7H15 + HCHO	2E4	2	-475
C5H11OH + R4CH3 => CH4 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R4CH3 => CH4 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R4CH3 => CH4 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525

C6H13OH + R4CH3 => CH4 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R4CH3 => CH4 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R4CH3 => CH4 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R4CH3 => CH4 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R4CH3 => CH4 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R11C2H5 => C2H6 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R11C2H5 => C2H6 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R11C2H5 => C2H6 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R11C2H5 => C2H6 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R11C2H5 => C2H6 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R11C2H5 => C2H6 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R11C2H5 => C2H6 + R2OH + C7H14Y	3E10	0	13500
C8H17OH + R11C2H5 => C2H6 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R19C3H7 => C3H8 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R19C3H7 => C3H8 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R19C3H7 => C3H8 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R19C3H7 => C3H8 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R19C3H7 => C3H8 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R19C3H7 => C3H8 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R19C3H7 => C3H8 + R2OH + C7H14Y	3E10	0	13500
C8H17OH + R19C3H7 => C3H8 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R187C3H7 => C3H8 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R187C3H7 => C3H8 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R187C3H7 => C3H8 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R187C3H7 => C3H8 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R187C3H7 => C3H8 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R187C3H7 => C3H8 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R187C3H7 => C3H8 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R187C3H7 => C3H8 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R20C4H9 => C4H10 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R20C4H9 => C4H10 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R20C4H9 => C4H10 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525

C6H13OH + R20C4H9 => C4H10 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R20C4H9 => C4H10 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R20C4H9 => C4H10 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R20C4H9 => C4H10 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R20C4H9 => C4H10 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R189C4H9 => C4H10 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R189C4H9 => C4H10 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R189C4H9 => C4H10 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R189C4H9 => C4H10 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R189C4H9 => C4H10 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R189C4H9 => C4H10 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R189C4H9 => C4H10 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R189C4H9 => C4H10 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R35C5H11 => C5H12 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R35C5H11 => C5H12 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R35C5H11 => C5H12 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R35C5H11 => C5H12 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R35C5H11 => C5H12 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R35C5H11 => C5H12 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R35C5H11 => C5H12 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R35C5H11 => C5H12 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R56C5H11 => C5H12 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R56C5H11 => C5H12 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R56C5H11 => C5H12 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R56C5H11 => C5H12 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R56C5H11 => C5H12 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R56C5H11 => C5H12 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R56C5H11 => C5H12 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R56C5H11 => C5H12 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R192C5H11 => C5H12 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R192C5H11 => C5H12 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R192C5H11 => C5H12 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525

C6H13OH + R192C5H11 => C5H12 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R192C5H11 => C5H12 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R192C5H11 => C5H12 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R192C5H11 =>C5H12+R2OH+C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R192C5H11 =>C5H12+R198C7H15+HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R33C6H13 => C6H14 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R33C6H13 => C6H14 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R33C6H13 => C6H14 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R33C6H13 => C6H14 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R33C6H13 => C6H14 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R33C6H13 => C6H14 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R33C6H13 => C6H14 + R2OH + C7H14Y	1.5E11	0	13500
C8H17OH + R33C6H13 => C6H14 + R198C7H15 + HCHO	1.3E4	2	10525
C5H11OH + R48C6H13 => C6H14 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R48C6H13 => C6H14 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R48C6H13 => C6H14 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R48C6H13 => C6H14 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R48C6H13 => C6H14 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R48C6H13 => C6H14 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R48C6H13 => C6H14 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R48C6H13 => C6H14 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R49C6H13 => C6H14 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R49C6H13 => C6H14 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R49C6H13 => C6H14 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R49C6H13 => C6H14 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R49C6H13 => C6H14 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R49C6H13 => C6H14 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R49C6H13 => C6H14 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R49C6H13 => C6H14 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R198C7H15 => C7H16 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R198C7H15 => C7H16 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R198C7H15 => C7H16 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525

