

Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute Safaniya (Moyen Orient) : étude expérimentale, schéma cinétique par classes moléculaires et implications géochimiques

Tammam Al Darouich

▶ **To cite this version:**

Tammam Al Darouich. Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute Safaniya (Moyen Orient) : étude expérimentale, schéma cinétique par classes moléculaires et implications géochimiques. Chimie. Chimie ParisTech, 2005. Français. NNT : . pastel-00001352

HAL Id: pastel-00001352
https://pastel.hal.science/pastel-00001352

Submitted on 10 Sep 2010

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PIERRE & MARIE CURIE
LA SCIENCE A PARIS

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PARIS 6

Spécialité

Chimie Analytique

Présentée par

Mr. Tammam AL DAROUICH

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE PARIS 6

Sujet de thèse :

Stabilité thermique de la fraction aromatique de l'huile brute Safaniya (Moyen Orient) : étude expérimentale, schéma cinétique par classes moléculaires et implications géochimiques

soutenue le 11 juillet 2005

devant le jury composé de :

M. Marc JAVOY (Professeur, Université Paris 7)	Président
M. Pierre ALBRECHT (Directeur de recherches CNRS, Université Strasbourg I)	Rapporteur
M. Philippe GARRIGUES (Directeur de recherches CNRS, Université Bordeaux I)	Rapporteur
M. François BAUDIN (Professeur, Université Paris 6)	Examinateur
Mme Françoise BEHAR (Chef de département, IFP, Rueil-Malmaison)	Examinateur
M. Claude LARGEAU (Directeur de recherches CNRS, ENSCP)	Directeur de thèse

A ma mère,

A mon père,

A tous ceux que j'aime,

Dans ce monde et dans les mondes lointains.

Nos jours nous dévorent,

Comme si les heures passaient parmi nous,

Telles des lionnes.....

Al Ma’arri (poète syrien 973-1057)

Avant-propos

Je tiens avant tout à remercier M. Bernard Coletta qui m'a accueilli au sein de la direction Géologie-Géochimie à l'Institut Français du pétrole.

Toute ma gratitude à Mme Françoise Behar, chef du département de Géochimie et responsable de ma thèse à l'IFP pour son accueil, son soutien et le temps qu'elle a consacré pour encadrer cette thèse tout au long de ces trois années.

Je suis très reconnaissant à mon directeur de thèse, M. Claude Largeau qui m'a encouragé après mon stage de DEA effectué dans son laboratoire à poursuivre la recherche, puis m'a guidé pendant ces années de thèse avec sa grande expérience et ses précieux conseils.

Je tiens à remercier M. Philippe Garrigues et M. Pierre Albrecht d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce mémoire ; je remercie également M. Marc Javoy et M. François Baudin d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Mme Hélène Budzinski directrice du Laboratoire de Physico- et Toxico-Chimie des Systèmes Naturels à l'Université Bordeaux I et tous les membres de son équipe pour m'avoir gentiment accueilli pendant deux semaines.

Un grand merci à tous les membres du Laboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique à l'ENSCP : Béatrice, Joëlle, Sylvie, Pierre, Isabelle, Mouhamed, Katell, Laurent, et Nicolas pour leur sympathie ; et un merci particulier à Odile qui m'a beaucoup aidé dans les démarches administratives au début de la thèse.

Très importante aura été l'aide apportée par tout le personnel du département de Géochimie à l'IFP et surtout François, Gérard, Thierry, Christelle, Martine, Ramon et Isabelle Lévêque. Un merci particulier à Claudette pour son aide et son encouragement permanent.

Je tiens également à remercier Mireille pour les discussions fructueuses, sa gentillesse et son soutien.

Mes remerciements vont également à Valérie, Yvon, Alain, Caroline, Anne Battani, Anne Fafet, Isabelle Kowalewski, Luc, Elodie, Damien et Yannick pour leur amabilité.

Merci à Violaine pour son sourire et son encouragement permanent.

Mes remerciements vont également à Eric, le bon vivant, pour son aide, son soutien et les bons moments passés ensemble.

Je remercie chaleureusement Sonia pour son grand cœur, sa sympathie et son amitié.

J'aimerais dire merci de tout mon coeur à Cyril, avec qui j'ai partagé pendant trois ans non seulement le bureau, les longues journées de travail, les autoclaves et le GC mais en plus une amitié sincère, de bons voyages, beaucoup de rires et d'agréables moments.

Je désire également saluer la paire de doctorants subtils de la Géochimie, J.P. et Jérémie; au fil du temps (et du café), j'ai noué avec vous une amitié véritable (d'après Aristote il n'y a d'amitié véritable qu'entre sages !!), nous avons échangé nos idées, nos opinions, nos soucis et nos musiques, c'est une expérience humaine extrêmement enrichissante et je garderai de vous un excellent souvenir.

Un grand merci à Youssra, Yassar, Feras, Iyas, Philippe, Fadi, Alya, Frédéric, Sandra, Sandrine et Thomas pour votre présence et votre amitié.

J'aimerais également dire merci à Lama, Iyad, Bachar, Mustapha, Rami, un groupe dont la solidarité a beaucoup joué dans les moments difficiles.

Et enfin un grand merci à mes parents auxquels je dédie ce mémoire, à mes frères: Mazen, Azzam, Bachar, Rami et Fadi et à tous mes amis en Syrie et surtout à Massyaf, ville de lumière et des « frères de la pureté », pour votre soutien qui m'était fort utile, vous êtes restés présents dans mon esprit malgré l'éloignement.

Table de matières

Page

Avant propos……... 7

Table de matières…….. 9

Abréviations……..……..…….. 15

Symboles…….. 16

Introduction générale……..……..... 17

Chapitre I

Cadre de l'étude

I.1. Formation du pétrole dans les bassins sédimentaires……..…….. 23

I.1.1. Formation du kérogène…….…… 23

- Origine de la matière organique sédimentaire…….…… 23
- Enfouissement de la matière organique…….…….. 23
- Maturation de la matière organique, la diagenèse……... 24
- Préservation sélective…….. 24
- Sulfuration naturelle…… 25
- L'encapsulation des protéines…….. 25
- La réticulation oxidative……..... 25
- Protection par des minerais argileux…… 25

I.1.2. Caractérisation et classification des kérogènes……..……... 25

I.1.3. Genèse du pétrole…….. 27

- La catagenèse…… 27
- La métagenèse…….. 27

I.1.4. Migration du pétrole……. 27
I.1.5. Evolution du pétrole dans le système pétrolier……. 28
I.1.5.1. Craquage thermique secondaire…….. 28
I.1.5.2. Biodégradation et lessivage à l'eau……. 28
I.1.6. Composition du pétrole……. 30
I.1.7. Classification des huiles brutes……. 30
I.1.7.1. Classification des huiles du point de vue géochimiste……..... 30
I.1.7.2. Classification des huiles du point des raffineurs…….. 32
I.2. Modélisation du craquage thermique…….……... 32
I.2.1. principe…….…… 32
I.2.3. Rappels cinétiques…… 33
I.2.3. Schémas cinétiques…….…….. 35
- Approche théorique……. 35
- Approche empirique...…… 35
- Discussion……..... 35
I.2.4. Travaux antérieurs ……... 36
I.2.4.1. Craquage thermique de composés modèles…….…... 36
I.2.4.1.1. Craquage thermique de composés saturés……. 36
I.2.4.1.2. Craquage thermique de composés aromatiques……. 39
I.2.4.1.3. Craquage thermique de mélanges…….. 44
I.2.4.2 Modèles cinétiques ……...…….. 45
I.2.4.2.1. Modèles théoriques ……..... 45
I.2.4.2.2 Modèles empiriques compositionnels…...……..... 46
- Modèles de l'IFP (1988, 1991, 1992, 1999)…...……...…….. 46
- Modèles de Braun et Burnham (1990, 1992)……..... 50
- Modèle de Kuo et Michael (1994)……..……... 51
I.2.5. Rôle de la pression dans les réactions de craquage…….……...……. 52
I.2.5.1. Etude théorique……...……. 52
I.2.5.2. Travaux antérieurs…….. 54
I.2.5.2.1. Effet de la pression sur le craquage du kérogène……. 54
I.2.5.2.2. Effet de la pression sur le craquage des hydrocarbures saturés 54
I.2.5.2.3. Effet de la pression sur le craquage des hydrocarbures
Aromatiques…….. 56

I.2.5.2.4. Effet de la pression sur le craquage des mélanges……... 57
I.2.5.2.5. Effet de la pression sur le craquage des huiles…… 57
I.2.5.2.5. Discussion…… 58

I.3. Objectifs de la thèse……..……. 58
I.4. Stratégie générale……... 60
- Choix de l'échantillon…….……..... 60
- Isolement et caractérisation de la fraction aromatique…….. 60
- Pyrolyse de la fraction aromatique…….……... 61
- Elaboration du schéma cinétique compositionnel……. 61
- Etude sur l'effet de la pression sur la stabilité thermique de la fraction aromatique……..... 61
Références bibliographiques du chapitre I……..……. 62

Chapitre II

Séparation et Caractérisation de la Fraction Aromatique C_{15-} de l'Huile Brute Safaniya

Résumé……..……..... 73
II.1. Introduction……..……..... 77
II.2. Echantillon ……...…….. 81
II.3. Isolement de la fraction aromatique par chromatographie en phase liquide…… 84
II.3.1. Séparation des fractions saturée et aromatique sur mini-colonne……. 84
II.3.2. Isolement préparatif de la fraction aromatique ……..... 87
II.4. Caractérisation de la fraction aromatique……. 89
II.4.1. Fractionnement par PHPLC……..... 89
II.4.2. Identification moléculaire par GC/MS…… 90
II.4.3. Analyse quantitative par GC-FID ……..... 91
II.5. Conclusions ……. 95
Annexe : tableau des composées monoaromatiques et diaromatiques et de leurs pourcentage dans la fraction 250- °C……..……. 96
Références bibliographiques du chapitre II ……..……..…. 99

Chapitre III

Craquage Thermique de la Fraction Aromatique Légère de l'Huile Brute Safaniya - Etude Expérimental et Modélisation Compositionnelle par Classes Moléculaire

Résumé……...……. 105
III.1. Introduction……. 109
III.2. Matériels et méthodes……. 111
III.2.1. Echantillon……. 111
III.2.2. Préparation des tubes en or…… 112
III.2.3. Pyrolyses…… 112
III.2.4. Analyse des gaz…….. 113
III.2.5. Analyse de l'extrait…… 115
III.2.6. Analyses par GC/MS…….. 116
III.2.7. Analyse par GC-FID…….. 117
III.2.8 Fractionnement par HPLC…….. 117
III.2.9. Conditions de pyrolyse et définition de la conversion globale…….. 118
III.3. Résultats et discussion……. 119
III.3.1. Balayage en température…… 119
III.3.2. Etude pyrolytique……... 121
III.3.2.1. Résultats quantitatifs……. 121
III.3.2.2. Evolution des différentes classes moléculaires de la charge en fonction de la conversion……... 122
III.3.2.3. Evolution des nouveaux types de composés produits lors des pyrolyses en fonction de la conversion……..... 125
III.3.3. Cinétique…… 131
III.3.3.1. Craquage des classes moléculaires de réactifs instables……... 132
III.3.3.2. Craquage secondaire des classes de produits instables……. 136
III.3.3.3. Modélisation compositionnelle……. 139
III.3.3.4. Comparaison entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées à partir du modèle optimisé…… 143
III.3.3.5. Extrapolation aux conditions géologiques…… 148
III.4. Conclusions……..... 153
Références bibliographiques du chapitre III……..…….…. 155

Chapitre IV

Effet de la Pression sur le Craquage Thermique de la Fraction Aromatique Légère de l'Huile Brute Safaniya - Implications en prospects profonds

Résumé……. 161
IV.1. Introduction……. 165
IV.2. Matériels et méthodes……. 170
IV.3. Résultats et discussion…… 173
IV.3.1. Etude pyrolytique……... 173
IV.3.2.1. Résultas quantitatifs…….. 173
IV.3.2.2. Effet de la pression sur les différentes classes moléculaires de la charge……..... 174
IV.3.2.3. Effet de la pression sur les nouveaux types de composés produitslors des pyrolyses……..... 177
IV.3.2. Intégration de l'effet de la pression dans le modèle cinétique……... 179
IV.3.3. Implications en prospects profonds……... 181
IV.4. Conclusions……..... 184
Références bibliographiques du chapitre IV……..…….…. 185

Conclusions Générales…… 189

Références bibliographiques…… 199

Annexes…… 213
Annexe 1: Mise au point du fractionnement Sat-Aro par chromatographie sur colonne préparative …….. 215
Annexe 2: Photographies et schémas des dispositifs expérimentaux…… 225

ABREVIATIONS

Aro	Aromatique
BT	Benzothiophène
BTXN	Benzène + Toluène + Xylènes + Naphtalène
CL	Chromatographie en phase liquide
DB	Décylbenzène
DBT	Dibenzothiophène
DCM	Dichlorométhane
DDB	Dodécylbenzène
FID	Détecteur à ionisation de flamme
FRR	Facteur relatif de réponse
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GOR	Ratio huile/gaz
HC	Hydrocarbure
HPLC	Chromatographie en phase liquide haute performance
MA ou MY	Million d'années
MO	Matière organique
1-MeNaph	1-méthyl naphtalène
9-MePh	9-méthyl phénanthrène
MPLC	Chromatographie en phase liquide moyenne performance
Naph	Naphtalène
1-MePy	1-MéthylPyrène
Pi	Point initial
Sat	Saturé
SID	Détection sélective d'ions
SM	Spectrométrie de masse
TLC	Chromatographie en couche mince

SYMBOLES

A	Facteur de fréquence
E_a	Energie d'activation
F	Fonction d'erreur
k	Constante de vitesse
n	Nombre de moles
P	Pression
R	Constante de gaz parfait
t	Temps
T	Température
X_{ij}	Coefficient stœchiométrique
δ	Ecart moyen
$\Delta V^{\neq}$	Volume d'activation
η	Viscosité

Introduction générale

Introduction générale

L'évolution de la matière organique sédimentaire est caractérisée chronologiquement par trois étapes : la diagenèse, la catagenèse et la métagenèse. Le pétrole généré pendant la catagenèse est expulsé de la roche mère, avant de migrer vers la roche réservoir où il subit des processus naturels qui ont lieu à basse température (50-220°C) et pendant des temps géologiques (10-350 MA). Il est admis (Tissot et Welte, 1984) que l'évolution thermique des huiles est contrôlée par la cinétique de craquage. La connaissance de cette évolution thermique contribue à la réduction des risques en exploration pétrolière en améliorant la prédiction des quantités et de la qualité des fluides pétroliers. Pour étudier ces processus au laboratoire, les géochimistes simulent le craquage par des expériences de pyrolyse à des températures plus élevées (250-550 °C). (Monthioux et al. 1985, Burnham et al. 1990, Ungerer, 1990 Behar et al., 1991, Lewan, 1993). A ces températures les réactions sont assez rapides pour mettre en évidence le craquage en un temps acceptable (quelques minutes à deux mois). Les résultats de ces expériences sont interprétés par l'écriture d'un nombre limité de réactions de craquage. Ces réactions ne reflètent pas les mécanismes chimiques complexes intervenant dans les conditions naturelles, mais rendent compte des bilans massiques expérimentaux ce qui justifie leur appellation "réactions stœchiométriques". A partir de ces réactions un modèle cinétique compositionnel est élaboré et son extrapolation aux conditions géologiques permet de tester sa validité.

Un des premiers modèles compositionnels a été élaboré à l'IFP par Behar et al. (1991), son implantation dans le logiciel de modélisation TemisComp a montré sa capacité de prédiction lors de son application dans différents contextes géologiques. Mais il s'est révélé peu prédictif dans les cas des zones hautes pressions - hautes températures (HP-HT) (Vandenbrouke et al. 1999). La discordance entre les résultats simulés et les valeurs observées trouve pour origine les simplifications effectuées lors de l'élaboration du modèle, surtout pour les composés aromatiques, dont la stabilité thermique est relativement mal connue. Quelques études ont été effectuées sur des composés aromatiques isolés afin de déterminer leurs

paramètres cinétiques (Behar et al., 1999, 2002, Lorant et al., 2000, Burklé, 2001). Néanmoins, il y a un besoin de comprendre et de modéliser le craquage thermique des fractions aromatiques naturelles dans les huiles.

Dans ce cadre, l'objectif de cette thèse est d'étudier la stabilité thermique des composés aromatiques par pyrolyse de la fraction aromatique d'huile réelle et la modélisation du craquage par l'écriture d'un schéma cinétique compositionnel permettant de prédire leur stabilité dans les conditions géologiques.

Le second objectif est d'évaluer l'effet de la pression sur la stabilité thermique des fractions aromatiques. L'existence éventuelle d'un tel effet va être traduite par l'introduction dans le schéma d'un facteur de dépendance (Volume d'activation).

Ce mémoire comporte quatre chapitres. Le premier chapitre présente le cadre de l'étude avec un rappel des principales données bibliographiques concernant l'origine de la matière organique sédimentaire et son évolution thermique, la composition du pétrole, et les études cinétiques sur le craquage thermique des composés modèles et des huiles. Les trois autres chapitres qui couvrent l'ensemble des travaux expérimentaux et les résultats acquis lors de cette thèse sont rédigés en anglais sous formes d'articles publiés ou soumis à la publication. Le deuxième chapitre est consacré à la préparation de la fraction aromatique et à sa caractérisation chimique détaillée qualitative et quantitative. Dans le troisième chapitre l'étude pyrolytique de la fraction aromatique et la modélisation compositionnelle du craquage thermique sont présentés. Le dernier chapitre est consacré à l'étude spécifique sur le rôle de la pression et aux implications géochimiques qui en résultent.

Ce mémoire se termine par une conclusion générale et une liste complète des références bibliographiques pour l'ensemble des chapitres avec quelques annexes, la première décrit la mise au point de la séparation des fractions saturés et aromatiques par chromatographie en phase liquide et la deuxièmes présente des photographies et des schémas des dispositifs expérimentaux

CHAPITRE I

Cadre de l’étude

Chapitre I: Cadre de l'étude

Ce premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur l'origine et le devenir de la matière organique sédimentaire qui est à l'origine du kérogène, lui-même précurseur du pétrole. Puis, l'état de l'art des études cinétiques de craquage thermique des produits pétroliers et la modélisation de ces réactions sont présentés. Les objectifs de ce travail et le plan de recherche suivi pour les atteindre sont ensuite exposés.

I.1. Formation du pétrole dans les bassins sédimentaires

I.1.1. Formation du kérogène

- Origine de la matière organique sédimentaire

Après la mort des organismes vivants la majeure partie de leurs débris est réutilisée dans le cycle biologique du carbone organique, sauf une fraction très faible (ca. 1%) qui s'accumule dans les sédiments (Durand, 1980, Tissot et Welte, 1984). La dégradation de ces matières passe par plusieurs étapes d'évolution qui s'étendent sur des temps géologiques variables.

Les principaux organismes vivants qui sont à l'origine de la matière organique sont le phytoplancton, le zooplancton, les végétaux et les bactéries

Ces organismes sont constitués de lipides, de protéines et d'hydrates de carbone. La lignine fait partie également des constituants majeurs des végétaux supérieurs. Parmi ces constituants, ce sont les lipides et la lignine qui échappent le plus facilement au cycle biologique du carbone.

- Enfouissement de la matière organique

Pour que la matière organique puisse échapper au cycle biologique, il lui faut un milieu anoxique favorable à sa préservation. Un milieu aquatique est considérée comme anoxique s'il contient moins de 0.1 ml/l d'oxygène dissout (Rhodes et Morse, 1971).

La matière organique sédimente au fond des mers, des lacs ou des deltas. Un bassin

sédimentaire se forme par l'accumulation de couches successives de sédiments. Au fur et à mesure de l'enfouissement il y a augmentation de la pression et de la température. La première est une conséquence mécanique de l'accumulation des sédiments et la deuxième est due à l'existence de sources de chaleurs internes à la terre. L'élévation de la température est traduite par un *gradient géothermique* qui dépend du temps et des régions. Le gradient actuel moyen est estimé à 30°C/km (Sallé et Debyser, 1976).

- Maturation de la matière organique, la diagenèse:

L'ensemble des transformations physico-chimiques et micro biologiques que subit la matière organique directement après son enfouissement, est appelé diagenèse. Ce sont des transformations précoces qui ont lieu à faible températures (<60°C) et à faible profondeur (dans le premier kilomètre de l'enfouissement). Dans cette étape l'activité bactérienne continue de jouer un rôle important et elle est responsable de la production du méthane biogénique. La polycondesation des matières organiques, les transforme en acides fulviques et humiques. Un élément clé de ces transformations est la perte des groupements fonctionnels, la perte d'azote et d'oxygène (Huc, 1980). A la fin de la diagenèse la matière organique sédimentaire est transformée en bitume et en kérogène. Le bitume étant la partie soluble de la matière organique sédimentaire et le kérogène sa partie insoluble. *Le kérogène est une géomacromolécule organique très complexe insoluble dans les solvants usuels* (Durand, 1980, Tissot et Welte, 1984). Il est stable et inerte chimiquement.

Jusque dans les années 80, le mécanisme de dégradation-recondesation a été considéré la seule voie de formation des kérogènes à partir des matières organiques. Des études récentes ont montré l'existence d'autres voies possibles comme la préservation sélective et la sulfuration naturelle.

- Préservation sélective

Des organismes vivants, comme certaines microalgues produisent des biomacromolécules insolubles et très résistantes à la dégradation chimique et biologique. Elles gardent donc leurs structures, alors que les autres constituants de la biomasse subissent une dégradation et une minéralisation. Les travaux de recherche de l'équipe de C.Largeau ont mis en évidence le rôle de cette voie dans la formation des kérogènes (Berkaloff et al., 1983, Largeau et al., 1986, Derenne et al., 1991). Ces kérogènes contiennent souvent des structures lamellaires fines provenant de la préservation sélective des parois des cellules des microalgues.

- Sulfuration naturelle

En milieu anaérobie, les bactéries sulfato-réductrices produisent de l'H_2S qui peut réagir avec certains lipides et sucres présents dans le milieu (Sinninghe Damsté et al., 1990, 1998). L'incorporation du soufre se fait par réticulation des chaînes alkyles en formant des ponts soufre. Le produit de ce processus est une macromolécule très complexe et résistante aux bactéries. Cette voie de préservation donne naissance à des kérogènes homogènes, amorphes et gélifiés (Boussafir et al. 1995, Mongenot et al., 1997, 1999, 2000).

D'autres voies de préservation de la matière organiques commencent d'être prises en considération, il s'agit de:

- L'encapsulation des protéines

La présence des protéines, pourtant connues comme composés labiles (biodégradables et minéralisables), dans des sédiment récents et anciens (140 MA) est expliquée par leur encapsulation dans des matrices organiques résistantes (Gracelette-Lepecq et al., 2000, Zang et al., 2000, Mongenot et al., 2001).

- La réticulation oxidative

Certains kérogènes sont riches en oxygène, leurs structures sont caractérisées par des ponts oxygène, produits probablement par polymérisation oxydative en milieu oxique (Riboulleau et al., 2001).

- Protection par des minéraux argileux

Des composés labiles peuvent être protégés par adsorption sur des argiles sous forme de monocouche ce qui leur permet d'échapper à la dégradation diagénétique (Keil et al., 1994, Mayer, 1994).

I.1.2. Caractérisation et classification des kérogènes

Plusieurs techniques physiques et chimiques sont utilisées pour caractériser les kérogènes. L'analyse élémentaire étant la plus simple, elle est utilisée pour déterminer les teneurs en carbone, hydrogène, oxygène, azote et soufre du kérogène. C'est un outil qui permet d'établir le diagramme de Van Krevelen qui représente l'origine et l'évolution des kérogènes issus de différentes matières organiques (Durand et Monin, 1980).

Nous distinguons trois types principaux de kérogène selon leurs origines (Tissot et Welte, 1984):

-Type I: Ces kérogènes dérivent d'algues et de bactéries et ont une origine lacustre. Ils sont caractérisés par un rapport H/C élevé (~1.5) et un rapport O/C faible (~ 0.1). Ils contiennent principalement des chaînes hydrocarbonées et peu de structures cycliques et aromatiques.

-Type II: L'origine de ces kérogènes est la biomasse planctonique marine. Le rapport H/C est de l'ordre de 1.3 et le rapport O/C (~ 0.15). Les chaînes alkyles linéaires sont moins longues et la présence de structures cycliques et aromatiques est plus importante que dans le type I. Il y a un sous-type appelé type II-S qui a la particularité d'avoir une teneur élevée en soufre (8-14%). Ces kérogènes sont à l'origine des pétroles bruts riches en soufre.

-Type III: Ces kérogènes ont une origine végétale terrestre. Les rapports H/C et O/C sont de l'ordre de (0.7-0.9) et (0.3-0.4) respectivement. Ils contiennent des structures aromatiques et des fonctions oxygénées. Ils sont moins favorables à la génération de pétrole, mais ils donnent du gaz à grande profondeur.

Diagramme de Van Krevelen

Les trois types de kérogènes peuvent être présentés dans le diagramme de Van Krevelen (1961) où le rapport H/C est présenté en fonction du rapport O/C. Ce diagramme est très utilisé par les géochimistes pour la classification et le suivi de l'évolution de la matière organique. La figure I.1 montre les chemins que suit chaque type dans son parcours vers la maturité.

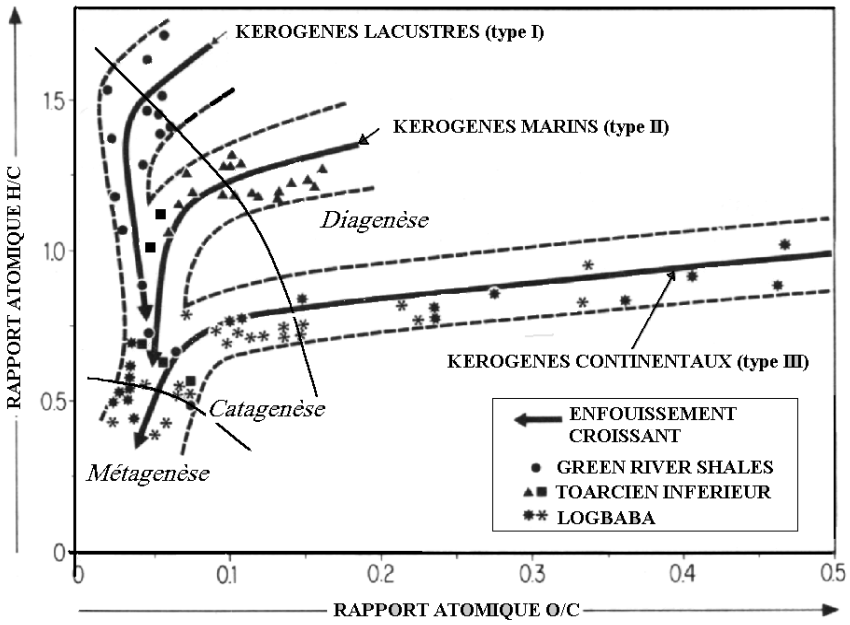


Figure I.1. Diagramme de Van Krevelen (d'après Durand et Monin, 1980)

I.1.3. Genèse du pétrole

- La catagenèse

Avec l'augmentation de l'enfouissement, le kérogène subit des températures et des pressions de plus en plus élevées. Dans cette deuxième étape de l'évolution de la matière organique sédimentaire, et à température supérieure à 60°C, le kérogène va subir la **catagenèse** que nous pouvons définir comme un processus de craquage thermique du kérogène conduisant à la formation de pétrole et de gaz.

La perte de substance du kérogène durant cette étape est considérable, la majeure partie du kérogène (50 à 90 % en masse) est transformée en produits fluides (gaz et liquides). Le kérogène résiduel est plus dense, pauvre en hydrogène et riche en carbone (Sallé et Debyser, 1976). Il a un caractère aromatique plus marqué (Pelet, 1980).

Une roche est considérée comme roche mère lorsqu'elle peut produire et expulser des hydrocarbures après avoir subi la diagenèse et la catagenèse (Tissot et Welte, 1984). Les facteurs les plus importants qui déterminent la quantité de pétrole qu'un système peut générer sont la richesse en carbone de la roche mère et le contenu en hydrogène du kérogène qu'elle contient.

La fenêtre à huile est l'intervalle de profondeur où la roche mère génère et expulse le maximum de pétrole, ce qui correspond à une température de 60°C à 120°C (Hunt, 1996). Les profondeurs correspondantes dépendent du bassin (2 à 4 km).

- La métagenèse

C'est la phase ultime de transformation de la matière organique sédimentaire. Il s'agit du craquage thermique du kérogène à haute température. Le méthane est quasiment le seul produit formé et sa production diminue au cours de la métagenèse. Les résidus solides commencent à prendre une structure graphitique (Hunt, 1996). La métagenèse a lieu à des températures supérieures à 150 °C. Néanmoins le méthane contenu dans les réservoirs pétroliers ne vient pas uniquement du craquage du kérogène. L'huile en place peut générer du gaz par craquage secondaire si elle est portée à une température suffisante.