C6H13OH + R198C7H15 => C7H16 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R198C7H15 => C7H16 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R198C7H15 => C7H16 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R198C7H15 => C7H16 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R198C7H15 => C7H16 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R26C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R26C8H17 => C8H18-1 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R26C8H17 => C8H18-1 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R26C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R26C8H17 => C8H18-1 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH +R26C8H17=>C8H18-1+R192C5H11+HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R26C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R26C8H17 => C8H18-1 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R27C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R27C8H17 => C8H18-1 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R27C8H17 => C8H18-1 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R27C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R27C8H17 => C8H18-1 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R27C8H17 => C8H18-1 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R27C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R27C8H17 => C8H18-1 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R28C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R28C8H17 => C8H18-1 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R28C8H17 => C8H18-1 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R28C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R28C8H17 => C8H18-1 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R28C8H17 => C8H18-1 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R28C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R28C8H17 => C8H18-1 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R29C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C5H10Y	3E11	0	13500
C5H11OH + R29C8H17 => C8H18-1 + R20C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525
C5H11OH + R29C8H17 => C8H18-1 + R189C4H9 + HCHO	2.3E4	2	10525

C6H13OH + R29C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C6H12Y	3E11	0	13500
C6H13OH + R29C8H17 => C8H18-1 + R35C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C6H13OH + R29C8H17 => C8H18-1 + R192C5H11 + HCHO	2.3E4	2	10525
C8H17OH + R29C8H17 => C8H18-1 + R2OH + C7H14Y	1.5E10	0	13500
C8H17OH + R29C8H17 => C8H18-1 + R198C7H15 + HCHO	1.3E3	2	10525
C5H11OH + R8CH3OO => CH3OOH + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R8CH3OO => CH3OOH + R20C4H9 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R8CH3OO => CH3OOH + R189C4H9 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R8CH3OO => CH3OOH + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R8CH3OO => CH3OOH + R35C5H11 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R8CH3OO => CH3OOH + R192C5H11 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R8CH3OO => CH3OOH + R2OH + C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH + R8CH3OO => CH3OOH + R198C7H15 + HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R17C2H5OO => C2H5OOH + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R17C2H5OO => C2H5OOH + R20C4H9 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R17C2H5OO => C2H5OOH + R189C4H9 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R17C2H5OO => C2H5OOH + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R17C2H5OO => C2H5OOH + R35C5H11 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R17C2H5OO => C2H5OOH + R192C5H11 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R17C2H5OO => C2H5OOH + R2OH + C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH + R17C2H5OO => C2H5OOH + R198C7H15 +HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R30C3H7O2U => C3H8O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R30C3H7O2U => C3H8O2P + R20C4H9 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R30C3H7O2U => C3H8O2P + R189C4H9 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R30C3H7O2U => C3H8O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R30C3H7O2U => C3H8O2P + R35C5H11 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R30C3H7O2U => C3H8O2P + R192C5H11 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R30C3H7O2U => C3H8O2P + R2OH + C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH + R30C3H7O2U => C3H8O2P + R198C7H15 +HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R152C3H7O2U => C3H8O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R152C3H7O2U => C3H8O2P + R20C4H9 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R152C3H7O2U => C3H8O2P + R189C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4