I.1.4. Migration du pétrole

L'accroissement de l'enfouissement compacte la roche mère qui, sous l'effet de la pression expulse ses fluides. Le pétrole formé dans la roche mère compacte, quasi

imperméable et de porosité fine, est expulsé vers une roche de porosité supérieure (Sallé et Debyser, 1976), comme les grès ou les roches carbonatées. Cette roche est appelée *roche réservoir ou roche-magasin*.

L'estimation de la distance parcourue par le pétrole est difficile, elle est fonction de plusieurs facteurs : la nature du pétrole, les caractéristiques physiques et lithologiques du réservoir, l'histoire sédimentaire du bassin et les mouvements orogéniques (Sallé et Debyser, 1976). Elle peut être courte (de l'ordre du kilomètre) si les hydrocarbures rencontrent un obstacle et elle peut atteindre plusieurs centaines de kilomètres (Selley, 1998).

La direction de la migration du pétrole par rapport à la roche mère peut être verticale, latérale ou les deux à la fois (Hunt, 1996). La migration verticale peut dans des cas rares l'amener jusqu'à la surface, où il est exposé à l'évaporation et à la biodégradation.

I.1.5. Evolution des pétroles dans le système pétrolier

Le pétrole est thermodynamiquement métastable dans les conditions géologiques (Tissot et Welte, 1984). Sa composition dans les réservoirs varie dans le temps et en fonction de la température. Plusieurs facteurs influent sur ses constituants: le craquage thermique, la biodégradation, le lessivage à l'eau, l'adsorption, le désasphaltage et l'évaporation.

I.1.5.1. Craquage thermique des huiles

Le pétrole subit dans le réservoir une altération thermique appelée craquage secondaire. La température et le temps sont les facteurs principaux qui contrôlent ce processus et leurs effets sont compensatoires (Tissot et Welte, 1984). Avec l'augmentation de la profondeur et donc de la température le pétrole brut a tendance à devenir de plus en plus léger.

La compréhension, la simulation et la modélisation de ce processus sont les objectifs de nombreuses études dont ce travail fait partie (cf. §I.2).

I.1.5.2. Biodégradation et lessivage à l'eau des pétroles

Outre le craquage thermique, le pétrole peut subir dans le système pétrolier une biodégradation et/ou un lessivage à l'eau.

La biodégradation

Les roches sédimentaires et les eaux interstitielles contiennent une grande variété de

microorganismes qui peuvent utiliser les hydrocarbures comme source d'énergie pour leur métabolisme. Les bactéries susceptibles d'attaquer les hydrocarbures, sont apportées par les eaux météoriques. Elles vivent dans les réservoirs peu profonds, à une température inférieure à 80°C et dans un milieu chargé en eau riche en oxygène (Palmer, 1993, Hunt 1996). Il existe une centaine d'espèces capables de dégrader un ou plusieurs types d'hydrocarbures. Certaines bactéries sont capables d'adapter leur processus métabolique en fonction des hydrocarbures disponibles (Hunt, 1996). Le mécanisme général de l'attaque bactérienne consiste en l'oxydation de l'hydrocarbure en alcool, cétone et acide (Hunt, 1996). La biodégradation produit des huiles riches en composés lourds et pauvres en hydrocarbures.

Le degré de biodégradation d'un pétrole est ainsi classé de faible à extrême en fonction de l'élimination des biomarqueurs, dont l'ordre d'élimination est le suivant: les *n*-alcanes, les iso-alcanes, les alkylcycloalcanes, les alkylbenzènes, les bicycloalcanes, les stéranes, les hopanes, les diastéranes, les terpanes tricycliques, les stéroïdes triaromatiques et finalement les porphyrines (Hunt, 1996).

Tableau I.1. Modification des propriétés des pétroles dégradés (d'après Hunt, 1996)

Diminution	Augmentation
Gaz humide (C_2-C_6), surtout C_3	Asphaltènes et Résines (NSO)
Coupe gasoil-kérosène (C_6-C_{15})	Teneur en soufre et en Azote
Toutes les *n*-paraffines	Densité
Rapport gaz/huile (GOR)	Viscosité
	Teneur en métaux (V et Ni)

Lessivage à l'eau

La solubilité dans l'eau croit des *n*-paraffines vers les aromatiques en passant par les *iso*-paraffines et les naphtènes. Ce phénomène de dissolution dans les eaux souterraines concerne surtout la fraction C_{15-} . En général, la perte d'aromatiques légers est un indicateur que ce phénomène de lessivage a eu lieu et particulièrement la perte du benzène et du toluène. Les composés aromatiques soufrés sont encore plus solubles et donc plus lessivés (Palmer, 1993). Le lessivage peut arriver à des profondeurs faibles ou importantes, il augmente avec la température et diminue avec le degré de salinité de l'eau.

Ces deux phénomènes (biodégradation et lessivage) peuvent avoir lieu simultanément et il est parfois difficile de savoir lequel d'entre eux est responsable de l'altération.

I.1.6. Composition du pétrole brut

Le pétrole brut est un mélange très complexe de composés organiques. Les principales familles de composés sont les hydrocarbures saturés, les aromatiques, les résines et les asphaltènes. Les H.C. saturés forment le groupe majoritaire sauf dans les pétroles lourds dégradés. Cette famille comporte des *n*-alcanes, mais aussi des *iso*-alcanes et des *cyclo*-alcanes. La famille des hydrocarbures aromatiques contient des composés de 1 à 5 noyaux aromatiques, substitués par des groupements méthyles ou alkyles. Les composés soufrés des pétroles comportent des thiols, des sulfures, des thiophènes, des benzothiophènes, des dibenzothiophènes, des naphtothiophènes, et des bithiophènes. Les résines et les asphaltènes sont des molécules de haute masse moléculaire contenant des hétéroatomes : N, S et O, d'où l'appellation NSO. Le pétrole brut peut contenir des traces de métaux. Le Vanadium peut représenter jusqu'à 75% de la teneur en métaux suivi du Nickel.

Tableau I.2. Constituants élémentaires du pétrole (source IFP)

Elément	% en masse
Carbone	84 - 87
Hydrogène	11 - 14
Soufre	0.04 - 6
Oxygène	0.1 - 0.5
Azote	0.1 - 1.5
Métaux	0.005 - 0.0 15

I.1.7. Classification des huiles brutes

Les huiles brutes peuvent être caractérisées par leurs propriétés globales ou par les classes moléculaires qui les composent (Tissot et Welte, 1984).Les diverses méthodes de classification des pétroles bruts peuvent être groupées en deux catégories: classifications des géochimistes et classification des raffineurs (Selley, 1998).

I.1.7.1 Classification des huiles du point de vue géochimiste

Les géochimistes classent les pétroles par des méthodes qui rendent compte de leur origine, de leur histoire géologique, de leur maturité ou d'autres paramètres géochimiques. Cette classification suit celle des kérogènes. On distingue ainsi les huiles de type I, II et III.

Tissot et Welte (1984) donnent une classification en fonction de la composition majoritaire de l'huile. L'avantage de cette classification est sa possible utilisation pour l'étude de la maturité et de la dégradation des huiles (Selley, 1998).

Tableau I.3. Classification des huiles selon leurs compositions (d'après Tissot et Welte 1984)

Type	Proportions dans l'huile brute toppée à 210°C			nombre d'huile par classe (total = 541)
	SAT et ARO	P et N	Soufre (approximatif)	
Paraffinique	SAT > 50%	P>N et P>40%		100
Paraffinique-Naphténique	et	P≤40 et N≤40%	< 1%	217
Naphténique	ARO < 50%	N>P et N>40%		21
Aromatique intermédiaire	SAT ≤ 50%	P>10%		26
Aromatique asphaltique	et	P≥10% et N≤25%	> 1%	41
Aromatique naphténique	ARO ≥ 50%	P≥10% et N≥ 25%	généralement S<1%	36

SAT: saturés, ARO: composés aromatiques + résines + asphaltènes, P: paraffines, N: naphtènes.

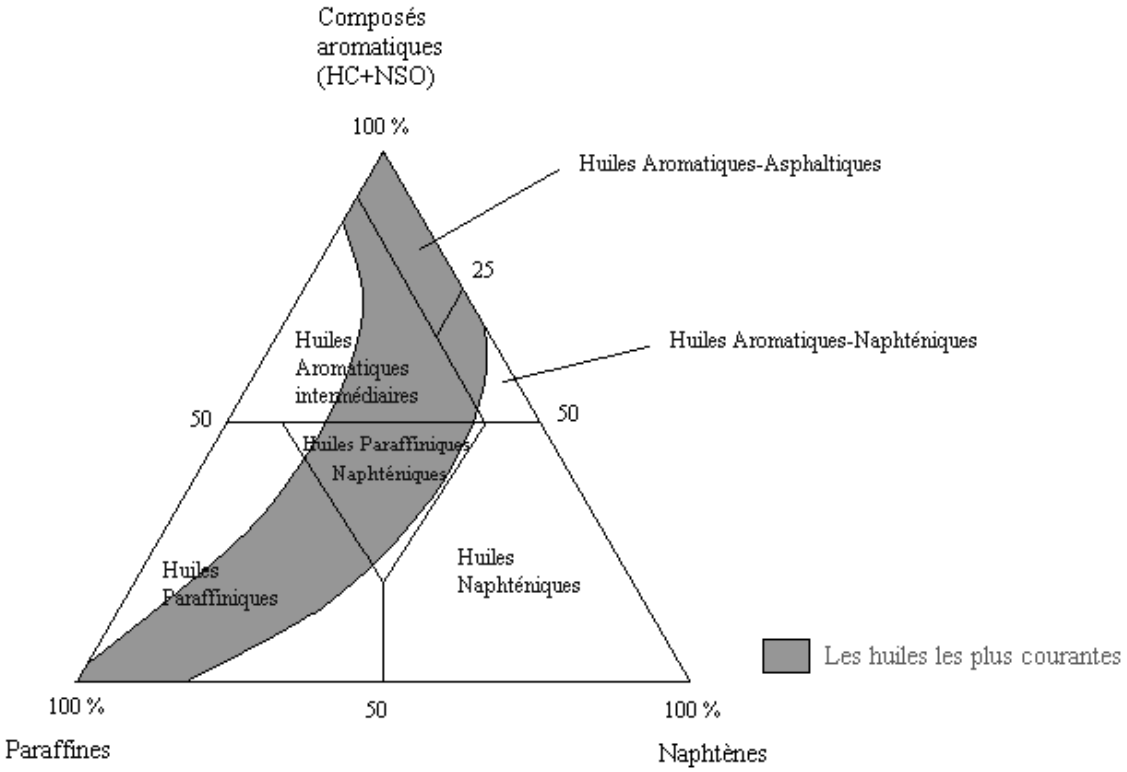


Figure I.2. Diagramme ternaire de classification des huiles (d'après Tissot et Welte 1984, et Selley 1998)

I.1.7.2. Classification des huiles du point de vue des raffineurs

Les raffineurs classent les huiles brutes en fonction des hydrocarbures contenus ou de leurs propriétés physiques.

Classification selon la densité

La densité est un critère important de qualité des pétroles bruts car elle constitue une indication sur les rendements des coupes pétrolières en raffinerie. Nous pouvons ainsi classer les bruts en trois types.

Tableau I.4. Classification des pétroles bruts selon la densité (source IFP)

Classe	Densité
Huile brute légère	0.800-0.830
Huile brute moyenne	0.830-0.890
Huile brute lourde	0.890-1

La gravité API peut remplacer la densité dans cette classification. Les deux paramètres sont inversement proportionnels; La gravité API est mesurée par un hydromètre avec une échelle développée à l'Institut Américain du Pétrole.

Classification selon la teneur en soufre

La teneur en soufre est un autre critère qui intéresse beaucoup les raffineurs car elle conditionne les traitements de désulfuration qu'ils devront effectuer pour atteindre les spécifications des différents produits pétroliers.

Tableau I.5. Classification des pétroles bruts selon leurs teneurs en soufre (source IFP)

Classe	S% (en masse)
Huile brute à basse teneur en soufre	< 0.6
Huile brute à haute teneur en soufre	> 0.6

I.2. Modélisation du craquage thermique des huiles

I.2.1. principe

Il est admis (Tissot et Welte, 1984) que l'évolution thermique des huiles est contrôlée

par la cinétique de craquage. Les processus naturels ont lieu à basse température (50-220°C) et pendant des longs temps (10-350 MA). Pour étudier ces réactions en laboratoire, les géochimistes simulent le craquage par des expériences de maturation artificielle à des températures plus élevées (250-550 °C).

I.2.2. Rappels cinétiques

Vitesse d'une réaction

La vitesse d'une réaction traduit la variation des concentrations des réactifs ou des produits avec le temps.

Pour une réaction de type (C → Produits) la vitesse de disparition du réactif est exprimée par:

$$v = - d[C]/dt = k [C]^n$$

avec k: constante de vitesse. Elle ne dépend que de la température.

n: ordre courant de la réaction.

Loi d'Arrhénius

La constante de vitesse k obéit en général à la loi empirique d'Arrhénius (1889) :

$$k = A. \exp(-E/R.T)$$

$$\text{ou } \ln k = -E/RT + \ln A$$

Avec A: facteur de fréquence ou facteur préexponentiel (en s^{-1} pour une réaction d'ordre 1)

E: Energie d'activation (en $kcal.mol^{-1}$)

R: Constante de gaz parfait (0.001987 $kcal.mol^{-1}.K^{-1}$)

T: Température absolue (Kelvin)

Dans cette loi, le facteur de fréquence et l'énergie d'activation sont considérés indépendants de la température ce qui n'est pas vrai dans l'absolu. La comparaison avec la théorie de l'état de transition montre que ces paramètres cinétiques dépendent de la température, mais l'approximation reste acceptable dans les applications pratiques (Burnham et Braun,1999).

Conversion

La conversion d'une réaction est le pourcentage du réactif ayant réagi par rapport à sa quantité initiale. Elle est donnée par la formule:

$$\text{Conversion} = 100 [1-C_r/C_0]$$

Avec C_r : Concentration résiduelle

C_0 : Concentration initiale.

Détermination des paramètres cinétiques

Pour une réaction d'ordre 1 on peut écrire:

ln (1-Conversion) = - k.t

Si on trace la courbe de ln (1-Conversion) en fonction du temps, on doit obtenir une droite dont la pente est (-k).

Si les constantes de vitesse suivent une loi d'Arrhénius, la courbe (ln k) en fonction de (1/RT) est une droite dont la pente est (-E) et l'ordonnée à l'origine est (lnA).

La figure I.3. montre la détermination des grandeurs cinétiques du craquage du dodécylbenzène (DDB) à partir de mesures expérimentales de conversion (Behar et al., 2002).

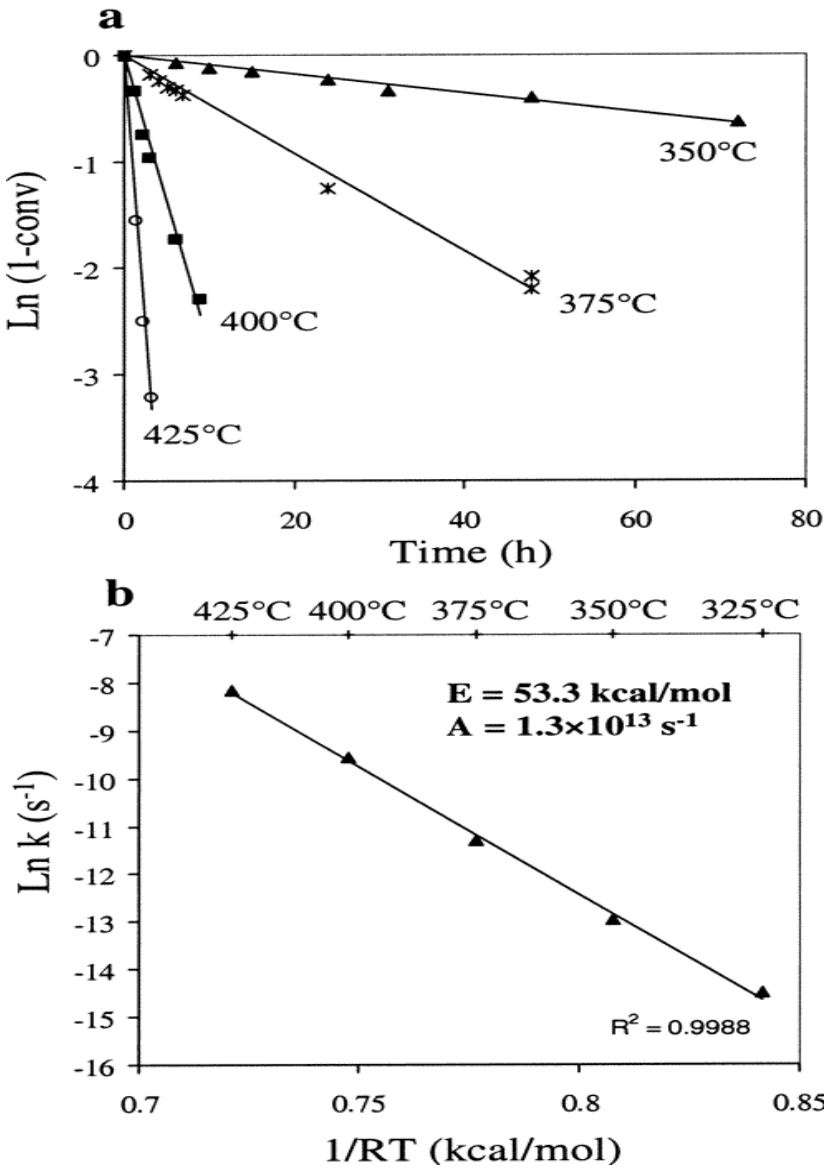


Figure I.3. Détermination expérimentale des paramètres cinétiques de craquage du DDB d'après Behar et al. (2002).

I.2.3. Schémas cinétiques

Deux approches sont possibles pour étudier la stabilité thermique des hydrocarbures, l'une est théorique et l'autre empirique.

Approche théorique

Dans un schéma théorique, il faut décrire précisément les mécanismes des réactions élémentaires. Les paramètres du modèle sont les constantes de vitesse des étapes élémentaires et les données thermochimiques correspondantes. Dans la logique d'un tel modèle la source des valeurs de ces paramètres est indépendante des expériences que le système cherche à modéliser (Savage, 2000). Ces valeurs peuvent être tirées de la littérature, calculées ou estimées. Le rôle des valeurs expérimentales n'intervient pas lors de la construction du modèle mais lors de sa validation.

Approche empirique

Un schéma cinétique empirique est construit par un nombre limité de réactions dont les paramètres cinétiques globaux sont directement calculés par la corrélation des résultats expérimentaux obtenus par une série d'expériences. Les réactions sont qualifiées de stœchiométriques lorsqu'elles rendent compte des bilans massiques et atomiques obtenus expérimentalement.

Dans un tel schéma, les composés ayant une structure similaire et donc une stabilité thermique similaire sont rassemblés dans une classe chimique. L'évolution de chaque classe est représentée dans le schéma cinétique par une seule réaction. L'optimisation de ce schéma permet d'aboutir à un modèle cinétique empirique.

Discussion

Le choix entre les deux approches est un sujet de controverse car chacune des deux approches a ses avantages et ses inconvénients. Le schéma théorique est plus proche de la réalité et comporte toutes les étapes élémentaires, néanmoins il faut d'abord pouvoir écrire le mécanisme radicalaire et connaître les propriétés cinétiques et thermochimiques de chaque étape élémentaire (Savage, 2000). Plusieurs auteurs ont établi un schéma cinétique radicalaire pour des cas simples de composés modèles (Freund et Olmstead, 1988; Dominé, 1989; Dominé et al., 1990,1992,1998; Kressmann, 1991), cependant le recours à cette approche n'est pas possible à l'heure actuelle pour les huiles réelles à cause de leur diversité et de leur complexité ce qui donne un nombre très élevé de réactions (plusieurs millions) et rend le

schéma réel très complexe. Une simplification apparaît ainsi indispensable pour réduire la taille du système comme le "lumping" d'espèces que Bounaceur (2001) a utilisé dans son modèle (cf. § I.2.4.2).

L'approche empirique n'a aucun fondement théorique mais permet d'obtenir des paramètres cinétiques globaux. Cette approche a l'avantage de répondre rapidement à la demande de l'industrie qui s'intéresse à l'aspect appliqué et prédictif des modèles cinétiques sans les détails de mécanismes radicalaires compliqués.

Les partisans du modèle réel reprochent au modèle empirique l'approximation sur l'ordre des réactions supposé 1 et le fait de prendre la même énergie d'activation dans les conditions de laboratoire et dans les conditions géologiques (Dominé, 1998). Malgré ces critiques, les modèles empiriques ont pu être extrapolés aux conditions géologiques et leur développement continue pour les rendre plus prédictifs. Il s'avère cependant raisonnable de faire un compromis entre les deux approches, les modèles réels servent à contraindre les modèles empiriques. En retour les modèles empiriques servent à valider les schémas réels.

I.2.4. Travaux antérieurs

Nous allons voir dans ce paragraphe les études expérimentales qui ont abordé la cinétique du craquage thermique de composés pétroliers et les modèles cinétiques publiés dans la littérature. Nous mettrons l'accent surtout sur les études effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que celles choisies pour cette étude.

I.2.4.1. Craquage thermique de composés modèles

L'étude de la réactivité thermique de composés modèles, seuls ou en mélange, apporte une contribution considérable à la compréhension du craquage thermique secondaire du pétrole.

I.2.4.1.1. Craquage thermique de composés saturés

Le craquage des hydrocarbures saturés a été étudié par plusieurs équipes et depuis longtemps. Sans donner une liste exhaustive des études dont la littérature est très riche, surtout en ce qui concerne les hydrocarbures saturés légers, nous citerons ici quelques exemples. Nous donnerons ensuite les corrélations de dépendance des constantes de vitesse avec le nombre de carbone, et finirons par le cas d'une paraffine lourde étudiée récemment à l'IFP dans le cadre des modèles géochimiques empiriques.

Rice et al. ont étudié les réactions de décomposition thermique des composés saturés et mis en évidence le mécanisme radicalaire en chaîne (Rice,1931, 1933; Rice et Herzfeld, 1934; Kossiakoff et Rice, 1943).

Fabuss et al (1964) ont étudié le craquage des paraffines (*n*-C_4 au *n*-C_{16}), des iso-paraffines (C_4 au C_{16}), et des naphtènes (C_6 au C_{12}).

Dominé (1987,1989, 1990) a étudié le craquage du *n*-hexane supercritique en milieu confiné et il a établi un modèle radicalaire de craquage comprenant 156 réactions. Un schéma simplifié du craquage du *n*-hexane a été publié par Dominé et Enguelard (1992), il comporte 31 réactions.

Le *n*-hexadécane (*n*-C_{16}) est probablement l'hydrocarbure le plus étudié dans la littérature; il a fait l'objet de différentes études dans des conditions variées de pyrolyse (par ex.: Voge et Good, 1949; Fabuss et al.; 1964; Groenendyk et al., 1970; Rebick, 1981; Blouri et al., 1985; Ford, 1986; Khorasheh and Gray, 1993; Song et al., 1994; Jackson et al., 1995; Wu et al., 1996; Watanabe et al., 2000; Burklé, 2001).

Yu et Eser (1997-a, 1997-b) ont étudié le craquage du *n*-C_{10}, *n*-C_{12} et *n*-C_{14} dans des conditions supercritiques et subcritiques.

Watanabe et al. (2001) ont proposé un modèle d'estimation de la constante globale de vitesse basé sur la théorie de Kossiakoff et Rice (1943), et ce pour les *n*-alcanes de *n*-C_3 à *n*-C_{32} pour une gamme de température de 300-700°C.

Corrélations entre la constante de vitesse et le nombre de carbone

Plusieurs chercheurs ont essayé d'établir une corrélation entre la constante de vitesse du craquage des *n*-alcanes d'une part et le nombre de carbones d'autre part. Tilicheev (1939), Voge et Good (1949) et Yu et Eser (1997-b) ont donné des corrélations empiriques établies à partir des données expérimentales, tandis que Watanabe et al. (2001) ont établi leur corrélation à partir de calculs théoriques. Le tableau I.6 donne ces corrélations et leurs domaines d'application et la figure I.4 présente une comparaison entre elles.

Tableau I.6. Corrélations entre la constante de vitesse et le nombre de carbone

Auteur	Corrélation	Remarques
Tilicheev (1939)	$k_{(C_i)}\ [s^{-1}] \approx (2{,}3\ i - 15{,}6) \times 10^{-5}$	Obtenue dans les conditions suivantes: *n*-C_{12} à *n*-C_{32} T = 425 °C, P = 150 bar
Voge et Good (1949)	$k_{(C_i)}\ [s^{-1}] \approx (i - 1)(1{,}75\ i - 3{,}9) \times 10^{-5}$	Obtenue dans les conditions suivantes: *n*-C_4 à *n*-C_{16} T = 500 °C, P = 1 bar
Yu et Eser (1997-b)	$\frac{k_{(C_i)}}{k_{(C_{12})}} \approx (1{,}89\,i - 12{,}3) \times 10^{-1}$	Obtenue dans les conditions suivantes: *n*-C_8 à *n*-C_{16} T = 425 °C, P = 1-150 bar
Watanabe et al. (2001)	$\frac{k_{(C_i)}}{k_{(C_{16})}} \approx \frac{(i-2)\sqrt{i-3}}{14\sqrt{13}}$	Relation théorique valable dans les conditions suivantes: *n*-C_3 à *n*-C_{32} Indépendante de T et de P

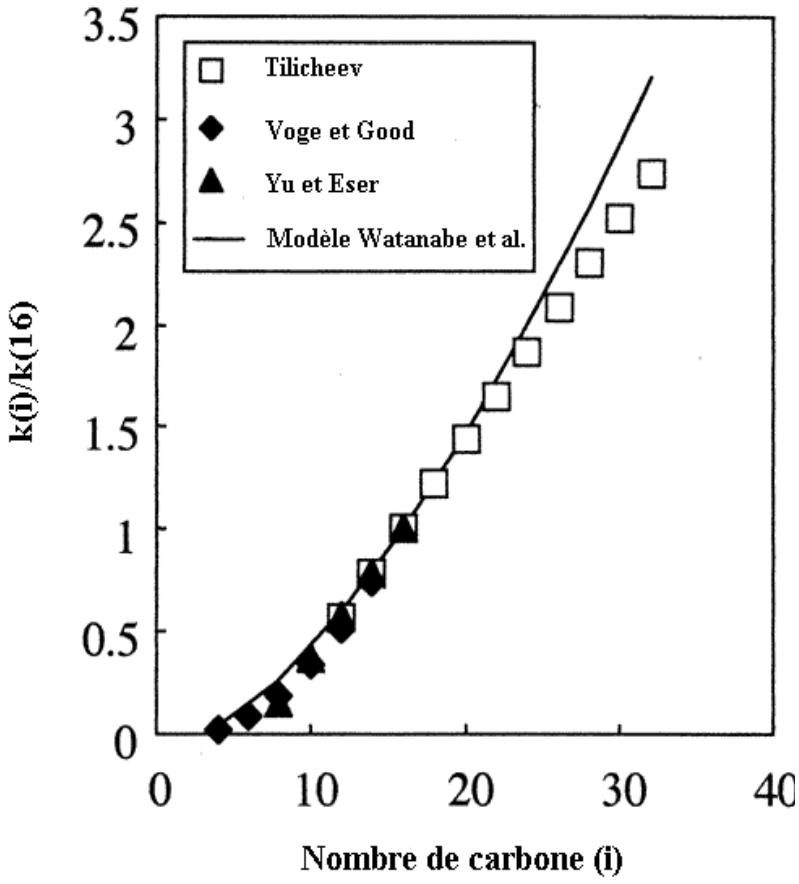


Figure I.4. Comparaison entre les rapports $k_{(C_i)}$/ $k_{(C_{16})}$ calculés à partir des 4 corrélations d'après Watanabe et al. (2001).

Craquage du n-C_{25} (Behar et Vandenbrouk 1996)

Le pentacosane (*n*-C_{25}) a été pyrolysé en milieu confiné à 120 bars pour des températures et des temps différents afin de déterminer la réaction globale et les paramètres cinétiques globaux.

- Températures 325 °C, 375 °C, 400 °C et 425 °C
- Durées: 1 à 360 h

Les auteurs ont vérifié expérimentalement que la réaction de disparition du *n*-C_{25} est d'ordre 1 et ont déterminé les paramètres cinétiques de la loi d'Arrhénius:

- Energie d'activation: E = 68,2 (kcal/mol)
- Facteur pré-exponentiel: $A = 6{,}1 \times 10^{17}$ (s^{-1})

La réaction globale de craquage est:

n-C_{25} → 2% C_1-C_4 + 31% C_7-C_{14} + 65% C_{14+}(sat) + 2% C_{14+}(aro)

Le résidu insoluble apparaît à un taux de conversion > 90% et cela veut dire qu'il est produit par des réactions de craquage secondaire. Les précurseurs de formation du coke sont les composés polyaromatiques.

Les auteurs ont montré que l'extrapolation des paramètres cinétiques aux conditions géologiques indique que le *n*-C_{25} se dégrade à une température supérieure à 180°C pour un temps de séjour supérieur à 10 millions d'années. Cela signifie que dans les réservoirs, les huiles riches en *n*-alcanes sont stables à haute température et, quand elles commencent à se dégrader, elles donnent des condensats stables au-dessus de 200°C pendant des temps de séjour similaires.

I.2.4.1.2. Craquage thermique des composés aromatiques

Les premiers travaux sur la pyrolyse des composés aromatiques n'avaient pas pour but la simulation du craquage secondaire naturel des huiles, mais plutôt des applications industrielles. Les études sur les composés aromatiques dans les huiles sont beaucoup moins abondantes que celles sur les composés saturés.

Craquage du benzène et de ses dérivés

Craquage du Benzène (Louw et Lucas, 1973) et (Brooks et al., 1979)

Louw et Lucas (1973) ont étudié la pyrolyse du benzène en phase gazeuse à 540 °C et à pression atmosphérique, dans un réacteur ouvert sous un flux d'azote. Ils ont trouvé que le benzène donne du biphényle via un mécanisme radicalaire dans lequel interviennent les

radicaux H et phényle.

Brooks et al (1979) ont étudié la pyrolyse du benzène dans un réacteur statique entre 600°C et 763 °C et ils ont remarqué que la réaction ne peut être mesurée à T < 600 °C. Le benzène sera désormais considéré comme un composé stable dans l'ensemble des schémas cinétiques élaborés par les différents auteurs.

Craquage de l'Ethylbenzène (Brooks et al., 1982) et (Domke et al., 2001)

Brooks et al. (1982) ont étudié la pyrolyse de l'éthylbenzène dans un réacteur statique à 510 °C. A faible conversion les deux principaux produits de pyrolyse sont l'hydrogène et le styrène, avec le méthane, le toluène, l'éthane, le benzène et des traces de composés lourds. Le mécanisme proposé est un mécanisme radicalaire complexe.

Domke et al. (2001) ont étudié la pyrolyse du l'éthylbenzène dans un réacteur TSR (Temperature Scanning Reactor) entre 540°C et 700°C. Ils ont trouvé que la réaction de disparition de l'éthylbenzène est d'ordre 1 avec les paramètres cinétiques suivants:

- Energie d'activation: E = 62,3 kcal/mol
- Facteur de fréquence : $A = 4{,}74 \times 10^{13}$ (s^{-1})

Craquage du butylbenzène (Freund et Olmstead, 1988)

Les auteurs ont élaboré un modèle du craquage du butylbenzène à partir de données tirées de la littérature ou estimées. Le mécanisme comporte 60 réactions radicalaires et 29 espèces chimiques. Les produits majeurs de la réaction sont le styrène, l'éthane, le toluène, le propylène et l'éthylène. Les paramètres cinétiques globaux de la réaction de disparition du butylbenzène sont:

- Energie d'activation : E = 52,9 kcal/mol
- Facteur de fréquence : $A = 1{,}1 \times 10^{12}$ (s^{-1})

Craquage du Dodecylbenzène (Behar et al. 2002)

Le Dodecylbenzène est pyrolysé en milieu fermé à 140 bars à 325 °C, 350 °C, 375 °C, 400°C et 425°C pour des durées de 1 à 72 h.

Pour l'ensemble des températures de travail la réaction globale obéit à une loi de vitesse de premier ordre. Les paramètres cinétiques trouvés sont:

- Energie d'activation: E = 53,3 kcal/mol
- Facteur de fréquence: $A = 1{,}3 \times 10^{13}$ (s^{-1})

Les produits majeurs du craquage (à une conversion > 30%) sont le toluène,

l'éthylbenzène, le *n*-C_{10} et le *n*-C_{11}. D'autres molécules en proportions plus faibles, ont été trouvées: le styrène, le α-decène, le α-undecène, et des alkylbenzènes.

Jusqu'à un taux de conversion de 88% les produits liquides constituent 98% de la charge. Les effluents gazeux sont très faibles et aucun résidu solide n'a été observé.

La réaction stœchiométrique de craquage (à 61,6%) est:

DDB → 14% C_7-C_{14} *n*-alcanes + 31% C_7-C_{14} aro + 55% C_{14+}

Les auteurs ont extrapolé ces paramètres cinétiques aux conditions géologiques ce qui a permis de prédire la décomposition des *n*-alkylaromatiques à une température inférieure à 160°C (avec un gradient de 1,25°C/MA). Ces paramètres indiquent que même dans la roche mère les *n*-alkylaromatiques se décomposent pendant la dernière étape du craquage du kérogène.

Les auteurs ont comparé les diagrammes d'Arrhénius des trois composés: *n*-C_{25}, 9-MPh et DDB et ils ont conclu que dans les conditions géologiques les paraffines lourdes sont les plus stables suivies des méthylaromatiques et ensuite des *n*-alkylaromatiques.

Craquage des composés polyaromatiques

Craquage des methylaromatiques et des alkylaromatiques (Smith et Savage, 1991,1992, 1993, 1994; Savage, 1995; Savage et Baxter, 1996)

Les auteurs ont étudié les mécanismes radicalaires de craquage des methylaromatiques et des alkylaromatiques. Smith et Savage (1992) ont étudié le craquage du 1-méthylpyrène et du 1-éthylpyrène à 400, 425 et 450 °C. Ils ont constaté que le premier donne essentiellement du pyrène et du diméthypyrène; et le deuxième du pyrène et du méthylpyrène. Ils ont, d'autre part proposé des mécanismes radicalaires pour les deux composés. Smith et Savage (1994) et Savage (1995) ont développé un modèle cinétique du craquage d'alkylaromatiques de longue chaîne, qu'ils ont validé par la pyrolyse du dodécylpyrène. Le transfert de l'hydrogène radicalaire est le processus dominant pendant toute la réaction et essentiellement pendant l'étape initiale. La réaction est autocatalysée par la dissociation de la liaison aryl-alkyl.

Craquage du 9-méthylphénanthrène (Behar et al. 1999)

Le 9-méthylphénénthrène (9-MPh) est pyrolysé en milieu fermé confiné à 120 bars pour des températures variables dans l'objectif de déterminer la réaction globale et les

paramètres cinétiques globaux.

- Températures: 400°C, 425°C et 452°C
- Temps: 1 à 216 h

La réaction de disparition du 9-MPh obéit à une loi d'ordre 1, avec les paramètres cinétiques suivants:

- Energie d'activation: E = 49.0 kcal/mol
- Facteur de fréquence: $A = 4{,}5 \times 10^{10}$ (s^{-1})

Les seuls produits du craquage plus légers que le 9-MPh sont le méthane et le phénanthrène, tous les autres produits sont plus lourds comme le diméthylphénanthrène .

Le facteur de fréquence obtenu est très faible par rapport à celui obtenu pour le craquage du *n*-C_{25} ($6{,}1 \times 10^{17}$). Ceci montre que dans les modèles empiriques, nous ne pouvons pas continuer à prendre un facteur de fréquence unique comme dans le premier modèle de Behar et al. (1991) (cf. § I.2.4.2.2).

Les auteurs ont comparé les diagrammes d'Arrhénius du *n*-C_{25} et du 9-MPh, les courbes se croisent à 315°C ce qui signifie une inversion de stabilité relative entre conditions de laboratoire et conditions naturelles. Le 9-MPh, plus stable que le *n*-C_{25} en laboratoire devient moins stable en bassin sédimentaire. Cela explique la composition des huiles trouvées dans des réservoirs profonds : elles sont appauvries en composés aromatiques et enrichies en *n*-alcanes.

Craquage du 1-méthylnaphtalène (Leininger, 2002)

Le 1-méthylnaphtalène est pyrolysé en milieu fermé dans les conditions suivantes:

- Pression: 140 bar
- Températures: 380, 443, 400 et 423°C
- Temps: 1 à 72 h

Pour l'ensemble des conditions de travail, la réaction globale obéit à une loi de vitesse de premier ordre. Les paramètres cinétiques globaux trouvés sont:

- Energie d'activation: E = 47,5 kcal/mol
- Facteur de fréquence: $A = 7.6 \times 10^{9}$ (s^{-1})

Les principaux produits de craquage sont les produits lourds C_{20+aro} (ca. 59 %), le naphtalène (ca. 32 %). Une faible proportion de produits légers (C_6-C_{14}) est également formée (ca. 6 %). Le méthane n'a pas été quantifié mais sa teneur estimée est faible. Les paramètres cinétiques trouvés sont très proches de ceux trouvés pour le 9-MPh, ce qui illustre la faible

influence de l'effet de cycle sur le craquage. Ce résultat est très important car il justifie la considération des méthylaromatiques comme une famille ayant une stabilité thermique identique.

Craquage des naphténoaromatiques

Craquage du 2-Dodécyl-9,10-dihydrophénanthrène

Savage et Baxter (1996) ont étudié le craquage du 2-Dodécyl-9,10-dihydrophénanthrène. Ils ont trouvé que la réaction globale de disparition du réactif est d'ordre 1 avec les paramètres cinétiques suivants:

- Energie d'activation : E = 54.5 kcal/mol
- Facteur de fréquence : $A = 4 \times 10^{13}$ (s^{-1})

Les auteurs ont distingué quatre voies de décomposition primaire du 2-Dodécyl-9,10-dihydrophénanthrène dont la plus importante est la déshydrogénation qui mène à la formation de 2-Dodécylphénanthrène, les trois autres voies passent par la coupure d'une liaison C-C. Des réactions secondaires et tertiaires se succèdent et les principaux produits à haute conversion sont le 2-méthylphénanthrène et le 2-éthylphénanthrène.

Craquage thermique de la tétraline

Le craquage de la tétraline a été étudié par plusieurs auteurs dans des conditions différentes (Yen et al., 1976; Frantz, 1984; Hooper et al., 1978; Grigor'eva et al., 1991; Khorasheh et Gray, 1993). Yu et Eser (1998) ont calculé les paramètres cinétique apparents du craquage (E = 58 kcal/mol et $A = 3{,}5 \times 10^{12}$ s^{-1}). A partir des résultats disponibles dans la littérature, Bounaceur et al. (2000) ont proposé un schéma cinétique radicalaire de 132 réactions pour rendre compte des mécanismes de formation des principaux produits formés: le 1-méthylindane, le naphtalène et le *n*-butylbenzène. Poutsma (2002) a construit un autre schéma radicalaire. De ces deux schémas on peut déduire que lors du craquage de la tétraline il y a compétition entre plusieurs voies réactionnelles. La déshydrogénation du cycle saturé donne le dialine. L'isomérisation par contraction du cycle donne le méthylindane qui mène par déshydrogénation aux indènes. L'ouverture du cycle et le craquage de la chaîne latérale donnent des alkylbenzènes et des gaz (CH_4, C_2H_6, C_2H_4). La rétrocyclisation donne l'éthylène et du benzocyclobutène.

Craquage thermique de la 2-éthyltétraline

Le craquage de la 2-éthyltétraline a été étudié par Savage et Klein (1988) qui ont calculé l'énergie apparente d'activation E = 53,5 kcal/mol et le facteur de fréquence A = $5{,}0 \times 10^{12}$ s^{-1}. Les produits majeurs formés sont le naphtalène, la tétraline, le dialine, le 2-éthylnaphtalène et le 2-éthyldialin avec d'autres produits générés en faibles quantités (toluène, méthylindane et alkylbenzènes).

Parametres cinétiques

Le tableau I.7. donne les énergies d'activation et les facteurs de fréquence des réactions du craquage thermique des composés aromatiques des études citées.

Tableau I.7. Paramètres cinétiques du craquage des composés aromatiques

Composé	Auteur	E (kcal/mol)	A (s^{-1})
éthylbenzène	Domke et al. (2001)	62,3	$4{,}7 \times 10^{13}$
butylbenzène	Freund et Olmstead (1988)	52,9	$1{,}1 \times 10^{12}$
dodécylbenzène	Behar et al. (2002)	53,3	$1{,}3 \times 10^{13}$
1-méthynaphtalène	Leininger (2002)	47,5	7.6×10^{9}
9-méthylphénanthrène	Behar et al. (1999)	49,0	$4{,}5 \times 10^{10}$
2-dodécyl-9,10-dihydrophénanthrène	Savage et Baxter (1996)	54,5	$4{,}0 \times 10^{13}$
tétraline	Yu et Eser (1998)	58,0	$3{,}5 \times 10^{12}$
éthyltétraline	Savage et Klein (1988)	53,5	$5{,}0 \times 10^{12}$

I.2.4.1.3. Craquage thermique de mélanges

Etude de Kressmann (1991)

L'auteur a étudié le craquage thermique de deux mélanges: *n*-hexane + benzène et *n*-hexane + 2,4-diméthylpentane à haute pression, pour des températures constantes, variant de 310°C à 400°C et dans une gamme de conversion de 0 à 20 %. Des paramètres cinétiques globaux ont été calculés pour la réaction globale de disparition de la somme des réactifs.

- La pyrolyse du mélange (*n*-hexane + benzène) donne des composés saturés: *n*-alcanes et *iso*-alcanes, des alcènes (faible rendement) et des aromatiques (biphényle). La vitesse de pyrolyse de ce mélange est supérieure à celle du *n*-hexane, ceci est dû au rôle du benzène dans le transfert d'hydrogène. L'auteur a élaboré un modèle mécanistique pour ce mélange comprenant 396 réactions et 134

espèces.

- La pyrolyse du mélange (*n*-hexane + 2,4-diméthylpentane) donne à faible conversion les produits suivants: *n*-alcanes, *iso*-alcanes et naphtènes. A fort taux de conversion il y a formation de naphténo-aromatiques, de di-aromatiques substitués et des polyaromatiques. L'application d'une loi cinétique d'ordre 1 à la somme des réactifs a donné une énergie apparente d'activation E = 54,1 kcal/mol et le facteur de fréquence $A = 2{,}8 \times 10^{12}\ s^{-1}$.

Kressmann a étudié la pyrolyse des deux mélanges à des pressions différentes, l'effet de la pression est discuté au paragraphe (I.2.6).

Craquage thermique des mélanges Hexadécane /Décylbenzène/Tétraline (Burklé, 2001; Bounaceur, 2002)

Burklé (2001) a réalisé des pyrolyses en milieu confiné, à 300°C et sous une pression de 700 bars, de mélanges binaires et ternaires de *n*-C_{16}, DB et tétraline. Les résultats ont été traités du point de vue de l'effet du DB ou/et de la tétraline sur la pyrolyse du *n*-C_{16}. Les deux composés ont eu un effet inhibiteur sur la pyrolyse du *n*-C_{16}. Cet effet est dû à la formation des radicaux stabilisés par résonance, ce qui introduit des réactions de terminaison. C'est la tétraline qui a le pouvoir inhibiteur le plus important, un pouvoir d'autant plus fort que la température est basse.

Bounaceur (2002) a établi un schéma cinétique radicalaire semi-détaillé de 225 réactions pour décrire la pyrolyse du mélange *n*-C_{16}/tétraline. Il a par ailleurs comparé l'effet inhibiteur de la tétraline à celui du toluène considéré comme un pur inhibiteur.

I.2.4.2. Modèles cinétiques

I.2.4.2.1. Modèles théoriques

Modèle de Bounaceur (2001)

Bounaceur a suivi une démarche théorique afin d'établir un modèle cinétique mécanistique capable de simuler le craquage secondaire des huiles. Le modèle rend compte du craquage d'un mélange de 52 molécules à dominance paraffinique: 30 alcanes linéaires (de CH_4 à $C_{30}H_{62}$), 10 alcanes ramifiés (dont le pristane et le phytane), 2 naphtènes (propylcyclopentane et propylycyclohexane), la tétraline, le 1-méthylindane, 4 aromatiques (benzène, toluène, butylbenzène et décylbenzène), 3 composés hétéroatomiques (di-isopropyl

disulfure, isopropylmercaptan, et H_2S) et le naphtalène. Une globalisation par le "lumping" d'espèces a été réalisée pour réduire la taille du système de réactions élémentaires. La méthode de "lumping" utilisée consiste à regrouper tous les isomères de fonction en un pseudo-composé. Le modèle comporte ainsi 5200 processus. Le modèle est centré surtout sur la pyrolyse des alcanes dont le craquage est présenté dans le modèle par des réactions d'ordre ½ avec des énergies d'activation d'environ 70 kcal/mol. Le rôle des composés alkyl-aromatiques et naphténo-aromatiques dans le modèle est l'inhibition de pyrolyse des alcanes par formation des radicaux stabilisés par résonance.

Les composés aromatiques sont sous-représentés dans le modèle et leur craquage est limité aux conversions moyennes. Les composés lourds: résines et asphaltènes ne sont pas pris en compte dans le modèle. D'autre part les molécules soufrées simples utilisées dans le modèle (disulfure, mercaptan) ne sont pas représentatives de cette classe dans les huiles réelles, qui comprennent surtout des composés aromatiques soufrés dont le comportement thermique n'a pas encore été élucidé (thiophène, benzothiophène, dibenzothiophène, naphténothiophènes), mais fait l'objet d'une thèse menée actuellement à l'IFP (C. Dartiguelongue).

I.2.4.2.2. Modèles empiriques compositionnels

Les différents modèles empiriques compositionnels du craquage, publiés dans la littérature sont exposés ci-dessous. L'accent est mis sur le modèle de l'IFP (Behar et al. 1992), puisque l'objectif de ce travail, est de contribuer à l'améliorer pour le rendre plus précis et plus proche de la réalité géologique.

Modèle de l'IFP 1988 (Ungerer et al., 1988 et Behar et al., 1988)

Les auteurs ont réalisé des pyrolyses de deux huiles, une huile paraffinique (Pematang) et une huile aromatique (Boscan). Les pyrolyses ont été réalisées en milieu confiné dans des tubes en or et sous une pression de 100 bars afin de mieux simuler le craquage naturel.

Le modèle décrit l'évolution thermique de cinq classes: C_1, C_2-C_5, C_6-C_{13}, C_{14+} et coke. Le méthane et le coke sont stables et les trois autres classes se décomposent selon un schéma cinétique composé de trois réactions stœchiométriques.

Modèle de l'IFP 1991 (Behar et al., 1991)

Le schéma cinétique utilisé dans le modèle précédent est très simple car les classes

sont définies selon les poids moléculaires pour des raisons analytiques, tandis que la réactivité thermique des différents composés au sein d'une même classe n'est pas obligatoirement identique. Il fallait donc redéfinir les classes chimiques, refaire des pyrolyses et revoir les protocoles analytiques pour une meilleure caractérisation chimique. Dans ce cadre, Behar et al. ont élaboré un nouveau modèle comportant 7 réactions stœchiométriques qui représentent l'évolution de 10 classes chimiques:

- **Classes stables**
  - Méthane
  - BTXN: Benzène + toluène + xylène + naphtalène
  - Coke
- **Classes instables**
  - Ethane
  - C_3-C_5
  - C_6-C_{13} Saturés
  - C_9- C_{13} Aromatiques
  - C_{14+} Saturés
  - C_{14+} Aro1: alkylaromatiques, naphténoaromatiques, résines et asphaltènes
  - C_{14+} Aro2: résidu polyaromatique

Les auteurs ont écrit les réactions stœchiométriques à partir des pyrolyses de deux huiles (Pematang et Boscan) en milieu confiné dans une large gamme de température: 335-540°C. Ils ont établi des bilans massiques et élémentaires selon le protocole analytique publié par Behar et al. en 1989.

Afin de restreindre le nombre de paramètres à optimiser, les auteurs ont décidé d'imposer un facteur de fréquence unique pour toutes les classes, et ils ont obtenu les énergies d'activation et les coefficients stœchiométriques par optimisation numérique. Les schémas cinétiques obtenus pour les deux huiles sont semblables ce qui a permis d'unifier les deux modèles dans un modèle unique qui permet a priori de prédire le comportement thermique d'une huile donnée à condition de connaître au départ les proportions des 10 classes chimiques (Behar et al., 1991).

Modèle de l'IFP 1992 (Behar et al., 1992)

Dans ce modèle, Behar et al. ont généralisé leur modèle précédent pour rendre compte

à la fois du craquage primaire du kérogène et du craquage secondaire de l'huile. La base expérimentale est construite par pyrolyses en milieu confiné de kérogènes de type II et III. Le nouveau modèle comprend 12 classes et 9 réactions stœchiométriques. Par rapport au modèle précédent, les auteurs ont introduit deux nouvelles classes: le kérogène et le précoke. Ils ont d'autre part redéfini la distribution des aromatiques C_{14+} en deux classes:

- C_{14+} ARO.C : Cette classe contient des composés polyaromatiques condensés (méthylés ou appauvris en hydrogène).
- C_{14+} ARO.U : Dans cette classe on trouve des aromatiques moins stables que les aromatiques condensés avec des résines et des asphaltènes.

1.	Kérogène	$\rightarrow$ C_{14+} ARO.U + C_{14+} SAT + Précoke
2.	Précoke	$\rightarrow$ C_1 + C_2 + Coke
3.	C_{14+} ARO.U	$\rightarrow$ C_3-C_5 + C_6-C_{13} SAT + C_{14+}SAT + C_{14+} ARO.C + Précoke
4.	C_{14+} ARO.C	$\rightarrow$ C_1 + C_2 + Précoke
5.	C_{14+} SAT	$\rightarrow$ C_3-C_5 + C_6-C_{13} SAT + C_{14+} ARO.C
6.	C_9- C_{13} ARO	$\rightarrow$ C_1 + BTXN + Précoke
7.	C_6- C_{13} SAT	$\rightarrow$ C_3-C_5 + BTXN + C_{14+} ARO.C
8.	C_3-C_5	$\rightarrow$ C_1 + C_2 + C_6-C_{13} SAT + C_9-C_{13} ARO
9.	C_2	$\rightarrow$ C_1 + C_3-C_5 + C_6-C_{13} SAT

Figure I.5. Schéma cinétique de Behar et al. (1992).

Tableau I.8. Classes chimiques et paramètres cinétiques du modèle Behar et al. (1992)

classe		définition	Energie d'activation (kcal/mol)	Facteur de fréquence A (s^{-1})
Saturés:	C_1	Méthane	Stable	-
	C_2	Ethane	65.1	$1{,}4 \times 10^{14}$
	C_3-C_5	Propane, Butane et Pentane	61.1	$1{,}4 \times 10^{14}$
	C_6- C_{13} SAT	*n*-alcanes et iso-alcanes et cycloalcanes de C_6 à C_{13}	56.4	$1{,}4 \times 10^{14}$
	C_{14+} SAT	*n*-alcanes et iso-alcanes et cycloalcanes C_{14+}	54.6	$1{,}4 \times 10^{14}$
Aromatiques:	BTXN	Benzène, Toluène, Xylène et Naphtalène	Stable	-
	C_9- C_{13} ARO	Alkylaromatiques de C_9 à C_{13}	60.0	$1{,}4 \times 10^{14}$
	C_{14+} ARO.C	Aromatiques méthylés C_{14+}	59.1	$1{,}4 \times 10^{14}$
	C_{14+} ARO.U	Aromatiques instables C_{14+}, Résines et Asphaltènes	51.4	$1{,}4 \times 10^{14}$
Solides:	Kérogène	kérogène immature	46.7	$1{,}4 \times 10^{14}$
	précoke	kérogène mature et pyrobitume	60.1	$1{,}4 \times 10^{14}$
	coke	Coke (résidu carboné stable)	Stable	-

Ce modèle est caractérisé par un facteur de fréquence unique pour toutes les réactions, une énergie d'activation et des coefficients stœchiométriques pour chaque réaction. Il permet de prédire le craquage thermique du kérogène et de l'huile par extrapolation aux conditions géologiques. Néanmoins, il a des limites car il attribue la même réactivité thermique aux différents types d'alcanes (*n*-alcanes, iso-alcanes, et cyclo-alcanes), et la même réactivité thermique aux différents types d'aromatiques (aromatique métylés, alkylés, naphténo-aromatiques et aromatiques soufrés). D'autre part ce modèle ne prend pas en compte l'effet de la pression.

Ce modèle a pu dans plusieurs cas être extrapolé à des contextes géologiques, mais une étude sur son application au cas de « Elgin Field », un réservoir de la mer du nord, a montré qu'il donne une mauvaise prédiction en zone haute pression/haute température (1100 bar et 194°C). D'où la décision de contraindre le schéma par des composés modèles et de redéfinir les classes chimiques.

Modèle de l'IFP 1999 (Vandenbrouke et al., 1999)

Des études réalisées à l'IFP sur la cinétique des composés modèles, saturés et aromatiques (cf. § I.2.4.1) ont permis d'affiner le modèle de Behar et al. L'idée de fixer un facteur fréquence unique pour toutes les classes, est abandonnée.

Tableau I.9. Classes chimiques et paramètres cinétiques du modèle modèle de l'IFP 1999

	classe	définition	Energie d'activation E (kcal/mol)	Facteur de fréquence A (s^{-1})
Saturés:	C_1	Méthane	Stable	-
	C_2	Ethane	Stable	-
	C_3-C_5	Propane, Butane et Pentane	65.8	$1.4\ 10^{14}$
	C_6-C_{14} SAT	*n*-alcanes et iso-alcanes et cycloalcanes de C_6 à C_{14}	60.3	$1.4\ 10^{14}$
	C_{14+} NSAT	*n*-alcanes C_{14+}	68.2	6.1×10^{17}
	C_{14+} ISAT	iso-alcanes et cycloalcanes C_{14+}	59.0	1.4×10^{14}
Aromatiques:	BTXN	Benzène, Toluène, Xylène et Naphtalène	Stable	-
	C_9-C_{14} ARO	Alkylaromatiques de C_9 à C_{14}	56.5	1.3×10^{13}
	C_{14+} ARO.C	Aromatiques méthylés C14+	54.5	1.1×10^{12}
	C_{14+} ARO.U	Aromatiques instables C14+	54.7	1.3×10^{13}
	C_{14+} NSO	Résines et Asphaltènes	54.5	1.4×10^{14}
Solides:	Pyrobitume		64.4	1.4×10^{14}
	Pyrobitume réfractaire	Coke (résidu carboné stable)	Stable	-

Une nouvelle version du modèle de Behar et al. est en cours de construction, elle va intégrer les nouveaux développements acquis par les pyrolyses de composés modèles afin d'aboutir à un modèle plus précis via une nouvelle optimisation numérique.
Grâce aux résultats attendus de cette thèse, sur la stabilité thermique de la fraction aromatique d'huile réelle et d'une autre thèse, menée en parallèle sur la modélisation du craquage des composés soufrés (C. Dartiguelongue), un modèle complet est prévu pour 2006.

Modèles de Braun et Burnham (1990, 1992)

Le modèle cinétique PYROL du Lawrence Livermore National Laboratory publié en

1990 est un modèle général de simulation de la génération, du craquage et de l'expulsion du pétrole. Il comporte 150 variables: 32 en phase gazeuse, 32 en phase liquide, 19 en phase solide et 67 autres variables.
Les points faibles du modèle d'après les auteurs sont l'incertitude sur les constantes de vitesse du craquage secondaire et surtout leur dépendance de la pression.
En 1992, Braun et Burnham ont publié le modèle PMOD qui est un logiciel de simulation interactive pour tester les mécanismes de génération, de craquage et d'expulsion du pétrole.

Modèle de Kuo et Michael (1994)

Ce modèle a été élaboré à la société Conoco Inc. en 1994 pour évaluer la composition des huiles dans les réservoirs, les limites du craquage secondaires, et des paramètres comme la gravité API et le rapport huile/gaz (GOR) en fonction de la composition initiale, du temps de résidence et de l'histoire thermique du réservoir. Le modèle comporte dix classes de constituants pétroliers et sept réactions de craquage. Les énergies d'activation sont dans la gamme 37,1 à 80.0 kcal/mol et les facteurs de fréquence dans la gamme 1.247 10^8 à 9.014 10^{20}. La calibration du modèle est effectuée par deux huiles, l'une paraffinique et l'autre non paraffinique. Les données expérimentales sont tirées de différentes sources de la littérature et surtout de l'IFP. Les auteurs ont utilisé le logiciel PMOD comme plateforme informatique pour leur modèle.

Ce modèle prend en compte la variation de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence en fonction des classes. Dans la gamme C_{15+}, il distingue trois classes: aromatiques, résines et asphaltènes, tandis qu'il ne distingue pas les saturés et les aromatiques dans la gamme C_6-C_{14}.

Les auteurs ont pu extrapoler leur modèle à des cas géologiques, néanmoins ils admettent la nécessité de l'améliorer en revoyant les réactions stœchiométriques, les paramètres cinétiques (E et A), les composés organo-soufrés et l'effet de la pression.

Tableau I.10. Classes chimiques et paramètres cinétiques du modèle de Kuo et Michael (1994)

classe	définition	Energie d'activation E (kcal/mol)	Facteur de fréquence A (s^{-1})
C_1	Méthane	Stable	-
C_2	Ethane	80.0	9.014×10^{20}
C_3-C_5	Propane, Butane et Pentane	75.0	2.851×10^{19}
C_6-C_{14}	Saturés et aromatiques de C_6 à C_{14}	65.0	2.850×10^{16}
BTXN	Benzène, Toluène, Xylène et Naphtalène	Stable	-
SAT	Saturés C_{15+}	55.7	4.630×10^{13}
AROM	Aromatiques C_{15+}	54.9	2.707×10^{13}
RES	Résines	40.7	1.462×10^{8}
ASPH	Asphaltènes	37.1	1.247×10^{8}
Coke	Coke	Stable	-

I.2.5. Rôle de la pression dans les réactions de craquage

Le rôle de la pression dans le craquage thermique a été longuement considéré secondaire par rapport à celui de la température. La recherche des gisements à grande profondeur et donc dans des zones à haute pression relance la discussion et redonne de l'importance à l'évaluation de cet effet.