C6H13OH + R152C3H7O2U => C3H8O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R152C3H7O2U => C3H8O2P + R35C5H11 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R152C3H7O2U => C3H8O2P +R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R152C3H7O2U => C3H8O2P + R2OH + C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH + R152C3H7O2U => C3H8O2P +R198C7H15+HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R31C4H9O2U => C4H10O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R31C4H9O2U => C4H10O2P + R20C4H9 + HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R31C4H9O2U => C4H10O2P + R189C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R31C4H9O2U => C4H10O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R31C4H9O2U => C4H10O2P + R35C5H11 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R31C4H9O2U => C4H10O2P +R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R31C4H9O2U => C4H10O2P + R2OH + C7H14Y	1.6E10	0	7300
C8H17OH + R31C4H9O2U => C4H10O2P +R198C7H15+HCHO	1.8E11	0	1.37E4
C5H11OH + R154C4H9O2U => C4H10O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R154C4H9O2U => C4H10O2P + R20C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R154C4H9O2U => C4H10O2P +R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R154C4H9O2U => C4H10O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R154C4H9O2U => C4H10O2P +R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R154C4H9O2U=> C4H10O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R154C4H9O2U => C4H10O2P + R2OH + C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH + R154C4H9O2U =>C4H10O2P+R198C7H15+HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R47C6H13O2U => C6H14O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R47C6H13O2U => C6H14O2P + R20C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R47C6H13O2U => C6H14O2P +R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R47C6H13O2U => C6H14O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R47C6H13O2U => C6H14O2P +R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R47C6H13O2U =>C6H14O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R47C6H13O2U => C6H14O2P + R2OH + C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH + R47C6H13O2U =>C6H14O2P+R198C7H15+HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R88C6H13O2U => C6H14O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R88C6H13O2U => C6H14O2P + R20C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R88C6H13O2U => C6H14O2P +R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4

C6H13OH + R88C6H13O2U => C6H14O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R88C6H13O2U => C6H14O2P +R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R88C6H13O2U =>C6H14O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R88C6H13O2U => C6H14O2P + R2OH + C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH + R88C6H13O2U =>C6H14O2P+R198C7H15+HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R89C6H13O2U => C6H14O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R89C6H13O2U => C6H14O2P + R20C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R89C6H13O2U => C6H14O2P +R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R89C6H13O2U => C6H14O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R89C6H13O2U => C6H14O2P +R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R89C6H13O2U =>C6H14O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R89C6H13O2U => C6H14O2P + R2OH + C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH + R89C6H13O2U =>C6H14O2P+R198C7H15+HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R55C5H11O2U => C5H12O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R55C5H11O2U => C5H12O2P + R20C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R55C5H11O2U => C5H12O2P +R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R55C5H11O2U => C5H12O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R55C5H11O2U => C5H12O2P +R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R55C5H11O2U =>C5H12O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R55C5H11O2U => C5H12O2P + R2OH + C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH + R55C5H11O2U =>C5H12O2P+R198C7H15+HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R104C5H11O2U => C5H12O2P + R2OH +C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R104C5H11O2U => C5H12O2P +R20C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R104C5H11O2U =>C5H12O2P+R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R104C5H11O2U => C5H12O2P + R2OH +C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R104C5H11O2U =>C5H12O2P+R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH +R104C5H11O2U=>C5H12O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R104C5H11O2U => C5H12O2P + R2OH +C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH +R104C5H11O2U=>C5H12O2P+R198C7H15+HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R167C5H11O2U => C5H12O2P + R2OH +C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R167C5H11O2U => C5H12O2P +R20C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R167C5H11O2U =>C5H12O2P+R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4

C6H13OH + R167C5H11O2U => C5H12O2P + R2OH +C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R167C5H11O2U =>C5H12O2P+R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH +R167C5H11O2U=>C5H12O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R167C5H11O2U => C5H12O2P + R2OH +C7H14Y	0.8E10	0	7300
C8H17OH +R167C5H11O2U=>C5H12O2P+R198C7H15+HCHO	0.9E11	0	1.37E4
C5H11OH + R32C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R32C8H17O2U => C8H18O2P + R20C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R32C8H17O2U => C8H18O2P +R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R32C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R32C8H17O2U => C8H18O2P +R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R32C8H17O2U =>C8H18O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R32C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C7H14Y	1.6E10	0	7300
C8H17OH + R32C8H17O2U =>C8H18O2P+R198C7H15+HCHO	1.8E11	0	1.37E4
C5H11OH + R34C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R34C8H17O2U => C8H18O2P + R20C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R34C8H17O2U => C8H18O2P +R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R34C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R34C8H17O2U => C8H18O2P +R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R34C8H17O2U =>C8H18O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R34C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C7H14Y	1.6E10	0	7300
C8H17OH + R34C8H17O2U =>C8H18O2P+R198C7H15+HCHO	1.8E11	0	1.37E4
C5H11OH + R36C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R36C8H17O2U => C8H18O2P + R20C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R36C8H17O2U => C8H18O2P +R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R36C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R36C8H17O2U => C8H18O2P +R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R36C8H17O2U =>C8H18O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R36C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C7H14Y	1.6E10	0	7300
C8H17OH + R36C8H17O2U =>C8H18O2P+R198C7H15+HCHO	1.8E11	0	1.37E4
C5H11OH + R37C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C5H10Y	1.6E11	0	7300
C5H11OH + R37C8H17O2U => C8H18O2P + R20C4H9 +HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C5H11OH + R37C8H17O2U => C8H18O2P +R189C4H9+HCHO	1.8E12	0	1.37E4