Les études sur l'effet de la pression sur le craquage thermique du pétrole sont rares et leurs auteurs ne sont pas tous d'accord sur son ampleur. Tissot et Welte (1984) attribuent à la pression un effet secondaire par rapport a la température, Hunt (1996) néglige cet effet. Jackson et al. (1995) ont observé un effet inhibiteur de la pression à basse température tandis que Voge et Good (1949) disent que la pression accélère le craquage à haute température.

I.2.5.1. Etude théorique

La pression est un facteur qui influence à la fois les paramètres physiques du milieu réactionnel et les paramètres thermodynamiques et cinétiques des réactions (Van Eldik, 1989).

Influence de la pression sur les propriétés physiques du milieu réactionnel:

Il est difficile dans les conditions de pyrolyse en milieu fermé de déterminer en général l'état physique du milieu réactionnel: gaz, liquide, biphasique, supercritique ou

subcritique. Cet état dépend en effet de la charge, de la gamme de pression et de la gamme de température. La pression a une influence sur deux paramètres du milieu réactionnel:

a- La densité : La pression augmente la densité du fluide et par conséquent les concentrations molaires des réactifs ce qui devrait favoriser les réactions radicalaires bimoléculaires (Kressmann, 1991).

b- La viscosité: La viscosité du milieu réactionnel augmente avec la pression (Reid et al. 1977). La conséquence sur les réactions dépend de leur mécanisme. Pour une réaction bimoléculaire l'augmentation de la viscosité au-delà d'une certaine limite diminue l'apport d'un réactif vers le site réactionnel. La pression retarde ainsi la vitesse d'une telle réaction contrôlée par la diffusion (Hamann, 1958) alors que les réactions intramoléculaires ne sont pas affectées. Dans le cas des réactions monomoléculaires de type A ⇆ B + C, l'augmentation de la viscosité aide à la recombinaison des produits de réaction. Cet effet de la pression lié à la viscosité est appelé effet cage (Hamann, 1958 ; Troe, 1986).

Influence de la pression sur les paramètres cinétiques de réaction - Volume d'activation

L'effet de la pression sur les constantes cinétiques peut être relié au volume d'activation qui traduit l'expansion de la réaction (Hamann, 1958 ; Laidler, 1965).
Pour une réaction de type :

$$A + B \rightarrow X^{\neq} \rightarrow C \qquad (1)$$

Le volume d'activation est égal à la différence entre le volume molaire du complexe activé et la somme des volumes des réactifs:

$$\Delta V^{\neq} = V_{X^{\neq}} - (V_A + V_B) \qquad (2)$$

La dépendance de la constante de vitesse k de la pression est ainsi liée au volume d'activation par la relation suivante :

$$\Delta V^{\neq} = -RT\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T \qquad (3)$$

Le volume d'activation est négatif pour les réactions bimoléculaires (recombinaison, addition), ce qui se traduit par l'augmentation de la vitesse avec la pression, tandis qu'il est positif pour les réactions monomoléculaires (initiation et décomposition) dont la vitesse décroît avec la pression (Laidler, 1965).

Il importe de signaler que le volume d'activation mesuré expérimentalement est en réalité une grandeur qui rend compte de toutes les modifications liées à la pression et non

seulement de sa définition dans la théorie de l'état de transition qui est donnée par la relation (3) (Van Edlik et al. 1989).

Un terme supplémentaire appelé volume d'activation de transport est ajouté. Il est donné par la relation suivante:

$$\Delta V^{\neq}_{transport} = -RT(\frac{\partial \ln \eta}{\partial P})_T \qquad (4)$$

I.2.5.2. Travaux antérieurs

I.2.5.2.1. Effet de la pression sur le craquage du kérogène

Monthioux et al. (1986) ont étudié l'effet de la pression sur la pyrolyse en milieu fermé d'une matière organique de type III du delta du Mahakam (Indonésie), et ce à des températures de 250 °C à 400 °C et à des pressions de 500 bars à 1000 bars. Les pyrolyses ont été réalisées avec et sans eau et dans les deux cas les auteurs ont trouvé que la pression n'a aucun effet sur le craquage. Ces résultats différents de ceux de Price et Wenger (1992) qui ont pyrolysé en milieu aqueux à 287 °C et à 350 °C une matière organique de type II-S dont le craquage a été significativement retardé par l'augmentation de la pression dans la gamme 31-1077 bars. Un effet inhibiteur plus modéré a été démontré par Freund et al. (1993) sur le craquage de trois roches : Green River (type I), Bakken (type II) et Monterey (type II-S). Les travaux de Michels et al. (1994, 1995) sur le kérogène de Woodford (type II) ont également montré que la pression retarde le craquage et surtout en présence d'eau.

I.2.5.2.2. Effet de la pression sur le craquage des hydrocarbures saturés

Etude de Fabuss et al. (1964)

Les auteurs ont étudié l'effet de la pression sur le craquage des paraffines dans une gamme de pression de 1 à 1000 bars et ils ont montré que la pression accélère la pyrolyse dans une gamme de 10 à 200 bars pour atteindre un maximum vers 400 bars, puis la tendance est inversée car la vitesse décroît de 400 à 1000 bars, mais reste supérieure à la vitesse à pression atmosphérique. Par extrapolation des courbes k_p/k_{1atm} en fonction de p (Figure I.6), nous voyons qu'il faut des pressions > 1000-1400 bars pour que la vitesse soit inférieure à la vitesse à pression atmosphérique.

Fabuss et al. ont également montré que l'augmentation de la pression accélère la décomposition des iso-paraffines et des naphténo-paraffines dans une gamme de basse pressions (1-400 bars), tandis que cet effet s'atténue pour des pressions supérieures à 400 bars.

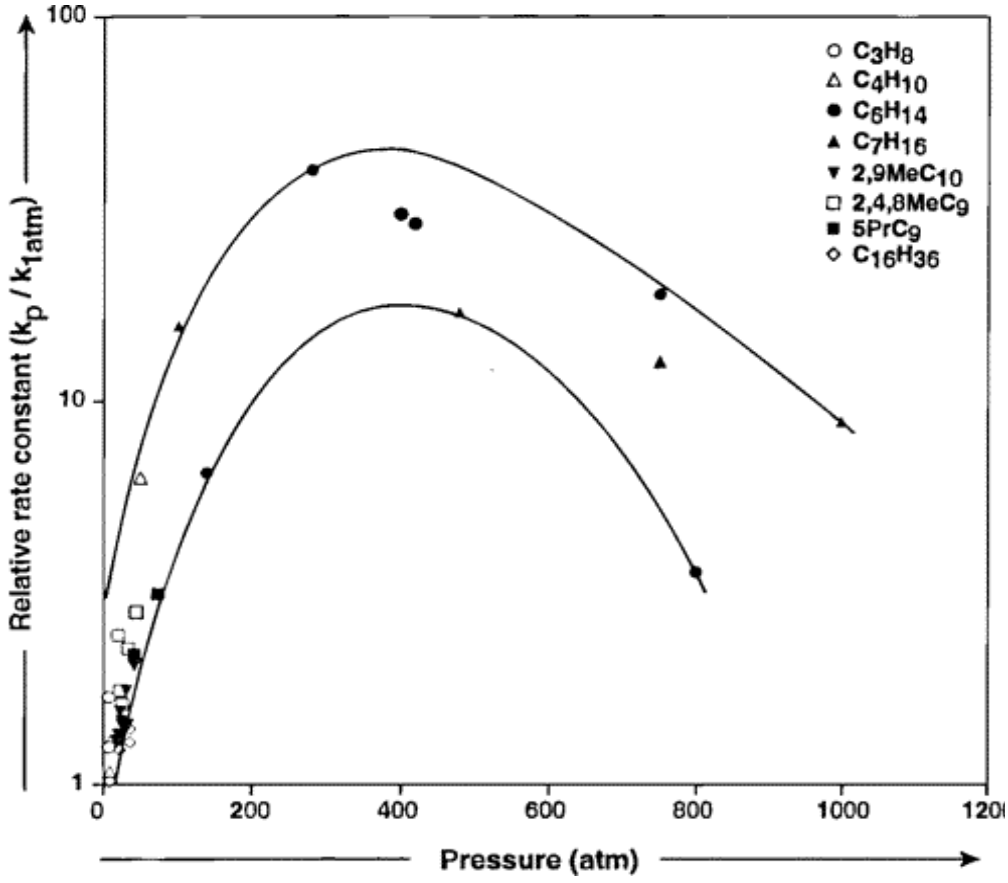


Figure I.6. Influence de la pression sur la vitesse de pyrolyse des hydrocarbures saturés (D'après Fabuss et al. 1964)

Etude de Behar et al. (1996)

Les auteurs ont trouvé que la vitesse de dégradation du *n*-C_{25} évolue en fonction de la pression de la même manière que décrite par Fabuss et al., elle augmente entre 120 et 400 bars et diminue entre 400 et 800 bars. Cet effet reste selon leurs résultats très faible par rapport à celui de la température.

Les auteurs ont discuté l'extrapolation de cet effet aux conditions géologiques, une pression de 100 à 400 bars correspond à une profondeur inférieure à 4000 m et donc à des températures inférieurs à 140°C. D'après les résultats la constante de vitesse à 400 bars doit être multipliée par 1.7 par rapport à 120 bars. Cette augmentation n'est pas suffisante pour dégrader le *n*-C_{25} pendant un temps géologique raisonnable (100 MA), pour cela il faut un facteur de 1000.

En conclusion la pression accélère la dégradation du *n*-C_{25} dans les conditions

géologiques certes, mais la conversion reste négligeable à des profondeurs inférieures à 4000 m. A des profondeurs plus importantes, le craquage des paraffines lourdes peut être accéléré par rapport aux expériences à 120 bars mais les C_{7+} hydrocarbures générés sont stables jusqu'à 200°C. Dans les conditions de haute-pression / haute-température (6000 m, 200°C, 1000 bars) leur dégradation est retardée à cause de l'augmentation de la pression.

Etudes de Dominé (1987, 1990, 1991), Dominé et Enguehard (1992), et Dominé et al. (1990)

Les auteurs ont étudié l'effet de la pression sur le craquage du *n*-hexane dans une gamme de température de 290°C à 365°C et une gamme très large de pression: de 210 à 15600 bars. Ils ont trouvé que l'effet de la pression n'est pas indépendant de la température. La pression influence la vitesse de réaction et modifie la distribution des produits. Ils ont montré que la haute pression ralentit la pyrolyse du *n*-hexane dans la gamme étudiée de pression. Cet effet est d'autant plus marqué que la température est plus basse, ainsi et d'après leur schéma cinétique, la vitesse de craquage à 60°C est divisée par un facteur de 1087 lorsque la pression passe de 210 bars à 15000 bars.

Etude de Jackson et al. (1995)

Jackson et al. ont étudié la dépendance du craquage de l'hexadécane en fonction de la pression entre 150 et 600 bars, et ce pour une température de 330 °C. Ils n'ont pas trouvé la même tendance que Fabuss et al. Car la pression a retardé le craquage. Ainsi la constante de vitesse est approximativement divisée par deux dans cette gamme de pression. Ils estiment que le rôle de la pression peut être plus important à T <300 °C et le facteur de retardement pourrait atteindre 10 dans les conditions géologiques. Pour confirmer cette hypothèse ils concluent à la nécessité de faire des pyrolyses à T<300°C pour au moins un an.

I.2.5.2.3. Effet de la pression sur le craquage des hydrocarbures aromatiques

La seule étude pyrolytique disponible sur l'effet de la pression sur le craquage thermique des composés aromatiques est le travail de Dominé (1991) qui a pyrolysé le butylbenzène dans une gamme de température de 305°C à 357°C et de pression de 210 à 15400 bars. Il a trouvé que la vitesse globale de craquage diminue avec la pression qui modifie également la distribution des produits de pyrolyses. La proportion des produits légers

diminue à l'exception du benzène. L'évolution des produits lourds est plus complexe, certains diminuent, certains augmentent et d'autres augmentent puis diminuent. Néanmoins la proportion globale des produits lourds augmente. L'auteur conclut qu'à des pressions supérieures à 3000 bars et à cause de la viscosité élevée du butylbenzène, la pyrolyse est contrôlée par la diffusion qui devient un facteur très inhibiteur.

I.2.5.2.4. Effet de la pression sur le craquage des mélanges

Kressmann (1991) a pyrolysé des mélanges binaires et il a montré que la vitesse globale de la pyrolyse dépend de la pression mais cette dépendance est fonction de la nature chimique de la charge. Pour un mélange de *n*-hexane et de 2,4-diméthylpentane la vitesse de réaction augmente d'un facteur de 2 à 5 lorsque la pression augmente de 100 à 2000 bars. Cet effet est inversé dans le cas du deuxième mélange (*n*-hexane + benzène) où la vitesse globale diminue d'un facteur de 2 à 3 dans la même gamme de pression. D'autre part cet auteur a mis en évidence l'effet de la pression sur la sélectivité des produits de pyrolyse. Ainsi, et dans les deux cas, il a trouvé que l'augmentation de la pression favorise la formation de composés lourds (C_5-C_{13} et C_{14+}) et diminue la quantité des composés légers (C_2-C_4 saturés et insaturés). L'auteur n'a pas constaté une corrélation entre l'effet de la pression et la gamme de température, ainsi l'effet inhibiteur de la pression pour le mélange *n*-hexane + benzène est du même ordre de grandeur à haute température (400°C) et à basse température.

I.2.5.2.5. Effet de la pression sur le craquage des huiles

Hill et al. (1996) ont étudié l'effet de la pression sur le craquage de la fraction C_{9+} d'une huile très riche en hydrocarbures saturés. Ils ont effectué les pyrolyses à trois températures différentes (350, 380, et 400°C) et à pression de 90 à 2000 bars pendant 72 h. Ils ont trouvé que cet effet est faible par rapport à celui de la température. Avec des pressions croissantes les auteurs ont trouvé que la pyrolyse passe par trois étapes: ralentissement, accélération puis ralentissement.

a- Etape de ralentissement: La vitesse de craquage décroît légèrement entre 90 et 210 bars à 350°C et à 380°C, et entre 90 et 483 bars à 400°C. Les auteurs interprètent le ralentissement par la prédominance des réactions de recombinaison par rapport aux réactions de propagation. Cet effet est en désaccord avec les résultats de Fabuss et al (1964), mais la charge pyrolysée dans cette étude est une fraction d'huile alors que Fabuss et al ont étudié des cas de composés saturés isolés.

b- Etape d'accélération: La vitesse de craquage croît entre 345 et 690 bars à 350°C et à 380°C, et entre 483 et 690 bars à 400°C. Cet effet peut être attribué à l'augmentation de la fréquence de collisions qui donnent plus de complexes activés.

c- Etape de ralentissement: La vitesse de craquage décroît à partir de 690 bars. La pression retarde désormais le craquage et c'est probablement à cause de l'effet de cage.

Outre l'effet de la pression sur la vitesse de pyrolyse, les auteurs ont mis en évidence l'influence de la pression sur l'isotopie du carbone du méthane généré.

I.2.5.2.6. Discussion

La plupart des travaux abordent le rôle de la pression sur le kérogène ou sur des composés saturés et il y a un manque de connaissance en ce qui concerne les composés aromatiques. Ces études semblent donner un rôle à la pression dans les réactions de craquage beaucoup moins important que celui de la température. Quant au sens de cet effet, il paraît difficile de généraliser à cause de l'interdépendance des deux effets (température et pression) et de l'existence d'autres paramètres importants comme la gamme de pression et la nature des réactifs. Néanmoins nous pouvons conclure que la pression accélère ou ralentit les vitesses des réactions à basse température mais cet effet n'est visible que si T est suffisamment élevée pour permettre une conversion suffisante.

Dans les bassins sédimentaires, si T est élevée (c.à.d. > 180 °C), on est en zone de haute pression (P> 600 bars), dans ces conditions un ralentissement des réactions a été montré pour les *n*-alcanes et il faut vérifier si cet effet est semblable pour les composés aromatiques.

I.3. Objectifs de la thèse

Afin de mieux comprendre le comportement thermique des composés aromatiques du pétrole, des travaux expérimentaux et théoriques ont été entamés à l'IFP sur des composés isolés (cf. § I.2.4.1.2). Les fractions aromatiques des huiles sont principalement constituées de cinq familles chimiques: aromatiques parents, méthylaromatiques, alkylaromatiques, naphténoaromatiques et aromatiques soufrés. Pour chacune de ces familles un ou plusieurs composés modèles ont été sélectionnés et sont ou seront pyrolysés au laboratoire afin d'en évaluer la stabilité thermique et d'établir des schémas réactionnels spécifiques (Tableau I.11).

Tableau I.11. Composés aromatiques modèles

Famille	Composés modèles
aromatiques parents	benzène, naphtalène, phénanthrène, pyrène
méthylaromatiques	toluène, xylène, méthylnaphtalène, méthylphénanthrène, méthylpyrène
alkylaromatiques	hexylbenzène, décylbenzène, dodécylbenzène
naphtenoaromatiques	tétraline, méthyltétraline, méthylindane
aromatiques soufrés	benzothiophène, méthylBT, DBT, méthyl DBT

Ces études portent sur des composés modèles isolés, l'effet du mélange et l'effet de la pression ne sont pas pris en compte dans cette étape. La cinétique de craquage de chaque composé modèle est étudiée selon la démarche globale afin d'établir les paramètres cinétiques globaux et selon la démarche mécanistique qui permet l'élaboration d'un schéma cinétique radicalaire.

En parallèle avec ces études sur des composés modèles nous avons mené, dans le cadre de cette thèse, une étude inédite sur le craquage d'une fraction aromatique C_6-C_{14} d'une huile réelle.

- Le premier objectif est d'étudier le craquage thermique d'une fraction aromatique d'huile par des pyrolyses en milieu fermé et de construire un schéma cinétique compositionnel rendant compte des bilans massiques obtenus au laboratoire.
- Le second objectif est d'évaluer l'effet de la pression sur la stabilité thermique de la fraction aromatique d'une huile réelle. Ce domaine est encore mal exploré et les études qui l'ont approché sont très rares (cf. § I.2.5). L'existence éventuelle d'un tel effet va être traduite par l'introduction dans le schéma cinétique de facteurs de dépendance (Volumes d'activation).

I.4. Stratégie générale

1- Choix de l'échantillon

L'étude cinétique de la fraction aromatique des huiles sera limitée à la gamme de poids moléculaire C_{15-}, une gamme dans laquelle les composés présents peuvent être identifiés en détail et quantifiés par les méthodes analytiques actuelles.

En effet, au-delà de C_{15}, la complexité du mélange est trop importante et la quantification individuelle des espèces présentes n'est pas possible, or dans notre cas, il est impératif de connaître la totalité des espèces de départ pour établir un schéma cinétique.

La coupe que l'on doit sélectionner doit être représentative des huiles trouvées majoritairement dans les réservoirs. Elle doit aussi contenir la plupart des structures aromatiques ayant déjà fait l'objet d'études spécifiques afin de valider le schéma cinétique et de servir de guide à l'élaboration du schéma cinétique complet pour l'ensemble de la coupe sélectionnée.

Ces conditions ont été remplies en prenant une coupe de distillation d'une huile conventionnelle du Moyen Orient. Il s'agit de l'huile brute Safaniya provenant d'Arabie Saoudite. C'est une huile de type II, d'origine marine, donc représentative des plus grands puits en cours de production. Elle contient un taux élevé de distillat (24%) dans lequel sont présents à la fois des structures aromatiques variées (parents, méthylés, alkylés et naphténo) et de structures aromatiques soufrés (BT, alkyl BT). Le tableau (I.13) donne les caractéristiques physiques de Safaniya : huile totale et coupes standards de distillation.

Tableau I.12. Caractéristiques physiques de l'huile Safaniya (Source IFP)

Coupe	densité	écoulement	indice de réfraction		viscosité		S	Ni	V	N	Ni/V
	15°C	°C	20°C	70°C	20°C	100°C	% poids	ppm	ppm	ppm	
Totale	0.897		1.509				2.850	15	68	1230	0.22
150_-°C	0.711		1.400		0.8		0.033				
150-375°C	0.834	-12	1.466		3.8		1.140			80	
375-550°C	0.930			1.4994		9.1	2.930	< 1	5	854	
375_+°C	0.993					179.0	4.310	30	115	2800	0.26
550_+°C	1.041	48				9500.0	5.350	55	190	4050	0.29

2- Isolement et caractérisation chimique de la fraction aromatique de Safaniya

La première étape de ce travail consiste à réaliser des coupes de distillation de l'huile brute Safaniya et à mettre au point une méthode de séparation permettant d'isoler la fraction aromatique de la coupe Pi-250°C. Cette méthode doit être optimisée pour qu'elle soit applicable aux séparations préparatives. La fraction aromatique ainsi séparée doit être caractérisée chimiquement. Des analyses exhaustives globales et moléculaires sont réalisées par différentes techniques analytiques (GC, GC/MS).

3- Etude Pyrolytique de la fraction aromatique à 100 bars

La fraction aromatique sera pyrolysée en milieu confiné inerte, dans des tubes en or à température et à pression constantes. Les températures seront sélectionnées entre 300 et 500°C, les temps de résidence de 1 heure à quelques semaines. La pression sera maintenue à 100 bars. Chaque pyrolyse fera l'objet de bilans massiques et atomiques aussi complets que possible. Les effluents seront fractionnés et quantifiés par classes de constituants. Les résultats des analyses moléculaires individuelles seront regroupés selon leurs stabilités thermiques par un processus de "lumping" d'espèces.

4- Elaboration et optimisation du schéma cinétique compositionnel

L'ensemble des données expérimentales sera interprété en établissant un schéma cinétique par classes moléculaires basé sur des réactions stœchiométriques. Les paramètres cinétiques de ces réactions seront ensuite calibrés par optimisation numérique au moyen du logiciel GeoKin Compo développé à l'IFP

5- Etude sur l'effet de la pression sur la stabilité thermique de la fraction aromatique

Une série de pyrolyse sera réalisée à hautes pressions de 400 à 1200 bars pour une température sélectionnée. Les résultats ainsi obtenus seront comparés aux résultats de pyrolyse à 100 bars. Si l'effet de la pression s'avère important sur la vitesse des réactions, des volumes d'activation seront évalués numériquement.

Références bibliographiques

Behar, F., Ungerer, P., Audibert, A., Villalba, M., 1988. Experimental study and kinetic modelling of crude oil pyrolysis in relation to thermal recovery processes. 4th International Conference on Heavy Crude Oil and Tar Sands. 747-759. Edmonton, Canada.

Behar, F., Leblond, C., Saint-Paul, C., 1989. Analyse quantitative des effluents de pyrolyse en milieu ouvert et fermé. Revue de l'Institut français du pétrole 44, 387-411.

Behar, F., Ungerer, P., Kressmann, S., Rudkiewicz, J. L., 1991. Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: experimental simulation in a confined system and kinetic modelling. Revue de l'Institut français du pétrole 46, 151-181.

Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., Vandenbroucke, M., 1992. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Organic Geochemistry 19, 173-189.

Behar, F., Vandenbroucke, M., 1996. Experimental determination of rate constants of the n-C_{25} thermal cracking at 120, 140, and 800 bar: Implication for high-pressure/high-temperature prospects. Energy and fuels 10, 932-940.

Behar, F., Budzinski, H., Vandenbroucke, M., Tang, Y., 1999. Methane generation from oil cracking: kinetics of 9-methylphenanthrene cracking and comparison with other pure compounds and oil fractions. Energy and fuels 13, 471-481.

Behar, F., Lorant, F., Budzinski, H., and Desavis, E., 2002. Thermal stability of alkylaromatics in natural systems: Kinetics of thermal decomposition of dodecylbenzene. Energy and fuels 16, 831-841.

Berkaloff, C., Casadevall, E., Largeau, C., Metzger, P., Peracca, S., Virlet, J., 1983. The resistant biopolymer of the walls of the hydrocarbon-rich alga Botryococcus braunii. Photochemistry 22, 389-397.

Blouri, B., Hamdan, F., Herault, D., 1985. Mild cracking of high-molecular weight hydrocarbons. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 24, 30-37.

Bounaceur, R., Scacchi, G., Marquaire, P. M., Dominé, F., 2000. Mechanistic modelling of the thermal cracking of tetralin. Industrial Engineering and Chemical Research 39, 4152-4165.

Bounaceur, R., 2001. Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

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

Boussafir, M., Gelin, F., Lallier-Verges, E., Derenne, S., Bertrand, P., Largeau, C. (1995). Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation,

(U.K):.Source organisms, preservation processes and origin of microcycles. Geochimca et Cosmochimica Acta 59, 3731-3747.

Braun, R. L., Burnham, A. K., 1990. Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion. Energy and fuels 4,132-146.

Braun, R. L., Burnham, A. K., 1992. PMOOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion. Organic Geochemistry 19, 161-172.

Brooks, C.T., Peacock, S.J., Reuben, B.G., 1982. Pyrolysis of ethylbenzene. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I., 78, 3187-3202.

Burklé, V., 2001. Etude expérimentale et modélisation du craquage secondaire des pétroles dans les gisements. Thèse, G2R-CREGU, Université Henri Poincaré, Nancy 1.

Burnham, A. K., Braun, R. L., 1990. Development of a detailed model of petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks. Organic Geochemistry 16, 27-39.

Burnham, A. K., Braun, R.L., 1999. Global kinetic analysis of complex materials. Energy and fuel, 13, 1, 1-22.

Dartiguelongue, C. (2005). Réactivité thermique des aromatiques soufrés dans les pétroles. Etude expérimentale et cinétique. Thèse en cours. Université Bordeaux I.

Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., Rousseau, B., 1991. Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae : origin of ultralaminae. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 1041-1050.

Dominé, F., 1987. Influence de la Pression et de la Température sur la Cinétique de Pyrolyse d'Hydrocarbures Purs, Etude Expérimentale et Simulation Numérique, Implications Géochimiques. Thèse de doctorat d'état, Université de Paris XI.

Dominé, F.,1989. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -1.Experimental study, Energy and fuels, 3, 89-96.

Dominé, F., Marquaire P.M., Muller, C., Côme, G.M., 1990. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -2.Computer modelling. Energy and fuels 4, 2-10.

Dominé, F., 1991. High pressure pyrolysis of *n*-hexane, 2,4-dimthylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter? Organic Geochemistry 17, 619-634.

Dominé, F., Enguehard, F., 1992. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -3.Application to geochemical modelling. Organic Geochemistry 18, 41-49.

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

Domke, S.B., Pogue, R.F., Van Neer, F.J.R., Smith, C.M., Wojciechowski, B.W., 2001. Investigation of the kinetics of ethylbenzene pyrolysis using a temperature-scanning reactor. Industrial Engineering and Chemical Research 40, 5878-5884.

Durand, B., 1980. Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 13-33.

Durand, B., Monin, J.C., 1980. Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 113-142.

Fabuss, B.M., Smith, J.O., Satterfield, C.N., 1964. Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons. In: Mc Ketta J. (Ed), Advances in Petroleum Chemistry and Refining 3. Wiley and Sons, New York, pp. 156-201.

Ford, T. J., 1986. Liquid-phase thermal decomposition of hexadecane: Reaction mechanism. Industrial Engineering and Chemical Research 25, 240-243.

Frantz, J. A., Camaioni, D. M., Beishline, R. R., Dalling, D. K., 1984. Products, radical intermediates, and hydrogen production in the thermal decomposition of 1,2-dihydronaphthalene. Journal of Organic Chemistry 49, 3563-3570.

Freund, H., Olsmtead, W. N., 1988. Detailed chemical kinetic modelling of butylbenzene pyrolysis, American Chemical Society, Los Angeles meeting, 470-477.

Freund, H., Clouse, J.A., Otten, G.A., 1993. Effect of pressure on the kinetics of kerogen pyrolysis. Energy and Fuels 7, 1088-1094.

Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A., 2000. Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in recent sediments of the Danube Delta (northwestern Black Sea). Organic Geochemistry 31, 1663-1683.

Grigor'eva, E. N., Panchenko, S. S., Korbkov, V. Yu., Kalechits, I. V., 1991. Kinetic model of liquid-phase thermolysis of tetralin. Solid Fuel Chemistry 25, 6, 101-106.

Groenendyk, H., Levy, E. J., Sarner, S. F., 1970. Controlled thermolytic dissociation of hexadecane and methyl decanoate. Journal of Chromatographic Science 8, 115-121.

Hamann, S. D., 1958. The chemical effect of pressure. Part 4 - The role of viscosity in bimolecular reaction at high pressure. Transactions of the Faraday Society 54, 507-511.

Hill R. J., Tang Y., Kaplan I.R., Jenden P. D., 1996. The influence of pressure on the thermal cracking of oil. Energy and fuels 10, 873-882.

Hooper, J. R., Hendrik, A. J., Battaerd, J., Evans, D. G.,1978. Thermal dissociation of tetralin between 300 and 450 °C. Fuel 58, 132-138.

Huc, A.Y., 1980. Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 445-474.

Hunt, J.M., 1996. Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd Edition. Freeman, New York.

Jackson, K. J., Burnham, A. K., Braun, R. L., Knauss, K. G., 1995. Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking. Organic Geochemistry 23, 941-953.

Keil, R.G., Montlucon, D.B., Prahl F.G., Hedges J.I., 1994. Sorptive preservation of labile organique matter in marine sediments. Nature 370, 549-552.

Khorasheh, F., Gray, M.R., 1993. High-pressure thermal cracking of n-hexadecane. Industrial Engineering and Chemical Research 32, 1853-1863.

Kossiakoff, A., Rice, F. O., 1943. Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals. Journal of the American Chemical Society 65, 590-595.

Kressmann, S., 1991. Craquage thermique de mélanges d'hydrocarbures à haute pression : Etude cinétique expérimentale et modélisation numérique, implication pour la géochimie pétrolière. Thèse, Université Paris VI.

Kuo, L.C., Michael, G.E., 1994. A multicomponent oil-cracking model for modelling preservation and composition of reservoired oil. Organic Geochemistry 21, 911-925.

Laidler, K.J., 1965. Chemical kinetics, 2nd Edition. McGraw-Hill, New York.

Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Kadouri, A., Sellier N., 1986. Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRBA) isolated from extant alga Botryococcus braunii. Mechanism of formation and structure of Torbanite. Organic Geochemistry 10, 1023-1032.

Leininger, J.P., 2002. Craquage thermique du naphtalène et du 1-methylnaphtalène en milieu fermé. Rapport de stage, IFP.

Lewan, M., 1993. Laboratory simulation of petroleum formation: Hydrous pyrolysis. In: Engel M.H., Macko, S. (Ed), Organic Geochemistry Principles and Applications, Plenum, New York, 419-442.

Lorant, F., Behar, F., Vandenbroucke, M., 2000. Methane generation from methylated aromatics: kinetic study and carbon isotope modeling. Energy and fuels 14, 1143-1155.

Louw, R., Lucas, H.J., 1973. Vapour phase chemistry of arenes. I Thermolysis of benzene and derivatives; the effect of additives. Evidence for free radical chain processes. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society 92, 55-71.

Mayer, L.M., 1994. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentration in soils and sediments. Chemical Geolology 114, 347-363.

Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., Torkelson, B.E., 1994. Effect of pressure on organic maturation during confined pyrolysis of Woodford kerogen. Energy and fuels 8, 741-754.

Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., 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 and fuels 9, 204-215.

Mongenot, T., Boussafir, M., Derenne, S., Lallier-Verges, E., Largeau, C., and Tribovillard N., 1997. Sulphur-rich organic matter from bituminous laminites of Orbagnoux (France, Upper Kimmeridgian). The role of early vulcanization. Bulletin de la Société Géologique de France 168, 3, 331-341.

Mongenot, T., Derenne, S., Largeau, C., Tribovillard, N.P., Lallier-Verges, E., Dessort, D., and Connan, J., 1999. Spectroscopic kinetic and pyrolytic studies of kerogen from the dark parallel laminae facies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). Organic Geochemistry 30, 39-56.

Mongenot, T., Tribovillard, N.P., Arbey, F., Lallier-Verges, E., Derenne, S., Pichon, R., Largeau, C., Dessort, D., Connan, J., 2000. Comparative studies of a high resolution sampling of the different facies of the organic-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura): petrographic and bulk geochemical approach. Extent and origin of interfacies and intrafacies variations. Bulletin de la Société Géologique de France 171, 1, 23-36.

Mongenot, T., Riboulleau, A., Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Pouet, Y., Baudin, F., and Largeau, C., 2001. Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O-rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil shales, Russia). Organic Geochemistry 32, 199-203.

Monthioux, M., Landais, P., Monin, J. C., 1985. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam Delta, Indonesia. Organic Geochemistry 8, 275-292

Monthioux, M., Landais, P., Durand, B., 1986. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam Delta Coals. Organic Geochemistry 10, 299-311.

Palmer, S.E., 1993. Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition, Organic Geochemistry Principles and Applications, Ed. Engel M.H. et Macko S., Plenum Press, New York, 511-533

Pelet, R., 1980. Evolution géochimique de la matière organique. In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 475-499.

Perrodon, A., 1966. Géologie du pétrole. Presses Universitaires de France, Paris.

Price, L.C., Wenger L.M., 1992. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. Organic Geochemistry 19, 141-159.

Poutsma, M. L., 2002. Progress toward the mechanistic description and simulation of the pyrolysis of tetralin. Energy and Fuels 16, 964-996.

Rebick, C., 1981. H_2S Catalysis of n-Hexadecane Pyrolysis. Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals, 20, 54-59.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood T.K., 1977. The Properties of Gases and Liquids, 3rd Edition. McGraw-Hill, New York.

Rhoads, D. H., Morse, J. W., 1971. Evolutionary and ecology signification of oxygene-deficient marine basins. Lethaia 4, 413-428.

Riboulleau, A., Derenne, S., Largeau, C., Baudin, F., 2001.Origin of contrasting features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian Platform). Organic Geochemistry 32, 647–665.

Rice, F.O., 1931. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society 53, 1959-1972.

Rice, F.O., 1933. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. III. The calculation of the products from paraffin hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society 55, 3035-3040.

Rice, F.O., Herzefeld, K.F., 1934. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reactions. Journal of the American Chemical Society 56, 284-289.

Sallé, C., Debyser, J., 1976. Formation des gisements de pétrole, étude des phénomènes géologiques fondamentaux. ed. Technip Paris.

Savage, P.E., Klein, M.T., 1988. Asphaltene reaction pathways. 4. Pyrolysis of tricyclohexane and 2-ethyltetralin. Industrial Engineering and Chemical Research 27, 1348-1356.

Savage, P. E., 1995. Hydrogen-transfer mechanisms in 1-Dodecylpyrene pyrolysis. Energy and fuels 9, 590-598.

Savage, P.E., Baxter, K.L, 1996. Pathway, kinetics, and mechanisms for 2-dodecyl-9,10-dihydrophenanthrene pyrolysis. Industrial Engineering and Chemical Research 35, 1517-1523.

Savage, P. E., 2000. Mechanism and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 54, 109-126.

Selley, R.C., 1998. Elements of petroleum geology, second edition, Academic press, San Diego.

Sinninghe, Damsté, J.S., De Leeuw, J.W., 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. Organic Geochemistry 16, 1077-1101.

Sinninghe, Damsté, J.S., Kohnen, M.E., Horsfield, B., 1998. Origin of low-molecular-weight alkylthiophenes in pyrolysates of sulphur-rich kerogens as revealed by micro-scale sealed vessel pyrolysis. Organic Geochemistry 29, 1891-1903.

Smith, C.M., Savage, P.E., 1991. Reactions of polycyclic alkylaromatics: Structure and

reactivity. American Institute of Chemical Engineers Journal 37, 1613-1624.

Smith, C.M., Savage, P.E., 1992. Reactions of polycyclic alkylaromatics. 2. hydrogenolysis mechanisms in 1-alkylpyrene pyrolysis. Energy and fuels 6, 195-202.

Smith, C.M., Savage, P.E., 1993. Reactions of polycyclic alkylaromatics. 5. Pyrolysis of Methylanthracenes. American Institute of Chemical Engineers Journal 39, 1355-1360.

Smith, C.M., Savage, P.E., 1994. Reactions of polycyclic alkylaromatics. 6. Detailed chemical kinetic modelling. Chemical Engineering Science, 49, 2, 259-270.

Song, C., Lai, W., Schobert, H.H., 1994. Hydrogen-transferring pyrolysis of long-chain alkanes and thermal stability improvement of jet fuels by hydrogen donors. Industrial Engineering and Chemical Research 33, 548-557.

Tilicheev, M. D., 1939. Kinetics of cracking of hydrocarbons under pressure. First article. Cracking normal paraffin hydrocarbons. Foreign Petroleum Technology 7, 209-224.

Tissot, B., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edition, Springer Verlag Berlin.

Troe, J., 1986. Elementary reactions in compressed gases and liquids: from collisional energy transfer to diffusion control. Journal of Physical Chemistry 90, 357-365.

Ungerer, P., Behar, F., Villalba, M., Heum, O.R., 1988. Kinetic modelling of oil cracking. Organic Geochemistry 13, 857-868.

Ungerer, P., 1990. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. Organic Geochemistry 16, 1-25.

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

Van Eldik, R., Asano, T., Le Noble, W.J., 1989. Activation and reaction volumes in solution, Chemical Reviews 89, 549-688.

Van Krevelen, D. W., 1961. Coal, Elsevier Ed, Amsterdam.

Voge, H. H., Good, G. M., 1949. Thermal cracking of higher paraffins. Journal of American Chemical Society 71, 593-597.

Watanabe, M., Tsukagoshi, M., Hirakoso, H., Adschiri, T., Arai, K., 2000. Comparision of liquid-phase and gas-phase of n-hexadecane pyrolysis. American Institute of Chemical Engineers Journal 46, 843-856.

Watanabe, M., Adschiri, T., Arai, K., 2001. Overall rate constant of pyrolysis of *n*-alkanes at a low conversion level. Industrial and Engineering Chemical Research 40, 2027 -2036.

Wu, G., Katsumura, Y., Matsuura, C., Ishigure, K., Kubo, J., 1996. Comparison of liquid-phase and gas-phase pure thermal cracking of n-hexadecane. Industrial Engineering and Chemical Research 35, 4747-4754.

Yen, Y., Furlani, D.E., Weller, S.W., 1976. Batch autoclave studies of catalytic hydrodesulfurization of coal. Industrial Engineering Chemistry Product Research and Developement 15, 24.

Yu, J. and Eser S., 1997-a. Thermal decomposition of C_{10}-C_{14} normal alkanes in near-critical and supercritical regions. Products distribution and reaction mechanisms. Industrial and Engineering Chemical Research 36, 574-584.

Yu, J., Eser S., 1997-b. Kinetics of supercritical-phase thermal decomposition of C_{10}-C_{14} normal alkanes and their mixtures. Industrial and Engineering Chemical Research 36, 585-591.

Yu, J., Eser, S., 1998. Thermal decomposition of jet fuel compounds under near-critical and supercritical condition. 2. Decalin and tetralin. Industrial Engineering and Chemical Research 37, 4601-4608.

Zang, X., Van Heemst, J.D.H., Dria, K.J., Hatcher, P.G., 2000. Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediments. Organic Geochemistry 31, 679-695.

CHAPITRE II

Séparation et Caractérisation de la Fraction Aromatique C_{15-} de l'Huile Brute Safaniya

Ce chapitre rédigé sous forme d'article est publié sous la référence:

Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., Budzinski, H., 2005. Separation and characterisation of the C_{15-} aromatic fraction of Safaniya crude oil. Oil and Gas Science and Technology. Volume 60, In press.

Résumé

L'objectif de ce travail est d'isoler et de caractériser la fraction aromatique légère de l'huile brute Safaniya, huile brute conventionnelle non-biodégradée de type II pour étudier la stabilité thermique des fractions aromatiques légères des huiles brutes. Une distillation fractionnée nous a permis d'obtenir la coupe <250 °C correspondant aux composés C_{15-}. Cette coupe contient des hydrocarbures saturés et aromatiques. Les études cinétiques sur la stabilité thermique des aromatiques exigent de travailler avec une fraction aromatique sans traces de produits saturés et de disposer d'informations détaillées sur sa composition. Nous avons donc, tout d'abord, développé une méthode permettant de réaliser une nette séparation de ces deux familles. La chromatographie en phase liquide sur colonne de silice activée a ainsi été optimisée pour obtenir une fraction aromatique complète et pure, en quantités suffisantes pour les études de caractérisation et toutes les études cinétiques ultérieures. Puis, la chromatographie en phase liquide haute performance préparative (PHPLC) a été employée, sur une aliquote, pour fractionner les composés aromatiques en fonction du nombre de noyaux aromatiques en monoaromatiques, indènes, diaromatiques et biphényls. Une caractérisation moléculaire détaillée des sous-fractions ainsi obtenues a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM). Les constituants aromatiques ont été ensuite quantifiés individuellement par GC-FID. Ces composés sont: le benzène, les C_1-C_7 benzènes, le naphtalène, les C_1-C_2 naphtalènes, l'indane, les C_1-C_4 indanes, l'indène, les C_1-C_2 indènes, les C_1-C_3 tétralines et les composés aromatiques soufrés (méthyl- et éthylbenzothiophènes). La connaissance détaillée ainsi obtenue, sur la composition des différente classes et leur abondance relative dans les aromatiques C_{15-} totaux, permettra de suivre leur évolution lors des études de craquage thermique ultérieures.

Abstract

The purpose of this work is to isolate and characterise the light fraction of Safaniya, a conventional non-biodegraded type II crude oil. This fraction is devoted to perform a kinetic study on the thermal stability of the light aromatic fraction of crude oil. The light cut <250 °C, corresponding to the C_{15-} components, was obtained by fractionated distillation. This cut contains saturated and aromatic hydrocarbons. Kinetic studies on the thermal stability of aromatics require to (i) separate the aromatic fraction without any trace of saturated compounds and (ii) derive detailed information on its composition. We have therefore developed a method permitting to achieve a clear-cut separation of these two families. Liquid phase chromatography on activated silica gel column was thus optimised for separating a complete and pure aromatic fraction, in large enough amounts for characterisation and all subsequent kinetic studies. Thereafter, Preparative High Performance Liquid Chromatography (PHPLC) of an aliquot was used to separate the aromatic compounds according to aromatic ring number into monoaromatics, indenes, diaromatics and biphenyls. Detailed molecular characterisation of the aromatic sub-fractions thus obtained was achieved by Gas Chromatography coupled to Mass Spectrometry (GC/MS). Then, individual aromatic compounds were quantified by GC-FID. These compounds are benzene, C_1-C_7 benzenes, naphthalene, C_1-C_2 naphthalenes, indane, C_1-C_4 indanes, indene, C_1-C_2 indenes, C_1-C_3 tetralins and and sulphur-containing aromatics (methyl- and ethylbenzothiophenes). The detailed knowledge thus derived on the composition of different class and its relative abundance in the total C_{15}- aromatics will allow following its temporal evolution during subsequent pyrolysis experiments.

II.1. INTRODUCTION

Oil in reservoirs undergoes thermal alteration leading to lighter oil, gas and pyrobitumen. Obtaining detailed information on such alteration is of prime importance, in relation with petroleum exploration and with the prediction of oil and gas quantity and quality. The thermal evolution of reservoired oil is controlled by the kinetics of cracking reactions (Tissot and Welte 1984). These reactions, naturally occurring at low temperature and for geological time scale, can be simulated by laboratory pyrolysis experiments at high temperature for short time (Tissot and Welte 1984, Ungerer 1990, Behar et al., 1991 among others). Contrary to alkanes, the cracking of the aromatic hydrocarbons of oil and the implicated reaction mechanisms are still far from been clearly understood and have been examined more recently. In our work on the stability of the aromatic compounds of crude oils we aim to predict such stability through a model derived from laboratory pyrolyses, using a well molecularly characterised aromatic fraction isolated from a selected standard crude oil.

The first objective of this work is to perform preparative isolation of the light aromatic fraction of a crude oil for future kinetic studies by closed pyrolysis in gold tubes. The second objective is to determine the molecular composition of the isolated aromatic fraction. Indeed, detailed qualitative and quantitative knowledge is required for the kinetic studies where aromatic constituents will be lumped in different classes according to their estimated thermal stability.

Crude oils are often separated in groups (Saturated, Aromatic, Resins and Asphaltenes) by different chromatographic techniques. Fractionation is based on difference in solubility and polarity. Normal phase planar chromatography, which includes preparative plate chromatography and thin layer chromatography (TLC), has been used for a long time to separate hydrocarbons into group types using silica gel as stationary phase and different solvents (Huc et al. 1976). The limitation of this technique is that it separates small quantities and cannot be used for volatile fraction separation. Nevertheless it stays a rapid technique to separate heavy fractions. Recent developments of high performance thin layer chromatography (HPTLC) have permitted to investigate its analytical capacities for quantitative determination of hydrocarbon types when coupled with scanning densiometric detection (Membrado et al. 2002; Matt et al. 2002, 2003) or with flame ionisation detection (TLC-FID) (Sharma et al. 1998; Kamiński et al. 2003).

The more widely used technique to separate crude oils into groups is liquid chromatography (LC). This procedure is often called SARA (Saturated, Aromatic, Resins Asphaltenes) analysis. Oil is first topped at 210 °C; asphaltenes are then precipitated in *n*-heptane at 100 °C under reflux for 10 min. After filtration and solvent evaporation, the maltenes (deasphalted oil) are fractionated by LC. Different chromatographic configurations exist; low-pressure chromatography is carried out on open columns, automated techniques comprise medium pressure liquid chromatography (MPLC) and high performance liquid chromatography (HPLC) (Radke et al. 1980, 1984). Activated silica gel is generally used as stationary phase and separation is achieved by sequential elutions with different solvents. The saturated hydrocarbons are not adsorbed and can thus be eluted using a paraffinic solvent or petroleum ether. Thereafter, aromatic compounds are desorbed. Finally, resins are recovered by polar mobile phase, preferentially by retro elution. The same concept is widely found in the literature but elution schemes are different and each variation in the procedure may influence required separation time and fraction overlapping. Saturated, aromatic and resins are respectively eluted with one of the following sequences: *n*-hexane, *n*-hexane, DCM/methanol (50/50) (Radke et al. 1980); *n*-hexane, *n*-hexane, trichloromethane (Aske et al. 2001); *n*-pentane, toluene, toluene/methanol (90/10) (Vazquez and Mansoori 2000); petroleum ether, DCM, DCM/ethanol (50:50) (Li et al. 1998).

Total aromatic fraction can be also separated into different sub-fractions (mono, di, tri and polyaromatics) on alumina column or on bonded silica column. This additional fractionation can be carried out on isolated aromatic fraction or be integrated in the SARA analysis. Šebor et al. (1999) optimised the preparative separation on dual silica gel-neutral alumina column, saturated hydrocarbons were eluted with hexane, monoaromatics with hexane/benzene (24:1), diaromatics with hexane/benzene (22:3), polyaromatics with benzene and resins with benzene/ether/methanol (1:1:3). Jiang et al (2000) demonstrated that modified SARA analysis proposed by Li et al. (1992), using neutral alumina, is inadequate to separate saturated and monoaromatic hydrocarbons.

Radke et al. (1984) split total aromatic fractions by HPLC into four sub-fractions using an alumina column and a stepwise gradient of DCM in *n*-hexane. Li et al. (1998) separated aromatic fractions on alumia column into monoaromatics, diaromatics, polyaromatics I and polyaromatics II by eluting respectively with DCM/petroleum ether (2:98), DCM/petroleum ether (10:90), DCM and DCM/methanol (50:50). Budzinski (1993) separated aromatic fraction by HPLC on a NH_2-bonded silica column.

In the present study we aimed at fractionating a light cut which contains only saturated and aromatic fractions. Considering the above mentioned procedures we have searched to optimise the preparative separation of saturates and aromatics using lightest solvents (*n*-pentane/DCM) like in Behar et al. (1989) as solvent evaporation without any loss of volatile compounds is required. Other solvents utilized in the literature are therefore inadequate because their elimination alters severely the composition of the charge and some of them like benzene and toluene are present in the light cut. Thereafter, the isolated aromatic fraction was separated into monoaromatics and diaromatics by preparative HPLC using the same solvents (*n*-pentane/DCM) and NH_2-bonded silica column as in Budzinski (1993).

Accordingly, our research strategy is as follows:

(1) Selection of a standard crude oil and characterisation of its highly volatile fraction. Distillation to obtain a light cut in such a range (up to C_{14}) that identification and quantification of all of its aromatic constituents should be feasible.

(2) Isolation of the aromatics in large amounts through separation of this cut into saturated and aromatic components.

(3) Detailed qualitative and quantitative characterisation of an aliquot of this aromatic fraction at a molecular level using a combination of GC, GC/MS and HPLC analyses. Figure 1 shows the corresponding analytical flow chart.

Analytical techniques used in this paper are GC, GC/MS and HPLC. Theses complementary techniques have permitted to achieve a satisfactory characterisation of the light aromatic fraction. Meanwhile, very recent developments in multidimensional techniques like LC×GC, GC×GC or GC×GC/MS can offer a powerful tool for complex sample analysis and increase identification and quantification capability. Thus, comprehensive two-dimensional GC applicability in petroleum sample analyses have recently been investigated (Frysinger and Gaines 1999; Beens et al., 2000; Van Deursen et al. 2000; McCurry and Quimby, 2003; Vendeuvre et al. 2004). Nevertheless the complexity of the GC×GC might delay its entrance to the GC mainstream (Hinshaw 2004).

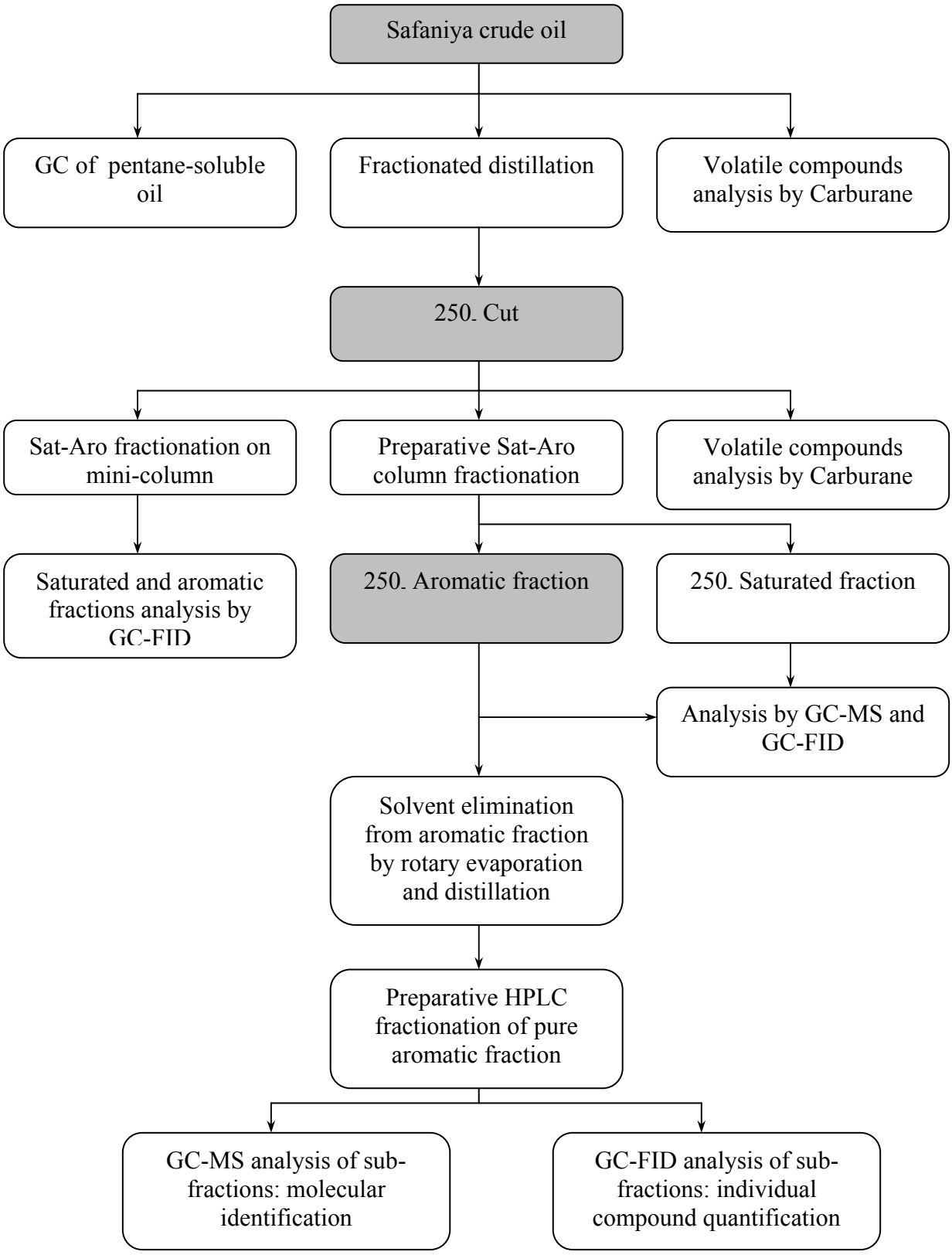


Figure II.1. Analytical flow chart.

II.2. SAMPLE

A conventional crude oil of the Middle East (Safaniya, Saudi Arabia) was selected, since this is a non-biodegraded type II oil of marine origin, therefore representative of the largest fields actually in production. This oil was available in a large amount (1000 l) enabling storage under good conditions. Crude oil was diluted in pentane (oil/pentane ratio: 1/200 v/v), a solvent that efficiently dissolves saturated and aromatic hydrocarbons and analysed by gas chromatography. A Varian 3800 gas chromatograph was used. The programmable temperature vaporising (PTV) injector was programmed from 20 to 320 °C at a heating rate of 200 °C/min. A HP5 phenyl/methyl polysiloxane capillary column (60 m length, 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness) was used. Helium was used as carrier gas with a flow rate of 2 ml/min at the column outlet. CO_2 was used as a cryogenic gas to maintain the oven at 20 °C for 10 min, before heating to 320 °C at a rate of 3 °C/min and holding this temperature for 30 min. The flame ionisation detector (FID) was heated at 320 °C. Flame conditions were: air: 300 ml/min, H_2: 30ml/min and nitrogen was employed as a make-up gas with a flow rate of 25 ml/min. Analysis time was 140 min. A volume of 1µl was injected with a 5 µl syringe.

Figure II.2 shows the chromatogram obtained for this crude oil, which reflects its complexity. One can distinguish n-paraffin peaks up to *n*-C_{35}, which characterises a non-biodegrade oil, a huge number of other types of compounds coelute_giving a non resolved baseline.

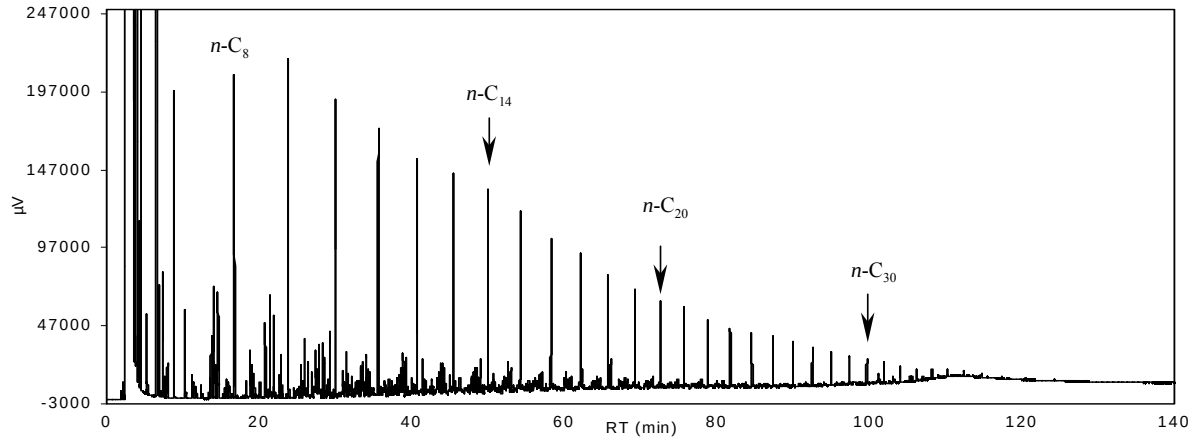


Figure II.2. Chromatogram of Safaniya crude oil diluted in pentane.

A dedicated gas chromatographic method (IFP 9420) was carried out to identify and quantify the lightest compounds using specific database from the Carburane® software developed at the IFP. This software enables chromatographic data processing to provide detailed analysis of compounds from several types of petroleum samples as light saturated and aromatic compounds of crude oil (C_3-C_{20}) (Durand et al. 1989). The GC method is performed using a pre-column, a dedicated device for backflushing the pre-column in order to vent out heavy fractions and a high-resolution capillary analytical column where is carried out the separation of solutes. Crude oils are injected after dilution in carbon disulphide CS_2 (50:50 v/v), because the response factor of this solvent is very weak with FID detection. An internal standard is added to the samples before analysis: 2,4,4-trimethyl-1-pentene (1% by weight). The C_{18+} fraction is eliminated from the pre-column by a back flush programmed at 95 min.
The presence of soluble gaseous compounds (propane, *n*-butane and isobutane) and of highly volatile compounds like *n*-pentane (Figure II.3) confirms that the crude oil sample was stored under proper conditions. The sum of these compounds represents ca. 2 % (wt) of the crude oil (Table II.1). The lightest aromatic compounds are benzene and toluene and their relative abundance in the crude oil is B/T = 0.255 (wt/wt).