C6H13OH + R37C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C6H12Y	1.6E11	0	7300
C6H13OH + R37C8H17O2U => C8H18O2P +R35C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C6H13OH + R37C8H17O2U =>C8H18O2P+R192C5H11+HCHO	1.8E12	0	1.37E4
C8H17OH + R37C8H17O2U => C8H18O2P + R2OH + C7H14Y	1.6E10	0	7300
C8H17OH + R37C8H17O2U =>C8H18O2P+R198C7H15+HCHO	1.8E11	0	1.37E4
C5H11OH + B1O => R2OH + R2OH + C5H10Y	3.9E13	0	5200
C5H11OH + B1O => R2OH + R20C4H9 + HCHO	1.3E6	2	5025
C5H11OH + B1O => R2OH + R189C4H9 + HCHO	1.3E6	2	5025
C6H13OH + B1O => R2OH + R2OH + C6H12Y	3.9E13	0	5200
C6H13OH + B1O => R2OH + R35C5H11 + HCHO	1.3E6	2	5025
C6H13OH + B1O => R2OH + R192C5H11 + HCHO	1.3E6	2	5025
C8H17OH + B1O => R2OH + R2OH + C7H14Y	3.9E12	0	5200
C8H17OH + B1O => R2OH + R198C7H15 + HCHO	1.3E5	2	5025

RÉACTIONS DE MÉTATHÈSES DE CÉTONES

C2H6CO + R17C2H5OO => C2H5OOH + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R17C2H5OO => C2H5OOH + CH2COZ + R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R17C2H5OO => C2H5OOH + CH2COZ + R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R17C2H5OO => C2H5OOH + CH2COZ + R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R17C2H5OO => C2H5OOH + CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R30C3H7O2U => C3H8O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R30C3H7O2U => C3H8O2P + CH2COZ + R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R30C3H7O2U => C3H8O2P + CH2COZ + R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R30C3H7O2U => C3H8O2P + CH2COZ + R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R30C3H7O2U => C3H8O2P + CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R152C3H7O2U => C3H8O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R152C3H7O2U => C3H8O2P + CH2COZ + R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R152C3H7O2U => C3H8O2P + CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R152C3H7O2U => C3H8O2P + CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R152C3H7O2U => C3H8O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R31C4H9O2U => C4H10O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R31C4H9O2U => C4H10O2P + CH2COZ + R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R31C4H9O2U => C4H10O2P + CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R31C4H9O2U => C4H10O2P + CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R31C4H9O2U => C4H10O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000

C2H6CO + R154C4H9O2U => C4H10O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R154C4H9O2U => C4H10O2P + CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R154C4H9O2U => C4H10O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R154C4H9O2U => C4H10O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R154C4H9O2U=>C4H10O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R55C5H11O2U => C5H12O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R55C5H11O2U => C5H12O2P + CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R55C5H11O2U => C5H12O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R55C5H11O2U => C5H12O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R55C5H11O2U=>C5H12O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R104C5H11O2U => C5H12O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R104C5H11O2U => C5H12O2P+CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R104C5H11O2U=>C5H12O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R104C5H11O2U=>C5H12O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK+R104C5H11O2U=>C5H12O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R167C5H11O2U => C5H12O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R167C5H11O2U => C5H12O2P+CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R167C5H11O2U=>C5H12O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R167C5H11O2U=>C5H12O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK+R167C5H11O2U=>C5H12O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R47C6H13O2U => C6H14O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R47C6H13O2U => C6H14O2P + CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R47C6H13O2U => C6H14O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E12	0	20000
C6H12OK + R47C6H13O2U => C6H14O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R47C6H13O2U=>C6H14O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R88C6H13O2U => C6H14O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R88C6H13O2U => C6H14O2P + CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R88C6H13O2U => C6H14O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R88C6H13O2U => C6H14O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R88C6H13O2U=>C6H14O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R89C6H13O2U => C6H14O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R89C6H13O2U => C6H14O2P + CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R89C6H13O2U => C6H14O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R89C6H13O2U => C6H14O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R89C6H13O2U=>C6H14O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000