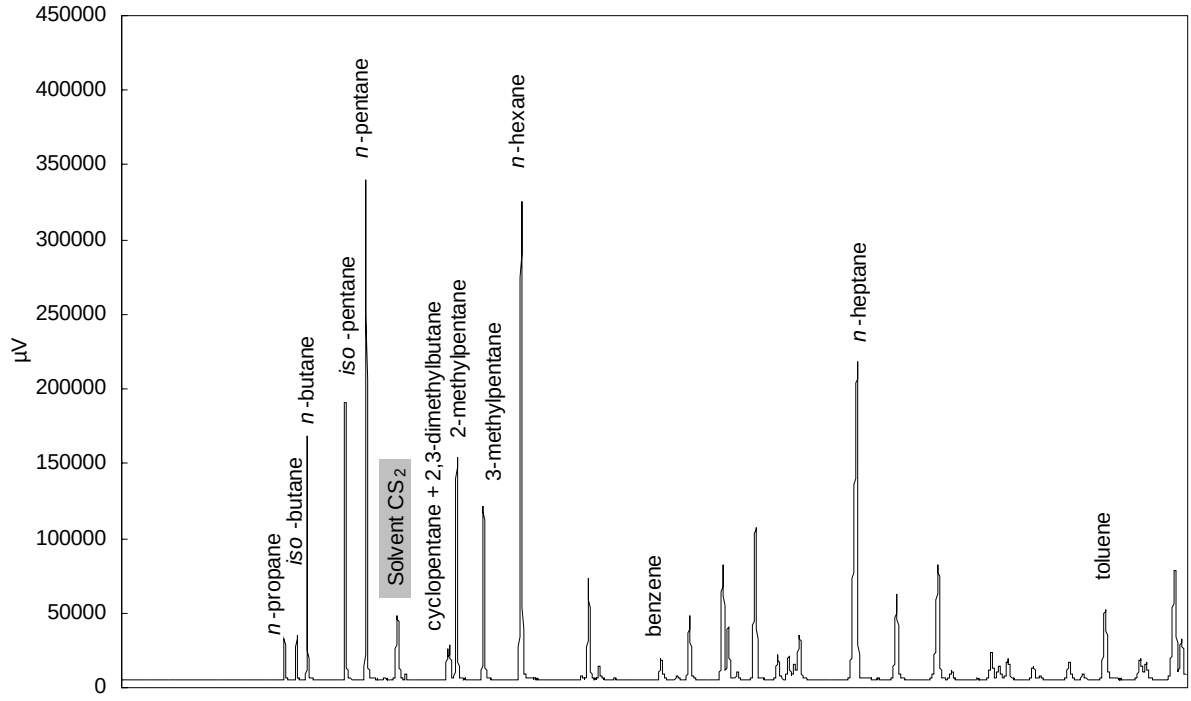


Figure II.3. Chromatogram of the lightest compounds of Safaniya crude oil diluted in CS_2 .

Table II.1. Detailed analysis of the soluble gaseous compounds and of the highly volatile compounds in Safaniya crude oil

Compound	Wt %
n-propane	0.04
iso-butane	0.04
n-butane	0.24
iso-pentane	0.30
n-pentane	0.57
2,2-dimethylbutane	0.01
cyclopentane	0.04
2,3-dimethylbutane	0.06
2-methylpentane	0.36
3-methylpentane	0.31
Sum	1.97

In order to separate the light components, fractionated distillation of the crude oil was carried out and afforded 4 distillation cuts (250$_-$ °C, 250-375 °C, 375-550 °C and 550$_+$ °C). A load of 3.5 kg was distilled using two columns. Up to 375 °C an automatic distillation procedure was carried out using an adiabatic-true boiling point column (100 cm x 25 mm) packed with multiknits using the ASTM D2892 standard method. Operation pressure was atmospheric pressure up to 150 °C, then 100 mmHg up to 250°C, and 2 mmHg up to 375°C. Distillation up to 550 °C was carried out using a non packed Postill column (40 cm x 25 mm) using the ASTM D5236 standard method. This distillation was carried out under vacuum (0.3 mmHg). The Safaniya oil exhibits a high content of 250$_-$ distillate (ca. 24 %). This cut corresponds to the C_{15-} range that comprises compounds of all the saturated and aromatic families present in conventional oils. The < 250 cut thus recovered was analysed by GC (not shown), under the same conditions as above. Comparison with the chromatogram of the whole oil indicated that no significant loss of the lightest hydrocarbons occurred upon distillation. The virtually complete recovery obtained upon this fractionated distillation (250$_-$ °C: 24.2%, 250-375 °C: 19.0%, 375-550 °C: 24.9% and 550$_+$ °C: 31.9%) also showed that no significant loss of the lightest components took place. The soluble gaseous and highly volatile

compounds were quantified in the < 250 cut by the IFP 9420 method and their abundance was 7.8 % (wt). This value is consistent with their abundance in the whole crude oil (ca. 2 %, Table II.1) as this cut represents 24.2 % of the total oil.

II.3. AROMATIC FRACTION ISOLATION BY LIQUID PHASE CHROMATOGRAPHY

II.3.1. SEPARATION OF SATURATED AND AROMATIC FRACTIONS ON MINI-COLUMN

As observed for all conventional oils, the 250- distillation cut of Safaniya is a mixture of saturated and aromatic hydrocarbons. An analytical protocol to separate the saturated and aromatic fractions of crude oils by liquid phase chromatography, using silica gel mini-columns was reported by Behar et al. (1989). The mini-column is a Pasteur pipette filled with 1 gram of silica gel (silica gel 60 Merck Ref. 107734, granulometry 0.063-0.200 mm), beforehand washed with Dichloromethane (DCM). The silica gel (300 g) is heated in a boiling flask with DCM (500 ml) under reflux at 50 °C for one hour, then filtered and rinsed with DCM and activated at 140 °C under vacuum for one hour. The charge loaded onto the mini-column is 0.5 to 1 ml of a solution of the crude oil in pentane (2-20 mg/ml). Two elutions successively afford the saturated fraction (2.5 ml of pentane) and the aromatic fraction (2.5 ml of a 85/15 (v/v) pentane/DCM mixture). In the initial analytical protocol the eluates were concentrated and quantified by GC using external calibration with different concentrations of a standard deparaffinated oil cut. In order to minimise the uncertainties in fraction quantification, this protocol was modified by adding two internal standards to the solution before fractionation: a saturated hydrocarbon and an aromatic hydrocarbon. Long-chain n-alkanes are well eluted by this chromatographic system; *n*-Pentacosane was thus used as standard for the saturated fraction as it was employed in different parts of this study. Aromatic internal standard choice was limited, as heavier aromatic compounds could not be completely eluted using the selected mobile phase. Naphthalene was therefore used although it is present in the charge. Its original concentration was calculated by performing one additional fractionation without internal standard and taken into account the relative abundance thus determined in the quantification. Accordingly, the first eluate corresponded to the saturated fraction + *n*-pentacosane and the second one to the aromatic fraction +

naphthalene. The internal standards (20 mg each) were added to 100 ml of the 250- cut solution in pentane (15 mg/ml). The added naphthalene/original naphthalene ratio was then of 17. Aliquots of 1 ml of this spiked solution were fractionated on mini-columns and the two successive elutions were carried out drop wise. Eluates were concentrated to 1 ml and their purity (lack of aromatics in the saturate fraction and vice-versa) checked out by GC/MS. In addition, experiments were carried out in order to quantify saturated and aromatic fractions by GC-FID without concentration (Figure II.4).

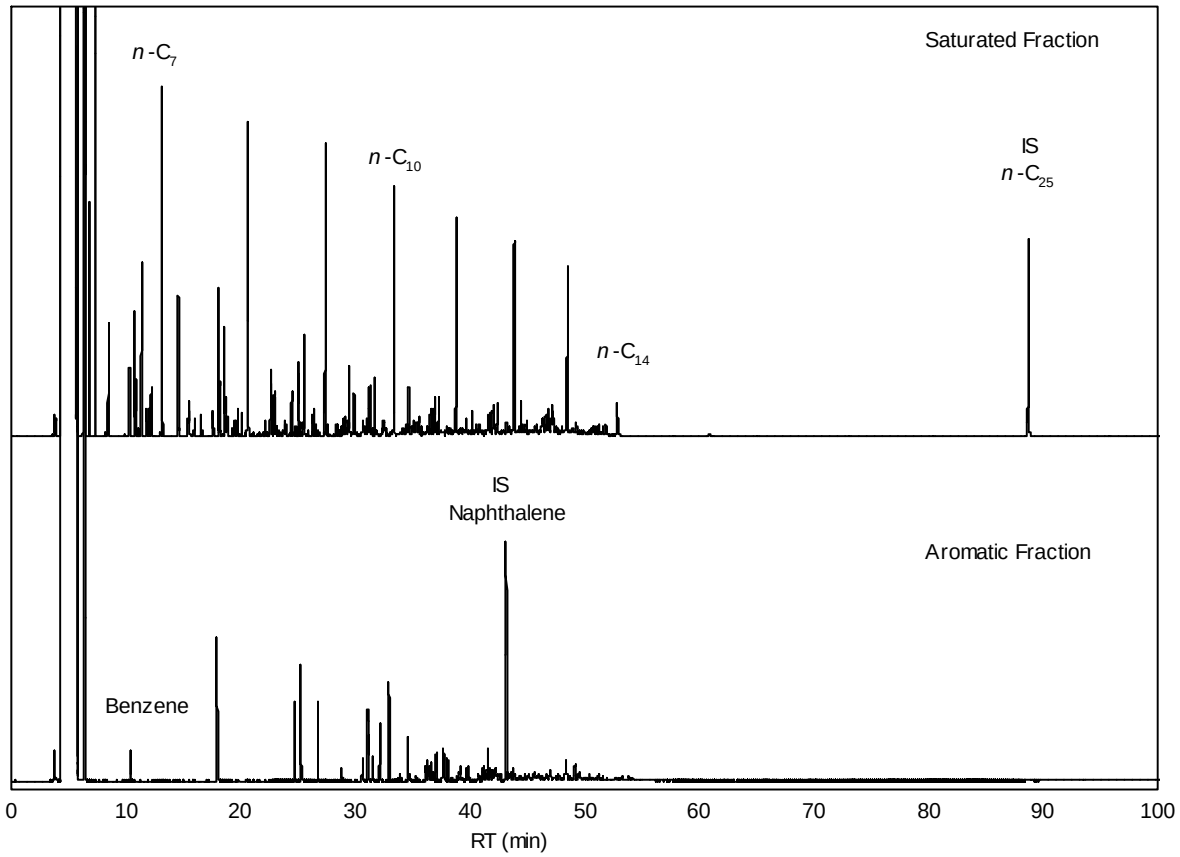


Figure II.4. Chromatogram of the saturated and aromatic fractions of Safaniya 250- cut separated on mini-column (GC-FID on HP5 capillary column-conditions as in §II.1).

The GC (conditions as in §II.1) was calibrated for saturated and aromatic compounds using *n*-pentacosane and naphthalene, respectively. Relative response factor of naphthalene compared to *n*-pentacosane was calculated (RRF Naph/*n*-C_{25} = 1.09). Aromatic compound response is higher than saturated compound one as the former are richer in carbon and the

intensity of the FID signal depends on compound combustion. Each fraction was quantified using its internal standard. The integration of the chromatograms was carried out by the Galaxy® software that allows slice integration after subtracting the signal corresponding to the blank (the solvent) from that of the sample.

Quantitative analysis was performed, without concentration of the eluates, nevertheless the most volatile saturated compounds were partially lost upon fractionation and the remaining part is not quantifiable as it coelutes with the solvent. The recovered C_6-C_{14} compounds thus represent 90.3 % of the initial cut (Table II.2). The lost plus non quantifiable compounds therefore represent 9.7 % of the 250- cut, which is consistent with the proportion of the soluble gaseous and highly volatile compounds determined before fractionation (7.8 %).

The relative abundance of the isolated C_6-C_{14} saturated and aromatic fractions is of 85.3 and 14.7 %, respectively (Table II.2). These results were compared to those delivered by the direct analysis without fractionation (IFP 9420 method) which are somewhat different from the above ones (17.2% for the aromatic fraction instead of 14.7%). This is probably due to the occurrence of some coelutions of saturated and aromatic compounds when analysis is done without prior fractionation.

Table II.2. Proportions of the saturated and aromatic fractions in Safaniya 250- cut

Fraction	IFP 9420 method			Isolated fractions	
	C_3-C_{14} compounds (%)	C_6-C_{14} compounds (%)		C_6-C_{14} compounds (%)	
		Abundance (*)	Relative proportions	Abundance (*)	Relative proportions
Saturated	84.1	76.3	82.8	77.0	85.3
Aromatic	15.9	15.9	17.2	13.3	14.7
Sum	100	92.2	100	90.3	100

* As % of the cut

II.3.2. PREPARATIVE ISOLATION OF THE AROMATIC FRACTION

To isolate the aromatic fraction in large amounts, it was necessary to adapt the liquid phase chromatography fractionation to preparative dimensions. To this end, we used a 70 cm length x 2 cm internal diameter column equipped with a Teflon tap and a glass-frit disc. The column was filled with 80 g of silica gel washed with DCM and activated at 140 °C as previously indicated. Several fractionation experiments were performed to determine optimal conditions, i.e. complete separation of the saturated and aromatic fractions for a maximum load and a minimum quantity of solvent. For this purpose various elution patterns (number of eluates recovered, volume and composition of the mobile phase used for each of these eluates) were tested for different loads. The eluates were analysed by GC and GC/MS and compared to the saturated and aromatic fractions obtained by mini-column separation. The best conditions thus obtained were: a 3.5 ml (ca. 2.6 g) load of the 250$_-$ cut, a first elution with 100 ml of pentane affording the total saturated fraction, a second intermediate elution with 50 ml of 85/15 (v/v) pentane/DCM mixture and final elution with 250 ml of the same pentane/DCM mixture affording the total aromatic fraction. Figure II.5 shows the GC traces of the three eluates thus obtained. As illustrated in this Figure, a clear-cut separation was achieved between the saturated and aromatic components. Indeed, no products were detected, even in trace amounts, in the intermediate fraction. The purity of the saturated and aromatic fractions was further ascertained by GC/MS analyses after concentration (solutions volume was reduced to 50 ml by rotary evaporation). For this we used selective ion detection (SID) to search for (i) the characteristic ions of the saturated compounds (*m/z* = 57, 71, 85) in the aromatic fraction and (ii) the characteristic ions of the aromatic compounds, with focus on the alkylaromatics, (*m/z* = 78, 91, 105, 119, 133) in the saturated fraction. The absence of these ions in the two cases confirms the complete recovery of the aromatic fraction and its purity.

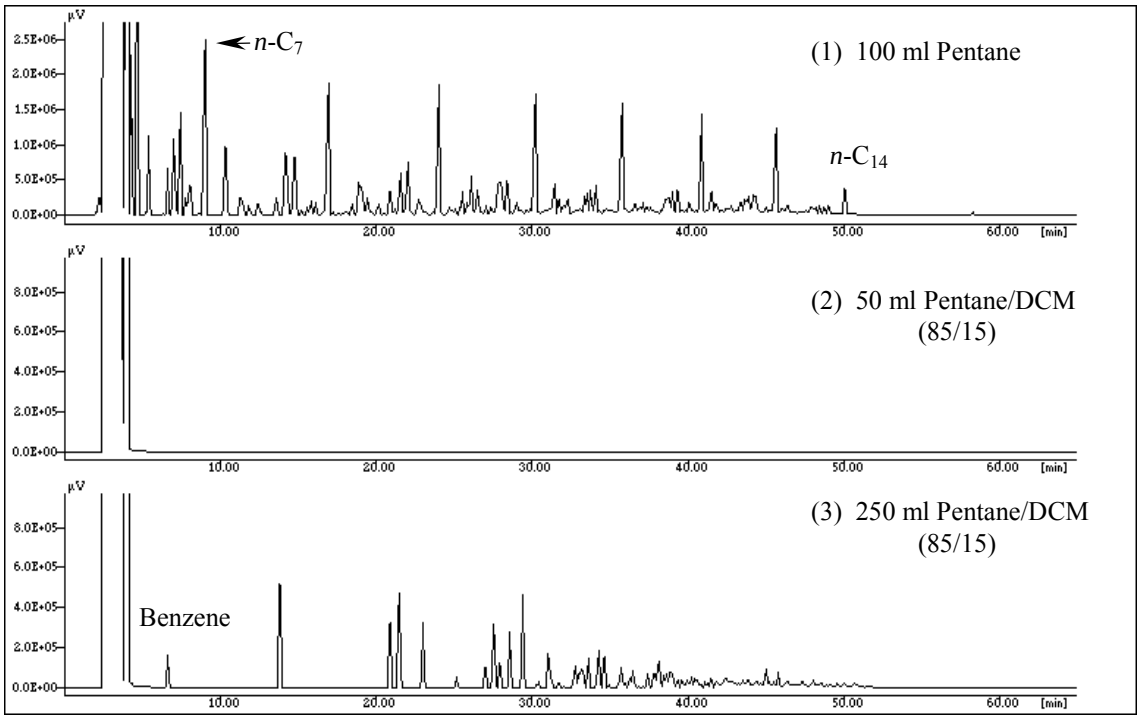


Figure II.5. Chromatograms of the three eluates (A: saturated fraction, B: intermediate fraction and C: aromatic fraction) obtained by optimised preparative separation of Safaniya 250+ cut

The above conditions were used to isolate enough aromatic fraction (ca. 10 g) to carry out detailed characterisation and especially all the pyrolysis experiments planned for the kinetic studies. About 400 mg of aromatics, in 250 ml of pentane/DCM, are obtained for one separation experiment. Twenty-eight runs were therefore carried out, affording a total volume of seven litres of aromatic eluates. Complete elimination of pentane/DCM is required for the subsequent studies. Alteration of the composition of the aromatic fraction, through selective removal of the lightest aromatics along with the solvent, shall be strictly avoided during that removal. To this end, the elimination of the solvent was achieved in two steps: ca. 80 % was eliminated by rotary evaporation under mild conditions: 37 °C under atmospheric pressure. The remaining solvent was eliminated by distillation. The distillation apparatus was made up of the following components: 500 ml boiling flask, a vertical Vigreux column (40 cm length, 25 mm diameter) and a condenser. Vapour temperature was measured at the top of the column. The boiling points of pentane and DCM are of only 36 and 40°C, respectively, while that of benzene, the most volatile constituent of the aromatic fraction is 80°C. Owing to such

a gap a pure unaltered aromatic fraction could be isolated. The lack of trace amounts of residual pentane and DCM was checked by GC by diluting an aliquot of the aromatic fraction in CS_2 before re-analysis by GC. Benzene/toluene ratio is 0.248 whereas it was 0.255 in the crude oil which confirms that benzene loss is negligible. In order to prevent any alteration of the aromatic fraction upon storage, especially by oxygen and light, it was stored under nitrogen in hermetic sealing and opaque vials in a glove box with a nitrogen atmosphere.

II.4. CHARACTERISATION OF THE AROMATIC FRACTION

Detailed characterisation of the 250- aromatic fraction was achieved by qualitative and quantitative analyses, using GC/MS and GC-FID, respectively. The objective was to identify and quantify all the individual constituents of the fraction. Preparative High Performance Liquid Chromatography (PHPLC) was performed to facilitate GC/MS and GC analyses.

II.4.1. PHPLC Fractionation

Aromatic compounds can be fractionated according to aromatic ring number by normal phase HPLC as indicated in the Introduction section. For performing such a fractionation, on an aliquot of the C_{15}- aromatic fraction of Safaniya, we used a semi-preparative Varian Dynamax column (250 mm length, 10 mm internal diameter) with dynamic axial compression. The column was filled with Microsorb amino (NH_2-bonded Silica) stationary phase, particle size 5µm and pore size 100 Å. A guard cartridge packed with the same stationary phase was used as a pre- column. The mobile phase was pentane from 0 to 24 min, then a 90/10 (v/v) pentane/DCM mixture in isocratic mode from 24 to 55 min. Flow rate was set at 2 ml/min from 0 to 17 min, and then increased to 4 ml/min for the end of the run. An UV-Visible detector (wavelength 254 nm) was employed. A volume of 200 µl of the aromatic fraction solution (20 mg/ml pentane) was injected and the obtained chromatogram is shown on Figure II.6. The eluate was collected at the detector outlet and four sub-fractions were separately recovered: F1 (0-11.8 min), F2 (11.8-13.7 min), F3 (13.7-15.2 min) and F4 (15.2-20 min). These sub-fractions were analysed by GC/MS for molecular identification and by GC-FID for quantification.

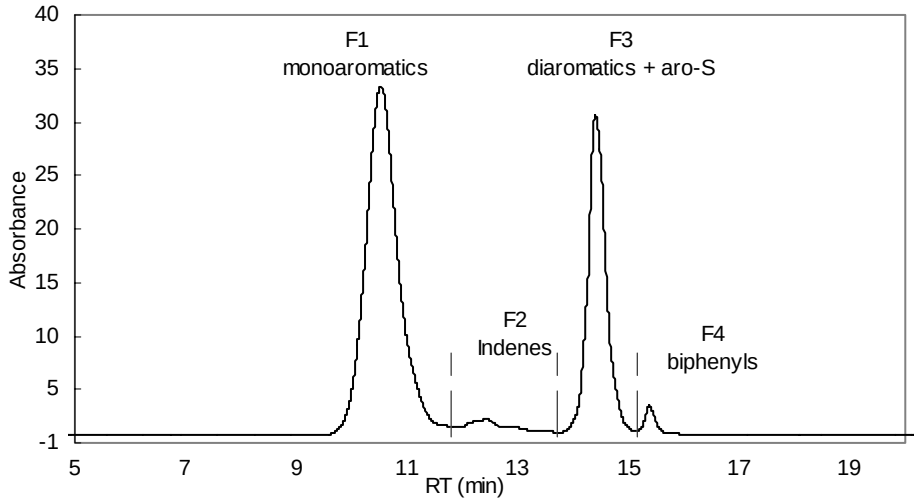


Figure II.6

Chromatogram obtained by LC of the aromatic fraction of Safaniya 250. cut

The objective of this separation was to separate monoaromatics and diaromatics and HPLC permitted to fulfil this purpose. The intermediate sub-fraction (F2: indenes) has not been mentioned in literature, it was here isolated to ensure clear-cut fractionation. Overlapping of this fraction with the two principles peaks (F1 & F3) is negligible since its total percentage is < 0.2 % (Wt.).

II.4.2. Molecular Identification by GC/MS

Sub-fraction solutions obtained by PHPLC were concentrated (to 500 µl) and detailed GC/MS analyses were performed in order to identify all their constituents. A HP 6890 gas chromatograph was used with a PTV injector in splitless mode. The injector was initially set at 50 °C, then heated to 250 °C at a rate of 120 °C/min and kept at 250 °C. A HP5 phenyl/methyl polysiloxane capillary column (30 m length, 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness) was used. The oven was held at 50 °C for 15 min then heated to 250°C at 3 °C/min and kept at this temperature for 30 min. Helium was used as carrier gas and the column head pressure was set at 11 psi. The injected volume was 1µl. The GC was coupled to a mass spectrometer equipped with an ionisation source (electronic impact mode, ionisation energy 70 eV) heated at 230 °C. The analyser was a quadrupole heated at 150 °C. The detector was an electron multiplier (EM). "Full scan" mode was used for detection (50-500 amu mass range

at a rate of 1 scan/second, detector resolution 1000). Peak by peak identification was performed using the NIST spectrum library.

The first sub-fraction isolated by PHPLC (Figure II.7-a, II.7-b) is composed of monoaromatics: benzene, toluene, xylenes, a number of C_2-C_7 alkylbenzenes, indane, methyl- and C_2- to C_4-indanes, methyl- and C_2- to C_3-tetralins. Indene, along with methyl- and ethylindenes were identified in trace amounts in the second sub-fraction. The third sub-fraction (Figure II.8) contains the diaromatic compounds: naphthalene, methylnaphthalenes, numerous C_2-naphthalenes and trace amounts of sulphur-containing aromatics: chiefly C_2-benzothiophenes. Trace amounts of biphenyls were identified in the fourth sub-fraction. Differentiation between some isomers was not possible using GC/MS as they have the same mass spectrum. Comparison with literature was done when possible, like in Pérez-Parajón et al. (2004) for methylbenzenes and Budzinski (1993) for methylnaphthalenes.

II.4.3. Quantitative analysis by GC-FID

HPLC sub-fractions were analysed by GC-FID in order to determine the percentage of each compound, after addition of an internal standard (*n*-pentacosane 100 µg/ml). A Varian 3800 gas chromatograph was used with the HP5 column using the same conditions as above (§II.1). The PTV injector (high performance liner in cold on-column mode) of this chromatograph affords improved quantitative results without discrimination between compounds due to differences in molecular weight. Individual peaks were integrated using Galaxy® software. Concentrations were then calculated by comparison with the internal standard and corrected by the relative response factors. Mixtures of seven representative pure reference compounds was analysed under the same conditions in order to calculate their relative response factors in comparison to the internal standard (*n*-C_{25}). Responses of the different aromatic compounds were higher compared to the saturated compound and varied in a restricted range (1.07 ± 0.02). The detailed quantitative data thus obtained are reported in the Appendix.

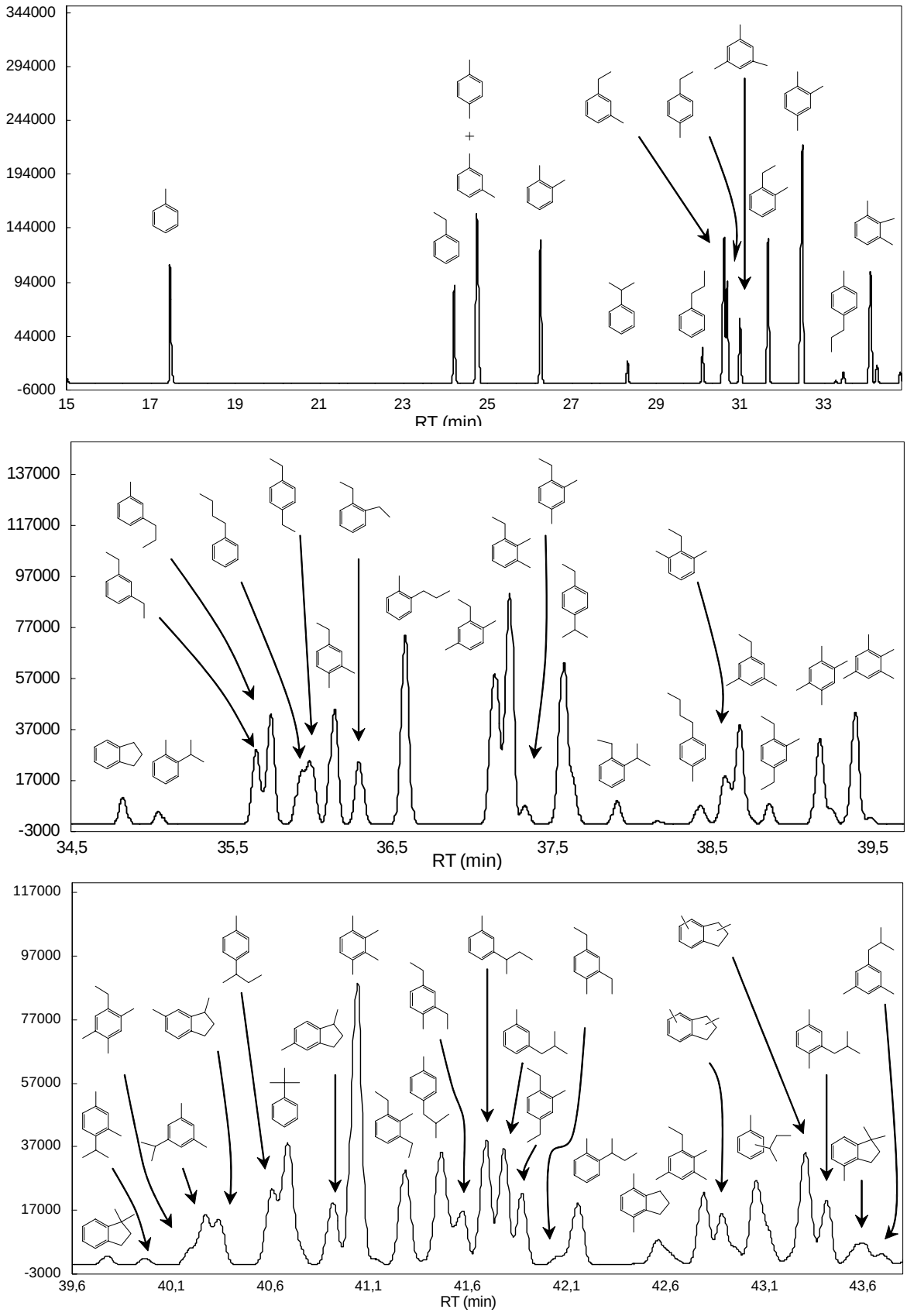


Figure II.7-a.Chromatogram of the monoaromatic sub-fraction of Safaniya 250- cut (first part of the chromatogram)

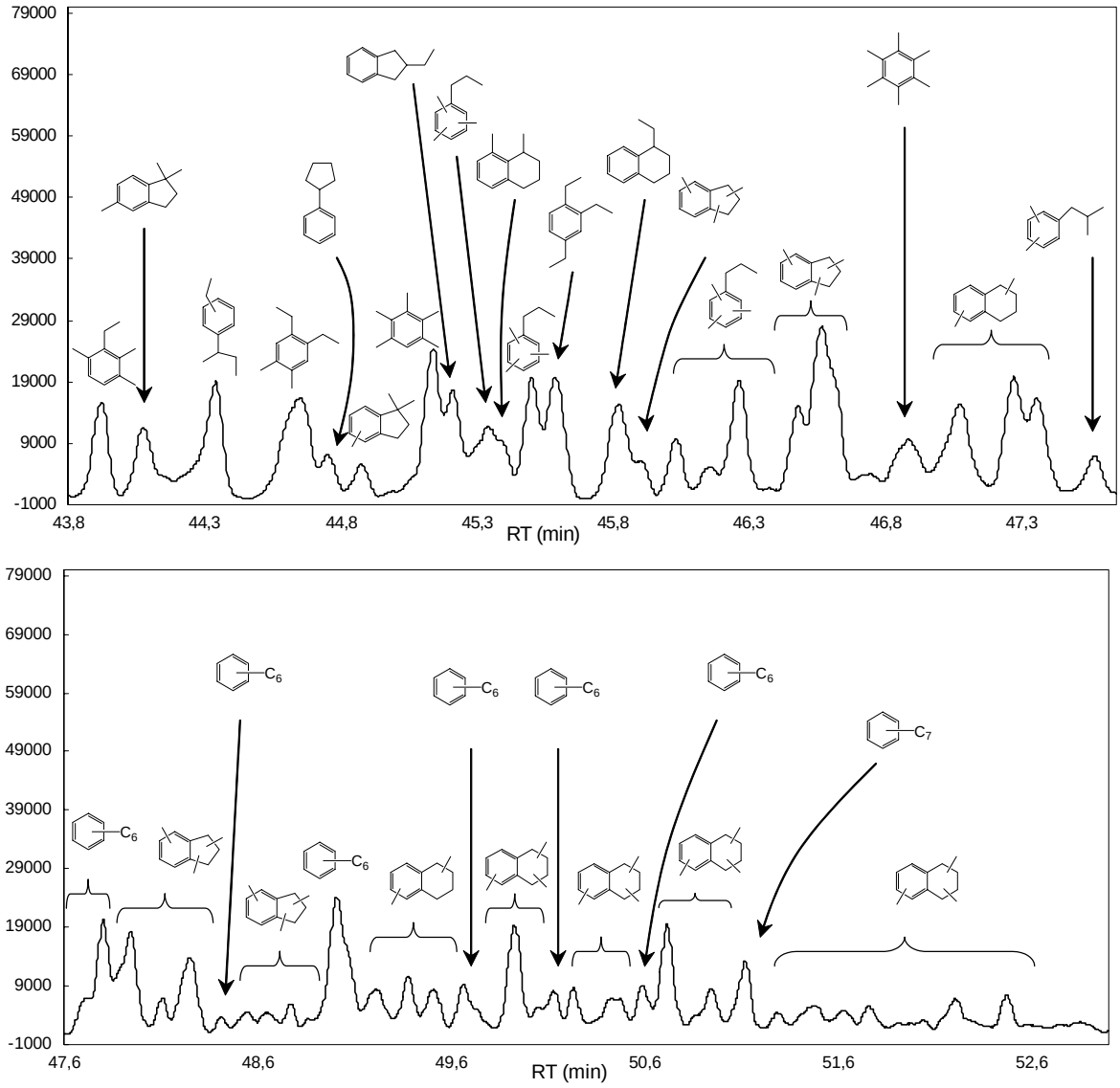


Figure II.7-b.

Chromatogram of the monoaromatic sub-fraction of Safaniya 250- cut (second part of the chromatogram)

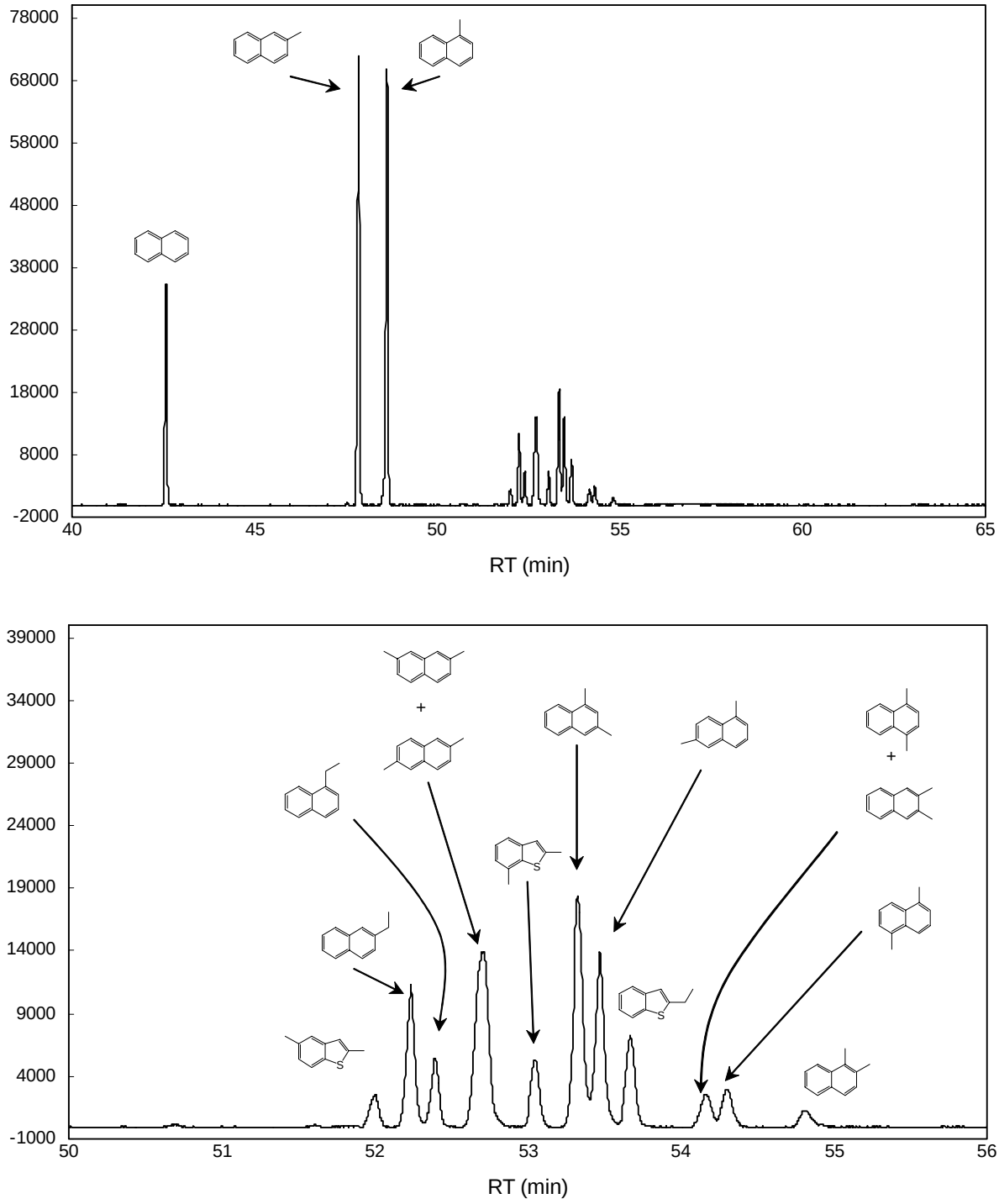


Figure II.8.

Chromatogram of the diaromatic and sulphur aromatic sub-fraction of Safaniya 250- cut

II.5. CONCLUSION

Column chromatography fractionation was scaled up to separate the saturated and aromatic components of the C_{15-} distillation cut (<250 °C°) of Safaniya crude oil. Large enough amounts of the complete and pure aromatic fraction of this crude oil were thus isolated for characterisation and future kinetic studies. Saturated and aromatic fractions proportions for the C_6-C_{14} compounds (85.3 % sat / 14.7 % aro) were compared to those obtained by the IFP 9420 method (82.8 % sat / 17.2 % aro) a method permitting simultaneous analysis of saturated and aromatic fractions. The latter method is especially convenient to quantify highly volatile compound and global family proportions.

Detailed qualitative and quantitative analysis of Safaniya aromatics were performed, using GC/MS and GC-FID, respectively, on the sub-fractions (monoaromatics, indenes, diaromatics and biphenyls) separated by PHPLC of an aliquot. All individual compounds (C_0-C_7 benzenes and C_0-C_2 naphthalenes, C_0-C_4 indanes, C_0-C_2 indenes, C_1-C_3 tetralins and C_1-C_2 benzothiophenes) were thus identified and quantified. Kinetic studies, aimed at simulating the thermal degradation of the C_{15-} aromatic components of crude oils under geological conditions, will be based on the detailed information thus obtained on Safaniya aromatics and will use the analytical protocol developed in the present work.

Appendix

Individual compounds and their relative abundance (as % of total C_{15-} aromatics) in the 250- cut of the Safaniya crude oil

1- Monoaromatic sub-fraction

Index	Compound	RT (min)	Wt % *
1	benzene	10,00	0,99
2	toluene	17,54	3,98
3	ethylbenzene	24,27	2,18
4	*m*-and *p*-xylene	24,82	5,54
5	*o*-xylene	26,33	3,09
6	isopropyl-benzene	28,39	0,46
7	*n*-propyl-benzene	30,17	0,78
8	1-ethyl-3-methyl-benzene	30,68	3,57
9	1-ethyl-4-methyl-benzene	30,76	1,90
10	1,3,5-tri-methyl-benzene	31,06	1,36
11	1-ethyl-2-methyl-benzene	31,73	3,16
12	1,2,4-tri-methyl-benzene	32,54	5,67
13	1-methyl-3-isopropyl-benzene	33,34	0,07
14	1-methyl-4-propyl-benzene	33,52	0,26
15	1,2,3- tri-methyl-benzene	34,16	2,73
16	1-methyl-4-isopropyl-benzene	34,31	0,41
17	indane	34,87	0,26
18	1-methyl-2-isopropyl-benzene	35,10	0,12
19	1,3-diethyl-benzene	35,71	0,74
20	1-methyl-3-propyl-benzene	35,80	1,10
21	butyl benzene	35,99	0,46
22	1,4-diethyl-benzene	36,04	0,70
23	1-ethyl-3,4-dimethyl-benzene	36,19	1,14
24	1,2-diethyl-benzene	36,35	0,61
25	1-methyl-2-propyl-benzene	36,64	1,85
26	1-ethyl-2,5-dimethyl-benzene	37,20	1,64
27	1-ethyl-2,3-dimethyl-benzene	37,29	2,15
28	1-ethyl-2,4-dimethyl-benzene	37,38	0,17
29	1-ethyl-3-isopropyl-benzene	37,62	1,66
30	1-methyl indane	37,67	0,30
31	1-ethyl-2-isopropyl-benzene	37,96	0,22
32	5-methyl indane	38,21	0,03
33	1-butyl-4-methyl-benzene	38,47	0,22
34	1-ethyl-2,6-dimethyl-benzene	38,63	0,51
35	1-ethyl-3,5-dimethyl-benzene	38,72	1,09
36	1,4-diethyl-2-methyl-benzene	38,91	0,21
37	1,2,4,5-tetramethyl-benzene	39,22	0,90
38	1-butyl-3-methyl-benzene	39,28	0,10
39	1,2,3,5-tetramethyl-benzene	39,44	1,13
40	1-butyl-2-methyl-benzene	39,53	0,06
41	1,1-dimethyl-indane	39,82	0,07
42	1,3-dimethyl-4-isopropyl-benzene	40,01	0,05
43	1-ethyl-2,4,5-trimethyl-benzene	40,25	0,09
44	1,3-dimethyl-5-isopropyl-benzene	40,32	0,46
45	1,6-dimethyl indane	40,39	0,37
46	1-methyl-4-(1-methyl-propyl)-benzene	40,66	0,57

47	terbutyl-benzene	40,74	1,19
48	1,5-dimethyl indane	40,97	0,52
49	1,2,3,4-tetramethyl-benzene	41,09	2,33
50	1,3-diethyl-2-methyl-benzene	41,33	0,82
51	1-methyl-4-(2-methyl-propyl)-benzene	41,51	1,06
52	1,3-diethyl-4-methyl-benzene	41,61	0,49
53	1-methyl-3-(1-methyl-propyl)-benzene	41,74	0,99
54	1-methyl-3-(2-methyl-propyl)-benzene	41,83	0,88
55	1,4-diethyl-2-methyl-benzene	41,92	0,52
56	1,3-diethyl-4-methyl-benzene	42,12	0,06
57	1-methyl-2-(1-methyl-propyl)-benzene	42,20	0,55
58	4,7-dimethyl-indane	42,53	0,33
59	1-ethyl-2,3,5-trimethyl-benzene	42,77	0,60
60	dimethyl-indane	42,86	0,53
61	1-methyl-(1-methyl-propyl)-benzene	43,03	0,83
62	dimethyl-indane	43,09	0,15
63	dimethyl-indane	43,20	0,31
64	C5-benzene	43,28	0,30
65	1,4-dimethyl-3-(2-methyl-propyl)-benzene	43,39	0,50
66	1,1,4-trimethyl-indane	43,56	0,30
67	1,3-dimethyl-5-(2-methyl-propyl)-benzene	43,67	0,09
68	1-ethyl-2,3,6-trimethyl-benzene	43,84	0,44
69	1,1,5-trimethyl-indane	44,00	0,35
70	1-ethyl-4-(2-methyl-propyl)-benzene	44,05	0,08
71	trimethyl-indane	44,18	0,11
72	ethyl-(1-methyl-propyl)-benzene	44,26	0,61
73	1,2-diethyl-4,5-dimethyl-benzene	44,57	0,80
74	cyclopentyl-benzene	44,67	0,19
75	trimethyl-indane	44,80	0,16
76	trimethyl-propyl-benzene	44,92	0,03
77	C5-benzene	44,99	0,05
78	pentamethyl-benzene	45,06	0,67
79	2-ethyl-indane	45,14	0,46
80	trimethyl-propyl-benzene	45,26	0,43
81	1,8-dimethyl-tetraline	45,30	0,18
82	trimethyl-propyl-benzene	45,42	0,53
83	1,2,4-triethyl-benzene	45,51	0,59
84	1-ethyl-tetraline	45,74	0,54
85	trimethyl-indane	45,83	0,12
86	trimethyl-propyl-benzene	45,95	0,26
87	trimethyl-propyl-benzene	46,08	0,15
88	trimethyl-propyl-benzene	46,18	0,60
89	trimethyl-propyl-benzene	46,30	0,04
90	trimethyl-indane	46,36	0,03
91	trimethyl-indane	46,40	0,35
92	trimethyl-indane	46,49	0,82
93	C6-benzene	46,53	0,35
94	C6-benzene	46,67	0,16
95	hexamethylbenzene	46,81	0,46
96	dimethyl-tetraline	47,00	0,72
97	dimethyl-tetraline	47,19	0,64
98	dimethyl-tetraline	47,28	0,51
99	C6-benzene	47,49	0,26
100	C6-benzene	47,69	0,21

101	C6-benzene	47,77	0,66
102	C6-benzene	47,86	0,15
103	dimethyl-tetraline	47,92	0,64
104	trimethyl-indane	48,08	0,22
105	trimethyl-indane	48,22	0,60
106	C6-benzene	48,38	0,12
107	trimethyl-indane	48,52	0,19
108	trimethyl-indane	48,62	0,18
109	trimethyl-indane	48,74	0,17
110	trimethyl-indane	48,84	0,09
111	C6-benzene	48,98	0,97
112	ethyl-tetraline	49,04	0,23
113	dimethyl-tetraline	49,18	0,42
114	dimethyl-tetraline	49,35	0,37
115	dimethyl-tetraline	49,48	0,34
116	C6-benzene	49,63	0,31
117	trimethyl-tetraline	49,69	0,14
118	trimethyl-tetraline	49,90	0,70
119	trimethyl-tetraline	50,02	0,13
120	C6-benzene	50,10	0,27
121	trimethyl-tetraline	50,20	0,28
122	trimethyl-tetraline	50,40	0,27
123	trimethyl-tetraline	50,44	0,17
125	C6-benzene	50,56	0,30
126	trimethyl-tetraline	50,69	0,67
127	C7-benzene	50,84	0,10
128	C7-benzene	51,09	0,52
129	trimethyl-tetraline	51,26	0,18
130	trimethyl-tetraline	51,45	0,35
131	trimethyl-tetraline	51,60	0,22
132	trimethyl-tetraline	51,73	0,24
133	trimethyl-tetraline	51,88	0,08
134	trimethyl-tetraline	51,94	0,05
135	trimethyl-tetraline	52,01	0,11
136	trimethyl-tetraline	52,18	0,44
137	trimethyl-tetraline	52,44	0,28
138	trimethyl-tetraline	52,55	0,13

2- Diaromatic and Aro-S sub-fraction

Index	Compound	RT (min)	Wt % *
1	naphthalene	42,55	0,58
2	2-methyl naphthalene	47,82	1,31
3	1-methyl naphthalene	48,59	1,23
4	2,5-dimethyl-benzothiophene	51,97	0,05
5	2-ethyl-naphthalene	52,21	0,20
6	1-ethyl-naphthalene	52,37	0,10
7	2,6- & 2,7-dimethyl naphthalene	52,68	0,39
8	2,7-dimethyl-benzothiophene	53,02	0,09
9	1,3-dimethyl naphthalene	53,30	0,35
10	1,6-dimethyl naphthalene	53,44	0,26
11	2-ethyl-benzothiophene	53,64	0,13
12	1,4- & 2,3-dimethyl naphthalene	54,13	0,06

13	1,5-dimethyl naphthalene	54,27	0,06
14	1,2-dimethyl naphthalene	54,77	0,03
15	propyl-naphthalene	56,13	0,01
16	isopropyl-naphthalene	56,51	0,01
17	isopropyl-naphthalene	56,82	0,01
18	trimethyl naphthalene	57,02	0,01
19	trimethyl naphthalene	57,50	0,01

* Wt % : Weight abundance in the 250- aromatic fraction. Proportions were calculated by GC-FID. Integration was carried out using peak area values in comparison to internal standard with relative response factors correction.

REFERENCES

Aske, N., Hallevik, H., Sjöblom, J., 2001. Determination of saturated, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared pectroscopy. Energy and Fuels 15, 1304-1312.

Beens, J., Blomberg, J., Schoenmakers, P.J., 2000. Proper tuning of two-dimensional gas chromatography (GC × GC) to optimize the separation of complex oil fractions. Journal of High Resolution Chromatography 23, 182-188.

Behar, F., Leblond, C., Saint-Paul, C., 1989. Analyse quantitative des effluents de pyrolyse en milieu ouvert et fermé. Revue de l'Institut français du pétrole 44, 3, 387-411.

Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., Vandenbroucke, M., 1991. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Organic Geochemistry 19, 1-3, 173-189.

Budzinski, H., 1993. Les composés aromatiques alkylés dans les échantillons pétroliers: aspects physico-chimiques et thermodynamiques. Thèse, Université Bordeaux I.

Durand, J.P., Barreau, A., Fafet, A., 1989. Direct and automatic capillary GC analysis for molecular weight determination and distribution in crude oil and condensate up to C_{20}. Journal of High Resolution Chromatography 12, 230-234.

Frysinger, G.S., Gaines, R.B., 1999. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometric detection (GC × GC/MS). Journal of High Resolution Chromatography 22, 251-255.

Hinshaw, J.V., 2004. Comprehensive two-dimensional gas chromatography. LC-GC Europe 17/ 2, 2-7.

Huc, A.Y., Roucaché, J., Bernon, M., Caillet, G., Da Silva, M., 1976. Application de la chromatographie en couche mince à l'étude quantitative des extraits de roche et des huiles. Revue de l'Institut français du pétrole 31,1, 67-98.

Jiang, C., Li, M., Van Duin, A.C.T., 2000. Inadequate separation of saturate and monoaromatic hydrocarbons in crude oils and rock extracts by alumina column chromatography. Organic Geochemistry 31, 751-756.

Kamiński, M., Gudebska, J. Górecki, T., Kartanowicz, R., 2003. Optimized conditions for hydrocarbon group type analysis of base oils by thin-layer chromatography. Journal of Chromatography A 991, 255-266.

Li, M., Larter, S.R., Stoddart, S., Bjorøy, M., 1992. Practical liquid chromatography separation schemes for pyrrolic and pyridinic nitrogen heterocyclic fractions from crude oils suitable for rapid characterisation of geological samples. Analytical Chemistry 64, 1337-1344.

Li, Y., Deng, X., Yu W., 1998. Group-type Analysis of heavy petroleum fractions by preparative liquid chromatography and synchronous fluorescence spectrometry: Analyses of aromatics by ring number of Liaohe vacuum gas oil, coker gas oil and heavy cycle oil. Fuel 77, 4, 277-284.

Matt, M., Galvez, E.M., Cebolla, V.L., Membrado, L., Vella, J., Gruber, R., 2002. Planar chromatography for the hydrocarbon group Type analysis of petroleum middle distillates and coal-derived products. Fuel Processing Technologies 77-78, 245-253.

Matt, M., Galvez, E.M., Cebolla, V.L., Membrado, L., Bacaud, R., Pessayre, S., 2003. Improved separation and quantitative determination of hydrocarbon types in gas oil by normal phase high-performance TLC with UV and fluorescence screening densiometry. Journal of Separation Science 26, 1665-1674.

McCurry, J.D., Quimby, B.D., 2003. Two-dimensional gas chromatography analysis of components in fuel and fuel additives using simplified heart-cutting GC system. Journal of Chromatographic Science 41, 524-527.

Membrado, L., Cebolla, V.L., Matt, Galvez, E.M., Domingo, M.P., Vela, J., Beregovtsova, N., 2002. Hydrocarbon group-types analysis by thin layer chromatography and screening densiometry. Journal of Planar Chromatography-Modern TLC 15, 268-273.

Pérez-Parajón, J.M., Santiuste, J.M., Takács, J.M., 2004. Prediction of the retention indices of benzene and methylbenzenes based on their retention data-physico chemical properties Relationship. Chromatographia 60, 199-206.

Radke, M., Willsch, H., Welte, D. H., 1980. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. Analytical Chemistry 52, 406-411.

Radke, M., Willsch, H., Garrigues, P., Sury, R., Ewald, M., 1984. Identification of dimethyl- and ethylphenanthrenes in HPLC fractions of rock and coal extracts by capillary gas

chromatography and high resolution spectrofluorometry at 15K. Chromatographia 19, 355-361.

Šebor, G., Blažek, J., Nemer, M.F., 1999. Optimization of the preparative separation of petroleum maltenes by liquid adsorption chromatography. Journal of Chromatography A 847, 323-330.

Sharma, B.K., Sarowha, S.L.S., Bhagat, S.D., Tiwari, R.K., Gupta, S.K., Venkataramani, P.S., 1998. Hydrocarbon group type analysis of petroleum heavy fractions using TLC-FID techniques. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 360, 539-544.

Tissot, B., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edition, Springer Verlag Berlin.

Ungerer, P., 1990. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. Organic Geochemistry 16, 1-25.

Van Deursen, M., Beens, J., Reijenga, J., Lipman, P., Cramers, C., 2000. Group-type identification of oil samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometer (GC × GC-TOF). Journal of High Resolution Chromatography 23, 507-510.

Vazquez, D., Mansoori, G.A., 2000. Identification and measurement of petroleum precipitates. Journal of Petroleum Science and Engineering 26, 1-4, 49-56.

Vendeuvre, C., Bertoncini, F., Duval, L., Duplan, J-L., Thiébaut, D., Hennion, M-C., 2004. Comparison of conventional gas chromatograph and comprehensive two-dimensional gas chromatography for the detailed analysis of petrochemical samples. Journal of Chromatography A 1056, 155-162.

CHAPITRE III

Craquage Thermique de la Fraction Aromatique Légère de l'Huile Brute Safaniya – Etude Expérimentale et Modélisation Compositionnelle des Classes moléculaires

Ce chapitre rédigé sous forme d'article est soumis à la publication dans la revue « Organic Geochemistry » sous la référence:

Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil - Experimental study and compositional modelling of molecular classes.

Résumé

Dans ce chapitre nous exposons, d'une part, l'étude pyrolytique effectuée sous une pression de 100 bars, le protocole d'analyse des effluents de pyrolyse, les résultats expérimentaux, et, d'autre part, la modélisation cinétique du craquage thermique basée sur ces résultats.

Les composés de la fraction aromatique C_6-C_{14} de l'huile de Safaniya, identifiés et quantifiés dans le chapitre II , sont regroupés selon leurs structures et leurs stabilités thermiques estimées dans six classes moléculaires dont quatre sont principales et deux mineures. Les classes principales sont : les BTXN (benzène, toluène, xylènes et naphtalène), les méthylaromatiques, les alkylaromatiques et les naphténoaromatiques. Les classes mineures sont les indènes et les composés aromatiques soufrés.

Les pyrolyses de la fraction aromatique sont effectuées en milieu fermé dans des tubes en or soudés par ultrasons sous azote à l'intérieur d'une boite à gants. Nous avons effectué 34 expériences de pyrolyse isobarique et isotherme sous une pression de 100 bars, à huit températures différentes dans la gamme 325-500 °C pour des temps de chauffe de deux heures à trois semaines. Ces expériences ont permis de couvrir une gamme très large de conversion de la charge allant de 0 à 93 %. Deux tubes ont été chauffés simultanément pour chaque condition (T/t), un pour l'analyse des effluents gazeux et l'autre pour l'analyse des effluents liquides et solides. Un protocole analytique a été développé afin d'extraire, de fractionner et d'analyser l'ensemble des produits de pyrolyse. Nous avons suivi l'évolution temporelle de toutes les classes de la charge et étudié leurs réactivités thermiques. Ainsi nous avons trouvé que les composés les plus labiles sont les naphténoaromatiques suivis des alkylaromatiques puis des méthylaromatiques. Nous avons également étudié la distribution des produits de pyrolyses et analysé leurs comportements thermiques et nous les avons répartis de ce fait en huit classes, quatre étaient stables alors que les autres subissaient un craquage secondaire. Les classes de produits stables sont : les gaz non-hydrocarbures (NHCG) c'est-à-dire H_2 et H_2S, le méthane, l'éthane, le résidu solide (polyaromatiques

condensés lourds). Les classes de produits instables sont : le propane, le butane, les produits soluble dans le pentane (polyaromatiques en C_{15}-C_{20}) et les produits solubles dans le DCM (polyaromatiques en C_{20+}).

L'évolution de l'ensemble des classes a été interprétée par l'élaboration d'un schéma cinétique qui rend compte du craquage de la charge et du craquage secondaire des produits instables. Ce schéma est composé de 13 réactions stoechiométriques dont les paramètres cinétiques (facteurs de fréquence et énergies d'activation), les potentiels et les coefficients stœchiométriques ont été estimés, d'une part, en se basant sur les bilans de masse de nos expériences et, d'autre part, sur les données publiées dans la littérature concernant le craquage de composés modèles. Ces paramètres estimés ont été ensuite calibrés par optimisation numérique au moyen du logiciel GeoKin Compo à l'aide des résultats expérimentaux des 32 expériences qui couvrent une conversion de 0 à 63 %. L'optimisation a été contrainte par la conservation de masse et la conservation d'hydrogène. Le modèle ainsi optimisé reproduit avec succès les résultats expérimentaux en ce qui concerne la conversion globale, l'évolution des différentes classes dans la charge et les nouvelles classes de produits, et ceci quelle que soit la température de pyrolyse dans la gamme explorée (350-475 °C). Nous avons ensuite extrapolé le modèle à basse température afin de simuler le craquage thermique de la fraction aromatique légère dans les conditions géologiques des réservoirs, c.-à-d. une température de 150-210 °C et des temps de séjours de 1 à 350 million d'années. Nous avons ainsi étudié l'avancement du craquage et l'évolution de toutes les classes avec le temps. Notre modèle prédit que le craquage de la fraction aromatique légère ne devient significatif qu'à des températures supérieures à 170 °C. Un examen détaillé des différentes classes moléculaires au sein de la charge nous a confirmé leurs différents comportements observés au laboratoire. L'ordre de stabilité est en général respecté sauf pour les méthylaromatiques qui deviennent, à partir d'une température de 170 °C, moins stables que les alkylaromatiques. Le modèle prédit la production continue du gaz et donne sa composition moléculaire qui est dominée par le méthane. Une très importante production de résidu solide est prédite par le modèle et sa quantité peut atteindre 40 % de la charge.

Abstract

The thermal cracking of the light (C_6-C_{14}) aromatic fraction of a standard type II crude oil (Safaniya) was studied, through laboratory pyrolyses, in order to better understand and predict the behaviour of such components in reservoirs. The individual constituents of the fraction were lumped into six molecular classes: BTXN, methylaromatics, alkylaromatics, naphthenoaromatics, indenes and sulphur-containing aromatics. The changes in abundance and composition of each class were determined, by closed pyrolyses, for a large set (34) of temperature/time conditions encompassing a wide range (1 to 93%) of global conversion. The new types of compounds generated under each condition were also identified and quantified, and lumped into eight product-classes: five molecular classes for gases and three classes for the C_{15}-C_{20} polyaromatics, the C_{20+} polyaromatics and the insoluble polyaromatic residue. These pyrolysis data were used to elaborate a semi-empirical kinetic scheme of 13 stoichiometric reactions for the primary and secondary cracking of the unstable classes. The scheme was numerically optimised, with the constraints of mass balance and hydrogen conservation between the reactants and pyrolysis products, using GeoKin Compo Software and an error-function minimization algorithm. The optimised scheme thus obtained afforded excellent fits between calculated and experimental data for the conversion of the charge, the evolution of its molecular classes, the formation of the product-classes and of individual gases. The optimised compositional model was extrapolated to low temperature to simulate the thermal cracking of light aromatics in reservoired oils and to predict their behaviour under geological conditions and the nature and abundance of the generated products, including coke and gaseous compounds.