C2H6CO + R32C8H17O2U => C8H18O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R32C8H17O2U => C8H18O2P + CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R32C8H17O2U => C8H18O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R32C8H17O2U => C8H18O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R32C8H17O2U=>C8H18O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R34C8H17O2U => C8H18O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R34C8H17O2U => C8H18O2P + CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R34C8H17O2U => C8H18O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R34C8H17O2U => C8H18O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R34C8H17O2U=>C8H18O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R36C8H17O2U => C8H18O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R36C8H17O2U => C8H18O2P + CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R36C8H17O2U => C8H18O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R36C8H17O2U => C8H18O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R36C8H17O2U=>C8H18O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000
C2H6CO + R37C8H17O2U => C8H18O2P + CH2COZ + R4CH3	1.2E14	0	20000
C3H8CO + R37C8H17O2U => C8H18O2P + CH2COZ+R11C2H5	3.0E13	0	17500
C5H10OK + R37C8H17O2U => C8H18O2P+CH2COZ+R19C3H7	1.2E14	0	20000
C6H12OK + R37C8H17O2U => C8H18O2P+CH2COZ+R20C4H9	9.0E13	0	17500
C8H16OK + R37C8H17O2U=>C8H18O2P+CH2COZ+R33C6H13	1.2E14	0	20000

REACTIONS DE CH4 AVEC LES RADICAUX DU MECANISME DU *N*-OCTANE – CROISEMENT

CH4 + R19C3H7 => C3H8 + R4CH3	2.13E08	4.14	1.09E4
CH4 + R20C4H9 => C4H10 + R4CH3	2.5E08	4.14	1.09E4
CH4 + R189C4H9 => C4H10 + R4CH3	3.4E07	3.7	7989
CH4 + R35C5H11 => C5H12 + R4CH3	2.5E08	4.14	1.09E4
CH4 + R56C5H11 => C5H12 + R4CH3	3.4E07	3.7	7989
CH4 + R33C6H13 => C6H14 + R4CH3	2.5E08	4.14	1.09E4
CH4 + R48C6H13 => C6H14 + R4CH3	3.4E07	3.7	7989
CH4 + R49C6H13 => C6H14 + R4CH3	3.4E07	3.7	7989
CH4 + R26C8H17 => C8H18-1 + R4CH3	2.5E08	4.14	1.09E4
CH4 + R27C8H17 => C8H18-1 + R4CH3	3.4E07	3.7	7989
CH4 + R28C8H17 => C8H18-1 + R4CH3	3.4E07	3.7	7989
CH4 + R29C8H17 => C8H18-1 + R4CH3	3.4E07	3.7	7989
CH4 + R30C3H7O2U = C3H8O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R152C3H7O2U = C3H8O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R31C4H9O2U = C4H10O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R154C4H9O2U = C4H10O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R55C5H11O2U = C5H12O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R104C5H11O2U = C5H12O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3

CH4 + R167C5H11O2U = C5H12O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R47C6H13O2U = C6H14O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R88C6H13O2U = C6H14O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R89C6H13O2U = C6H14O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R37C8H17O2U = C8H18O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R36C8H17O2U = C8H18O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R34C8H17O2U = C8H18O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + R32C8H17O2U = C8H18O2P + R4CH3	3.9E12	0.0	24E3
CH4 + T1C3H7O => C3H7OH + R4CH3	1.6E13	0.0	8.8E3
CH4 + T2C3H7O => C3H7OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T3C4H9O => C4H10OL + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T4C4H9O => C4H10OL + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T5C6H13O => C6H13OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T6C6H13O => C6H13OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T7C6H13O => C6H13OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T8C5H11O => C5H11OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T9C5H11O => C5H11OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T10C5H11O => C5H11OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T11C8H17O => C8H17OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T12C8H17O => C8H17OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T13C8H17O => C8H17OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + T14C8H17O => C8H17OH + R4CH3	1.6E11	0.0	8.8E3
CH4 + R22CO2H => R4CH3 + CHOOH	6.0E+0012	0.0	17500
CH4 + RC2H3O2 => C2H3OOH + R4CH3	8.0E+0011	0.0	6800
CH4 + RC3H5O2 => C3H5OOH + R4CH3	8.0E+0011	0.0	6800
CH4 + RC4H7O2 => R4CH3 + C4H7OOH	8.0E+0011	0.0	6800
CH4 + RC5H9O2 => R4CH3 + C5H9OOH	8.0E+0011	0.0	6800
CH4 + RC6H11O2 => R4CH3 + C6H11OOH	8.0E+0011	0.0	6800
CH4 + RC7H13O2 => C7H13OOH + R4CH3	8.0E+0011	0.0	6800
CH4 + RC8H15O2 => C8H15OOH + R4CH3	8.0E+0011	0.0	6800

REACTIONS DE TERMINAISONS

R187C3H7 + R187C3H7 => C3H6Y + C3H8	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R19C3H7 => C3H6Y + C3H8	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R20C4H9 => C3H6Y + C4H10	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R189C4H9 => C3H6Y + C4H10	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R35C5H11 => C3H6Y + C5H12	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R56C5H11 => C3H6Y + C5H12	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R33C6H13 => C3H6Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R48C6H13 => C3H6Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R49C6H13 => C3H6Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R26C8H17 => C3H6Y + C5H12	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R27C8H17 => C3H6Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0

R187C3H7 + R28C8H17 => C3H6Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R187C3H7 + R29C8H17 => C3H6Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R20C4H9 => C4H8Y + C4H10	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R189C4H9 => C4H8Y + C4H10	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R35C5H11 => C4H8Y + C5H12	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R56C5H11 => C4H8Y + C5H12	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R33C6H13 => C4H8Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R48C6H13 => C4H8Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R49C6H13 => C4H8Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R26C8H17 => C4H8Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R27C8H17 => C4H8Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R28C8H17 => C4H8Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R20C4H9 + R29C8H17 => C4H8Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R189C4H9 + R189C4H9 => C4H8Y + C4H10	1.4E12	0.0	0.0
R189C4H9 + R35C5H11 => C4H8Y + C5H12	1.4E12	0.0	0.0
R189C4H9 + R56C5H11 => C4H8Y + C5H12	1.4E12	0.0	0.0
R189C4H9 + R33C6H13 => C4H8Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R189C4H9 + R48C6H13 => C4H8Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R189C4H9 + R49C6H13 => C4H8Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R189C4H9 + R26C8H17 => C4H8Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R189C4H9 + R27C8H17 => C4H8Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R189C4H9 + R28C8H17 => C4H8Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R189C4H9 + R29C8H17 => C4H8Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R35C5H11 + R35C5H11 => C5H10Y + C5H12	1.4E12	0.0	0.0
R35C5H11 + R56C5H11 => C5H10Y + C5H12	1.4E12	0.0	0.0
R35C5H11 + R33C6H13 => C5H10Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R35C5H11 + R48C6H13 => C5H10Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R35C5H11 + R49C6H13 => C5H10Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R35C5H11 + R26C8H17 => C5H10Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R35C5H11 + R27C8H17 => C5H10Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R35C5H11 + R28C8H17 => C5H10Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R35C5H11 + R29C8H17 => C5H10Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R56C5H11 + R56C5H11 => C5H10Y + C5H12	1.4E12	0.0	0.0
R56C5H11 + R33C6H13 => C5H10Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R56C5H11 + R48C6H13 => C5H10Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R56C5H11 + R49C6H13 => C5H10Y + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R56C5H11 + R26C8H17 => C5H10Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R56C5H11 + R27C8H17 => C5H10Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R56C5H11 + R28C8H17 => C5H10Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0

R56C5H11 + R29C8H17 => C5H10Y + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R33C6H13 + R33C6H13 => C6H12Z + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R33C6H13 + R48C6H13 => C6H12Z + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R33C6H13 + R49C6H13 => C6H12Z + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R33C6H13 + R26C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R33C6H13 + R27C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R33C6H13 + R28C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R33C6H13 + R29C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R48C6H13 + R48C6H13 => C6H12Z + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R48C6H13 + R49C6H13 => C6H12Z + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R48C6H13 + R26C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R48C6H13 + R27C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R48C6H13 + R28C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R48C6H13 + R29C8H17 => C6H12Z+ C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R49C6H13 + R49C6H13 => C6H12Z + C6H14	1.4E12	0.0	0.0
R49C6H13 + R26C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R49C6H13 + R27C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R49C6H13 + R28C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R49C6H13 + R29C8H17 => C6H12Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R26C8H17 + R26C8H17 => C8H16Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R26C8H17 + R27C8H17 => C8H16Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R26C8H17 + R28C8H17 => C8H16Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R26C8H17 + R29C8H17 => C8H16Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R27C8H17 + R27C8H17 => C8H16Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R27C8H17 + R28C8H17 => C8H16Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R27C8H17 + R29C8H17 => C8H16Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R28C8H17 + R28C8H17 => C8H16Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R28C8H17 + R29C8H17 => C8H16Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0
R29C8H17 + R29C8H17 => C8H16Z + C8H18-1	1.4E12	0.0	0.0

REACTIVITE DES HYDROCARBURES EN REPONSE A UNE INJECTION DE CO_2/O_2 DANS DES CONDITIONS DE RESERVOIRS PETROLIERS DEPLETES : MODELISATIONS EXPERIMENTALES ET NUMERIQUE

RESUME

Le stockage géologique du CO_2 et/ou la récupération assistée de pétrole par injection de CO_2 dans des réservoirs pétroliers, pourraient permettre de limiter le CO_2 atmosphérique. Cependant, le CO_2 peut être associé à de l'oxygène. Prédire l'évolution des hydrocarbures dans ces conditions, implique d'étudier les mécanismes de l'oxydation. Des expériences d'oxydation et des modélisations cinétiques détaillées ont été réalisées avec des composés modèles purs ou en mélange. La comparaison des résultats expérimentaux et de modélisation a permis la construction d'un mécanisme d'oxydation d'hydrocarbures, et a souligné les paramètres influençant l'apparition d'une auto-inflammation.

La bonne cohérence des expérimentations et des modélisations, est prometteuse pour le développement d'un outil de prédiction afin de déterminer la limite d'auto-inflammation ainsi que l'évolution de la composition des hydrocarbures, pour estimer la stabilité d'un système pétrolier en contexte d'injection de CO_2.

REACTIVITY OF HYDROCARBONS IN RESPONSE TO INJECTION OF A CO2/O2 MIXTURE UNDER DEPLETED RESERVOIR CONDITIONS: EXPERIMENTAL AND NUMERICAL MODELING

ABSTRACT

The geological storage of CO2 (CO2 Capture-Storage – CCS) and the Enhanced Oil Recovery (EOR) by CO2 injection into petroleum reservoirs could limit CO2 atmospheric accumulation. However, CO2 can be associated with oxygen. To predict the hydrocarbon evolution under these conditions involves the study of oxidation mechanisms. Oxidation experiment and kinetic detailed modeling were carried out with pure compounds.

The comparison between experimental and modeling results led to the construction of a hydrocarbon oxidation kinetic model and emphasized the parameters leading to auto ignition. The good agreement between our experiments and modeling are promising for the development of a tool predicting the critical temperature leading to auto-ignition and the evolution of hydrocarbon composition, to estimate the stability of a petroleum system in CO2 injection context.