III.1. Introduction

The thermal evolution of reservoired oils is controlled by the kinetics of cracking reactions (Tissot and Welte, 1984). These reactions, naturally occurring at low temperature and for geological time scale, can be simulated by laboratory pyrolysis experiments at high temperature for short time (Tissot and Welte, 1984; Ungerer, 1990; Behar et al., 1991,1992; Braun and Burnham, 1990; Lewan, 1993 among others). The present work is concerned with the study of the thermal stability of the light aromatic components (C_6-C_{14}) of crude oils under geological conditions. The aim is to predict such stability through a model derived from laboratory pyrolyses, using a well molecularly characterized aromatic fraction isolated from a selected standard crude oil.

The thermal decomposition of saturated hydrocarbons can be described by a free radical chain mechanism (Rice 1931, 1933; Rice and Herzfeld 1934, Kossiakoff and Rice, 1943) and extensive theoretical and experimental work was performed on this decomposition. Thus, the thermal cracking of *n*-hexane and *n*-hexadecane was studied by many authors from the sixties (e.g. Wu et al., 1996; Watanabe et al., 2000; Burklé, 2001; Dominé et al., 1990, Dominé and Enguelard 1992 and references therein). Pyrolytic studies on the C_{25} *n*-alkane (*n*-pentacosane), as a model compound of heavy paraffins, afforded apparent kinetic parameters (activation energy E_a and frequency factor A) for this long-chain compound (Behar and Vandenbroucke, 1996). A theoretical model to estimate the global rate of degradation of *n*-alkanes from C_3 to C_{32} that fits literature experimental data was proposed by Watanabe et al. (2001).

Contrary to alkanes, the cracking of the aromatic hydrocarbons and the implicated reaction mechanisms are still far from been clearly understood, and they have been examined more recently. Information on apparent kinetic parameters and on thermal cracking reaction mechanisms and products was obtained through pyrolytic studies of ethylbenzene (Domke et al., 2001), *n*-butylbenzene (Freund and Olmstead, 1988), *n*-dodecylbenzene (Behar et al., 2002), polycyclic alkylaromatics (Smith and Savage, 1991, 1994) and 9-methylphenanthrene as a representative compound of methylaromatics in oil (Behar et al., 1999). Tetralin (1,2,3,4-tetrahydronaphthalene) was also studied, as a model compound of naphthenoaromatic hydrocarbons, by several authors (e.g. Grigor'eva et al., 1991; Khorasheh and Gray, 1993; Yu and Eser, 1998), a detailed kinetic model of thermal cracking of tetralin was proposed by Bounaceur et al. (2000) and the pyrolysis of 2-ethytetralin was studied by Savage and Klein (1988).

The pyrolysis of natural oil fractions was performed in several studies (Ungerer et al., 1988; Behar et al, 1988, 1991; Kuo and Michael, 1994; Hill et al. 2003) in order to build global empirical cracking models. Behar et al. (1991) have proposed an empirical model of oil thermal cracking based on data acquired by pyrolysis of two oils. The kinetic scheme is composed of 11 classes, including 5 aliphatic (methane, ethane, (propane + butane), C_6-C_{14} saturated, C_{14+} saturated) and 6 aromatic (BTXN (Benzene + Toluene + Xylene + Naphthalene), C_9-C_{14} aromatics, unstable C_{14+} aromatics, moderately unstable C_{14+} aromatics, precoke, coke) classes. In this model, in order to reduce the number of parameters, the same frequency factor was assigned to all the unstable classes to optimize E_a and the stoichiometric coefficients. Nevertheless, this approximation was subsequently given up since further studies on model compounds revealed important difference between A values (Behar et al., 1999, 2002, Vandenbroucke et al., 1999). It thus appears that empirical models still require large improvements to make them more predictive.

As illustrated by the above studies, two approaches are commonly used to model thermal cracking reactions. One is based on the pyrolysis of natural oil fractions. It does not require detailed information on the molecular composition of the considered fraction, but it only affords bulk kinetic parameters permitting to build global empirical models. The second is based on the pyrolysis of isolated model compounds. The latter approach provides information on cracking reactions and mechanistic models for individual compounds can be derived, Such models generally include a large number of reactions, for example 156 in the case of *n*-hexane, and this number exponentially increases with carbon number. This latter approach can hardly be applied to complex mixtures like natural oil fractions. This is due not only to the very large number of components in such fractions, and hence the huge number of individual reactions that should be considered, but also to the restriction of these mechanistic models to primary and some secondary reactions (Bounaceur et al., 2000; Burklé, 2001).

In the present work on the stability of the light (C_6-C_{14}) aromatic components of crude oils, a semi-empirical approach was developed. The general aim is to improve the global empirical approach and thus to make more precise predictions for geological conditions. A conventional non-biodegraded type II crude oil (Safaniya) was selected for this study and we used the light cut (<250 °C), corresponding to the C_{15-} components. This cut contains saturated and aromatic hydrocarbons. Kinetic studies on the thermal stability of aromatics require to (i) separate the aromatic fraction without any trace of saturated compounds and (ii) derive detailed qualitative and quantitative information on its composition. Accordingly, in a previous study (Al Darouich et al., 2005) we developed a method permitting to achieve a

clear-cut separation of these two families and performed a detailed molecular characterization of the aromatic fraction thus obtained.

Our research strategy for the present work is therefore as follows:

(1) Lumping of the light aromatic constituents of Safaniya oil into different molecular classes according to their estimated thermal stability.

(2) Closed pyrolysis experiments in gold tubes under isotherm-isobar conditions, using a large set of temperature/time conditions in order to cover a wide conversion interval, followed by qualitative and quantitative analysis of pyrolysis effluents.

(3) Elaboration, from the pyrolysis data, of a semi-empirical kinetic scheme of stoichiometric reactions accounting for mass balances between the reactants and the pyrolysis products.

(4) Optimization (Numerical calibration) of this compositional model using GeoKin Compo software.

(5) Extrapolation of the optimized compositional model to low temperature in order to predict the behaviour of C_6-C_{14} aromatics in reservoired oils under geological conditions and the generated products.

III.2. Materials and Methods

III.2.1. Sample

All the pyrolysis experiments were performed on the light aromatic fraction of Safaniya crude oil. This pure aromatic fraction was isolated by liquid chromatography according to Al Darouich et al. (2005). The aromatic compounds, previously identified and quantified through complete molecular characterization of the fraction, (Al Darouich et al. 2005), were lumped into six families according to their chemical class and expected thermal stability. Benzene, toluene, xylenes and naphthalene were considered as stable (Behar et al. 1991) and grouped in a class called BTXN. The other molecular classes were the methylaromatics, the alkylaromatics, the naphthenoaromatics, the indenes and the sulphur-containing aromatics (Table III.1). The alkylaromatics represent the most abundant family (ca. 48 % of total aromatics), followed by the methyl- and naphthenoaromatics (ca. 18.5 % each) and the BTXN (ca. 14%). Indenes and sulphur-containing aromatics only occur in very low amount (<0.5 % of the fraction).

Table III.1. Lumped molecular classes and their relative abundance in the 250. °C aromatic fraction of Safaniya crude oil

Class	Compounds	Rel. Ab. (wt%)
BTXN	benzene, toluene, xylenes, naphthalene	14.3
Methylaromatics	trimethylbenzenes, tetramethylbenzenes, pentamethylbenzene, hexamethylbenzene methylnaphthalenes, dimethylnaphthalenes	18.6
Alkylaromatics	C_2-C_7 alkylbenzenes, ethylnaphthalenes	48.1
Naphtenoaromatics	indane, C_1-C_4 indanes, C_1-C_3 tetralins	18.5
Indenes	indene, C_1-C_2 indenes	0.2
Sulphur-containing aromatics	C_1-C_2 benzothiophenes	0.3

III.2.2. Gold tube preparation

Gold was used as it is an inert metal and because of its high ductility. Before loading, the tubes (65 mm length, 5 mm i.d. and 0.5 mm thick) were heated at 600 °C for 20 min in a muffle furnace, then in boiling 1N HCL also for 20 min, and finally washed with distilled water and pure acetone, and dried. Gold tube filling and sealing was carried out under nitrogen atmosphere. An ultrasonic welding apparatus (Telsonic) was used since it allows rapid welding (< 0.2 s) inside the glove box and avoids large overheating of the tube. Tube temperature may however increase up to 50 °C during welding, but cooling the tube in liquid nitrogen before processing prevented this moderate increase in temperature and possible loss of volatile compounds. Accordingly, the gold tubes were sealed from one side and then cooled in liquid nitrogen, a micro syringe was used to rapidly load a volume of 50 µl (45 mg) of the aromatic fraction in each tube, and the second end was immediately compressed and sealed.

III.2.3. Pyrolyses

The oven was pre-heated prior to each experiment at the chosen temperature. The gold tubes were placed in pressurized autoclaves and kept at a pressure of 100 bars. Temperature (measured by a calibrated thermocouple, accuracy ±1 °C) and pressure were maintained

constant and continuously recorded. Pyrolysis time was counted when the desired isothermal temperature was reached, i.e. 15 to 20 minutes after placing the autoclaves in the oven. At the end of the desired reaction time, the autoclaves were cooled in a water bath, and slowly depressurized so as to not rupture the gold tubes. Then the tubes were removed from the autoclave and weighed to check that no mass loss, and hence no leakage, occurred during pyrolysis. Two tubes were used for each temperature/time condition, one for gaseous product analysis and the other for liquid product analysis.

III.2.4. Gas Analysis

A vacuum line equipped with a primary vacuum pump, a secondary vacuum pump and a Toepler pump was employed to isolate and measure the total quantity of gas (Behar et al. 1989) which includes gaseous pyrolysis products and nitrogen (from the glove box atmosphere). The gold tube was placed in the line at room temperature and pumping was carried out in the entire line until reaching a vacuum of 10^{-5} MPa, the extraction line was then isolated from the vacuum pump and the tube was pierced with a needle. Condensable gases were trapped in a programmable temperature cold trap filled with liquid nitrogen while permanent gases (H_2, N_2 and C_1) remained volatilized in the line. These latter gases were recovered, by successive cycles of the Toepler pump, into a calibrated ampoule. The volume, pressure and temperature of the permanent gases were then measured and the recovered amount (total number of moles n) was calculated assuming they follow the perfect gas law ($PV = nRT$). Then the permanent gases were transferred to a vacuumed ampoule for subsequent molecular analysis as described below. Thereafter, the programmable temperature cold trap was heated to -90 °C, allowing condensable gases (H_2S and C_2-C_4 alkanes) to volatilize. Their recovery and quantification was achieved as above for permanent gases.

The molecular characterization and quantification of all the individual gases generated were performed by gas chromatography (GC). A Varian 3800 gas chromatograph equipped with two thermal conductivity detectors (TCD) was used. The gas sample was introduced simultaneously into two 250 µl loops connected to a vacuum pump. Three columns were used during the same run: 1 (molecular sieve 13X, 80-100 mesh, 1.5 m x 1/8"), 2 (Porapack N, 60-80 mesh, 3.30 m x 1/8"), 3 (molecular sieve 13X, 45-60 mesh, 1 m x 1/8"). The first channel (carrier gas nitrogen) was composed of loop 1, column 1 and TCD 1 and used to analyze Hydrogen. The second channel (carrier gas helium) was composed of loop 2, columns 2 and 3

connected in series to TCD 2, and used to analyze the other permanent gases on column 1 and the condensable gases on column 2 (Fig. III.1). The GC was calibrated using a reference gas mixture (H_2, N_2, methane, ethane, propane, *iso*-butane and *n*-butane) to calculate relative response factors (Table III.2).

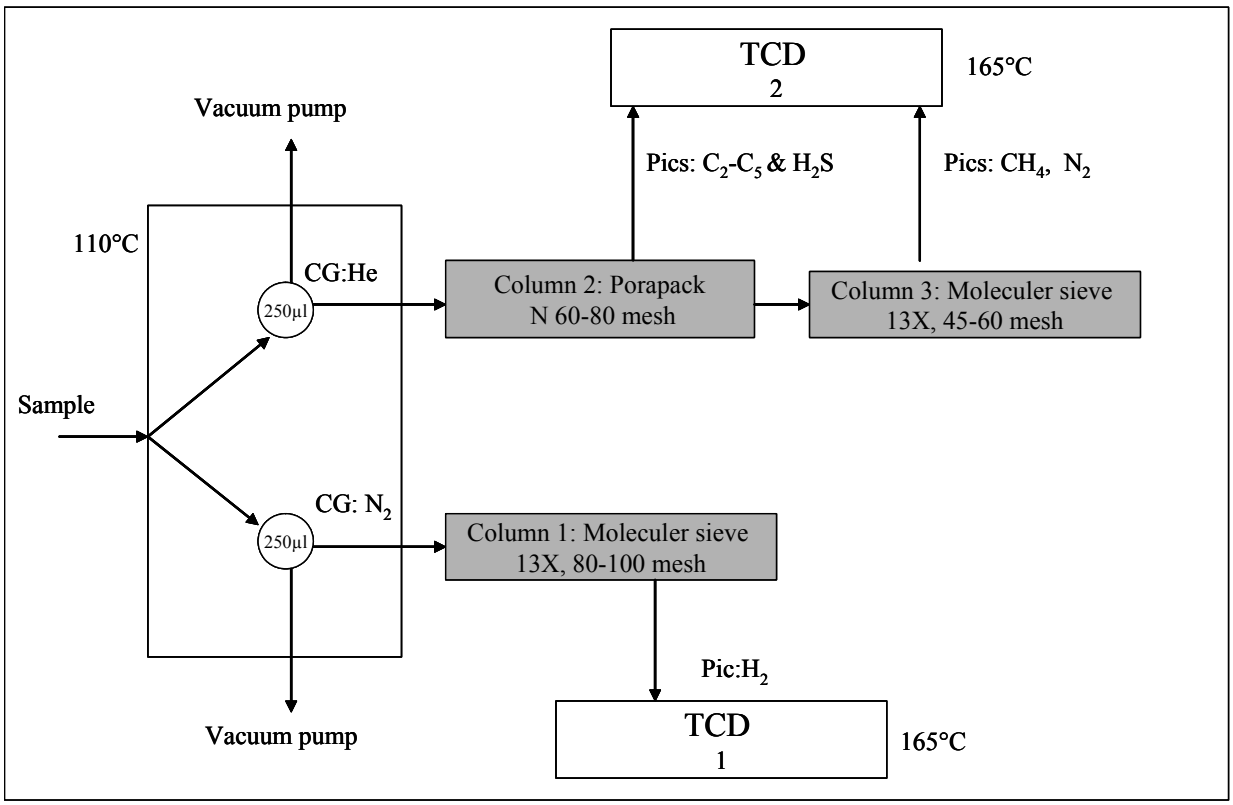


Figure III.1. GC analysis of gases.

Table III.2. Response factors relative to methane

Gas	RRF/C_1
H_2	0,60
N_2	1,22
C_1	1,00
C_2	2,20
C_3	3,79
i-C_4	5,02
n-C_4	5,23

III.2.5. Analysis of the Extracts

Figure III.2 illustrates the different steps of the experimental procedure. Changes in the molecular composition of crude oils (and oil fractions) can occur during handling and preparation for analysis (Ahmed and George, 2004). In the present case, the volatile nature of some components of the studied fraction and of some pyrolysis effluents required special care. Precautions were taken to avoid alteration in composition: refrigeration was used whenever necessary and concentration/evaporation procedures were avoided when possible, or used under mild conditions. Tube opening was carried out at low temperature (cooling in carbon dioxide ice) under atmospheric pressure. The tubes were immersed in pentane (10 ml), pierced, opened at both ends, cut into small pieces and transferred into a flask with pentane. Extraction was performed by stirring under reflux at 38 °C for 1 hour. The extract was filtered (Millipore Teflon filters, 50 µm pore size), collected in a flask cooled by carbon dioxide ice and homogenized prior to separation into aliquots for different analyses. The first aliquot was used for molecular identification of the C_6-C_{14} compounds by GC/MS. An internal standard (C_{25} *n*-alkane) was added to the second aliquot prior to GC analysis for quantification of the above compounds. The third aliquot was concentrated to quantify by GC and to identify by GC/MS the C_{14+} pentane-soluble compounds, corresponding to C_{15}-C_{20} polyaromatic compounds. The fourth aliquot was used for HPLC fractionation as a function of aromatic ring number. HPLC sub-fractions were then analysed by GC and GC/MS.

The filter, gold pieces and pentane-insoluble compounds were transferred into a flask, extracted with 20 ml DCM by stirring under reflux at 40 °C for 1 hour, and filtered. (Millipore Teflon filters, 50 µm pore size). No refrigeration was necessary at this stage as all the volatile compounds were already recovered in the pentane extract. The DCM filtrate, corresponding to C_{20+} polyaromatic compounds (up to 7 rings), was collected in a flask, concentrated by rotary evaporation to ca. 2 ml. and transferred to a small tared aluminium evaporating dish. Nitrogen blowing was used for solvent elimination to dryness at ambient temperature and the C_{20+} DCM extract was then quantified by weighing. Isolation and quantification of the solid residue, when present, was not possible as it adheres to the tube and its weight is very small compared to gold; its abundance was therefore determined by difference (% residue = 100 - % gas - % pentane and DCM extracts).

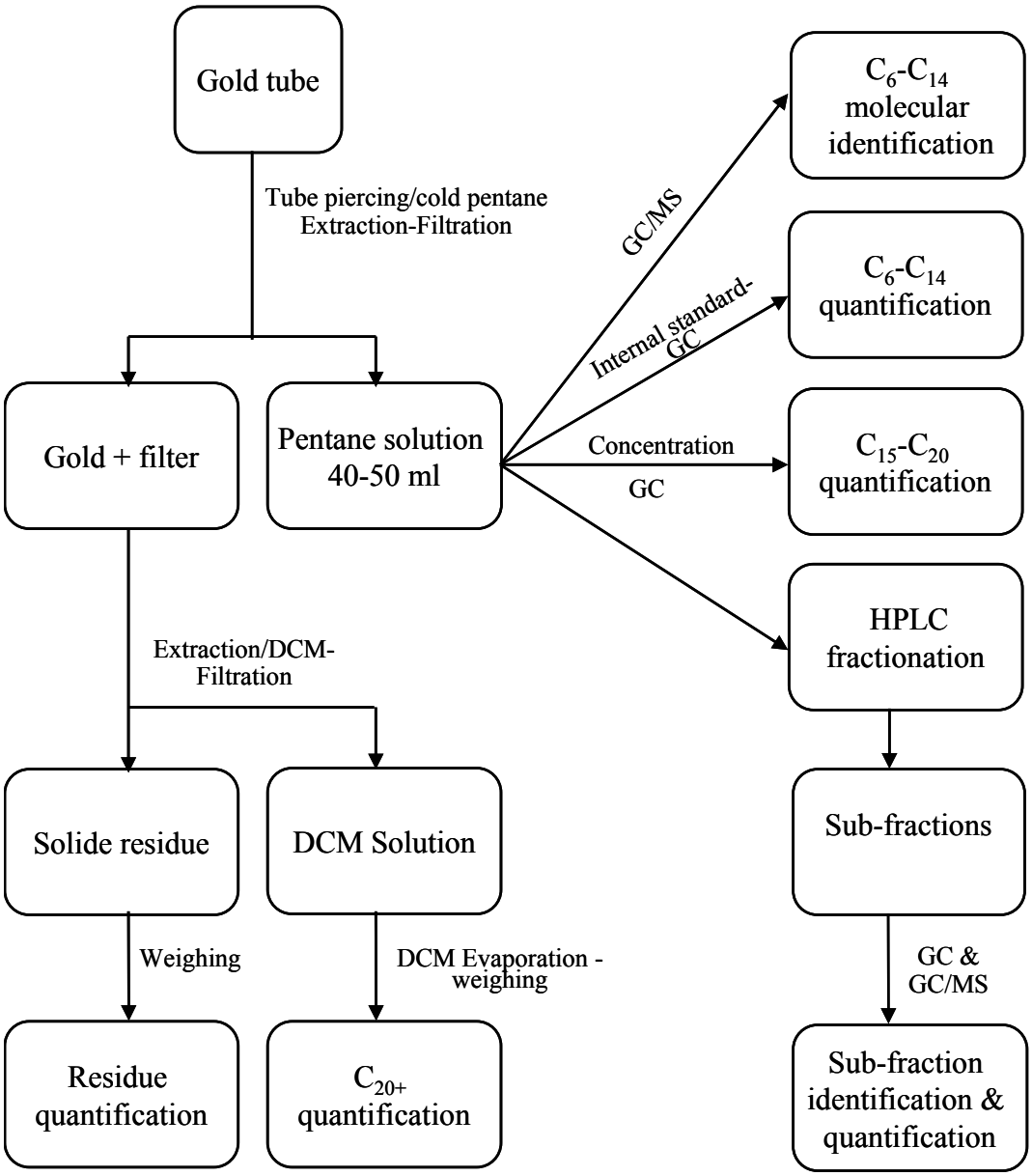


Figure III.2. Analytical chart of extracts and insoluble residue.

III.2.6. GC/MS analysis

A HP 6890 gas chromatograph was used with a programmable temperature vaporizing (PTV) injector in splitless mode. The injector was initially set at 50 °C, then heated to 250 °C at a rate of 120 °C/min and kept at 250 °C. A HP5 phenyl/methyl polysiloxane capillary column (30 m length, 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness) was used. The oven was held at 50 °C for 15 min then heated to 250°C at 3 °C/min and kept at this temperature for 30 min.

Helium was used as carrier gas and the column head pressure was set at 11 psi. The injected volume was 1µl. The GC was coupled to a mass spectrometer equipped with an ionization source (electronic impact mode, ionization energy 70 eV) heated at 230 °C. The analyzer was a quadrupole heated at 150 °C. The detector was an electron multiplier (EM). "Full scan" mode was used for detection (50-500 amu mass range at a rate of 1 scan/second, detector resolution 1000). Peak by peak identification was performed using the NIST spectrum library.

III.2.7. GC-FID analysis

A Varian 3800 gas chromatograph was used. The PTV injector was programmed from 20 to 320 °C at a heating rate of 200 °C/min. A HP5 phenyl/methyl polysiloxane capillary column (60 m length, 0.25 mm I.D., 0.25 µm film thickness) was used. Helium was used as carrier gas with a flow rate of 2 ml/min at the column outlet. CO_2 was used as cryogenic gas to maintain the oven at 20 °C for 10 min, before heating to 320 °C at a rate of 3 °C/min and holding this temperature for 30 min. The temperature of the flame ionization detector (FID) was 320 °C. Flame conditions were: air: 300 ml/min, H_2: 30ml/min and nitrogen was employed as a make-up gas with a flow rate of 25 ml/min. Analysis time was 140 min. A volume of 1µl was injected.

III.2.8. HPLC Fractionation

The pentane-soluble pyrolysis products were fractionated according to aromatic ring number by normal phase HPLC, using a semi-preparative Varian Dynamax column (250 mm length, 10 mm internal diameter) with dynamic axial compression. The column was filled with Microsorb NH_2-bonded Silica (particle size 5µm, pore size 100 Å). A guard cartridge packed with the same stationary phase was used as a pre-column. The mobile phase was pentane from 0 to 24 min, then a 90/10 (v/v) pentane/DCM mixture in isocratic mode from 24 to 55 min. Flow rate was set at 2 ml/min from 0 to 17 min, and then increased to 4 ml/min for the end of the run. An UV-Visible detector (wavelength 254 nm) was employed. The injected volume of the pentane solutions was 200 µl and the separated sub-fractions were collected (Fig. III.3) at the detector outlet. These sub-fractions were analyzed by GC/MS for molecular identification and by GC-FID for quantification.

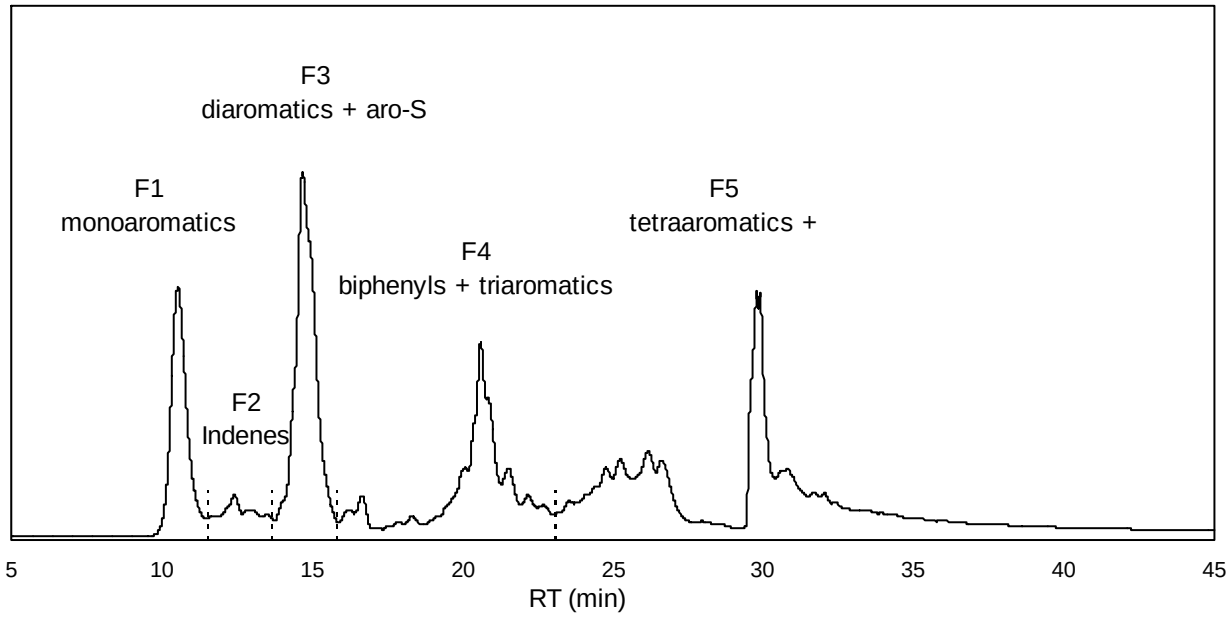


Figure III.3. HPLC separation of pentane-soluble pyrolysis products.

III.2.9. Pyrolysis conditions and global conversion

In order to determine kinetic parameters one needs a large set of experimental data, acquired under various temperature/time conditions. A preliminary subset of pyrolyses was performed in order to screen for suitable temperature range. Based on the results of this first subset, the conditions for the pyrolytic study were determined, in order to cover a wide range of conversion. Thirty four experiments were thus performed, ranging from 325 °C/24 h to 500 °C/24 h, and two tubes were heated for each condition (Table III.3).

Table III.3. Pyrolysis conditions selected for the thermal cracking of the aromatic fraction of Safaniya crude oil

temperature (°C)	Time (h)
325	24
350	24, 192, 336, 504
375	24, 48, 96,192, 336, 504
400	9, 24, 48, 96, 192
425	5, 9, 16, 24, 48, 96
450	2, 5, 9, 16, 24, 48
475	2, 3, 4, 9, 24
500	24

We used the global "analytical" conversion, i.e. the percentage of the charge transformed into new types of pyrolysis products, as a parameter to (i) arrange the experiments performed at different T/t conditions as a function of thermal stress severity, (ii) check the consistency of the experimental data obtained for class evolution and individual compound amount, (iii) compare and classify the reactivity of these different classes and compounds, (iv) compare the distribution of the pyrolysis products at equivalent thermal severities and (v) compare the observed data with the model-simulated ones. This global conversion was defined as:

Conversion (wt %) = 100* [1-(mass residual "charge"/mass initial "charge")]

Residual "charge" being the C_6-C_{14} compounds recovered after pyrolysis. The BTXN class was not taken into account in this calculation since it is stable and, thus, "charge" = C_6-C_{14} – BTXN.

III.3. Results and Discussion

III.3.1. Temperature screening

In this subset of pyrolysis experiments the heating time was 24 h and eight temperatures were tested. The evolution of the composition of the pentane-soluble C_6-C_{14} effluents is illustrated in Figure III.4 for some of these pyrolyses. Examination of the evolution of the lumped molecular classes of the C_6-C_{14} compounds (Fig. III.5) showed that naphthenoaromatics are the first to decrease followed by alkylaromatics. The abundance (mg/g of initial charge) of the methylaromatics slightly increased up to 425 °C, and then started to decrease. The BTXN are considered as stable compounds and they are also generated by the cracking of other classes. Their abundance thus increased up to 475 °C and a weak decrease was observed for 500 °C, reflecting the onset of the cracking of such compounds under severe conditions. Based on these results 34 temperature/time conditions were selected for detailed pyrolytic study.

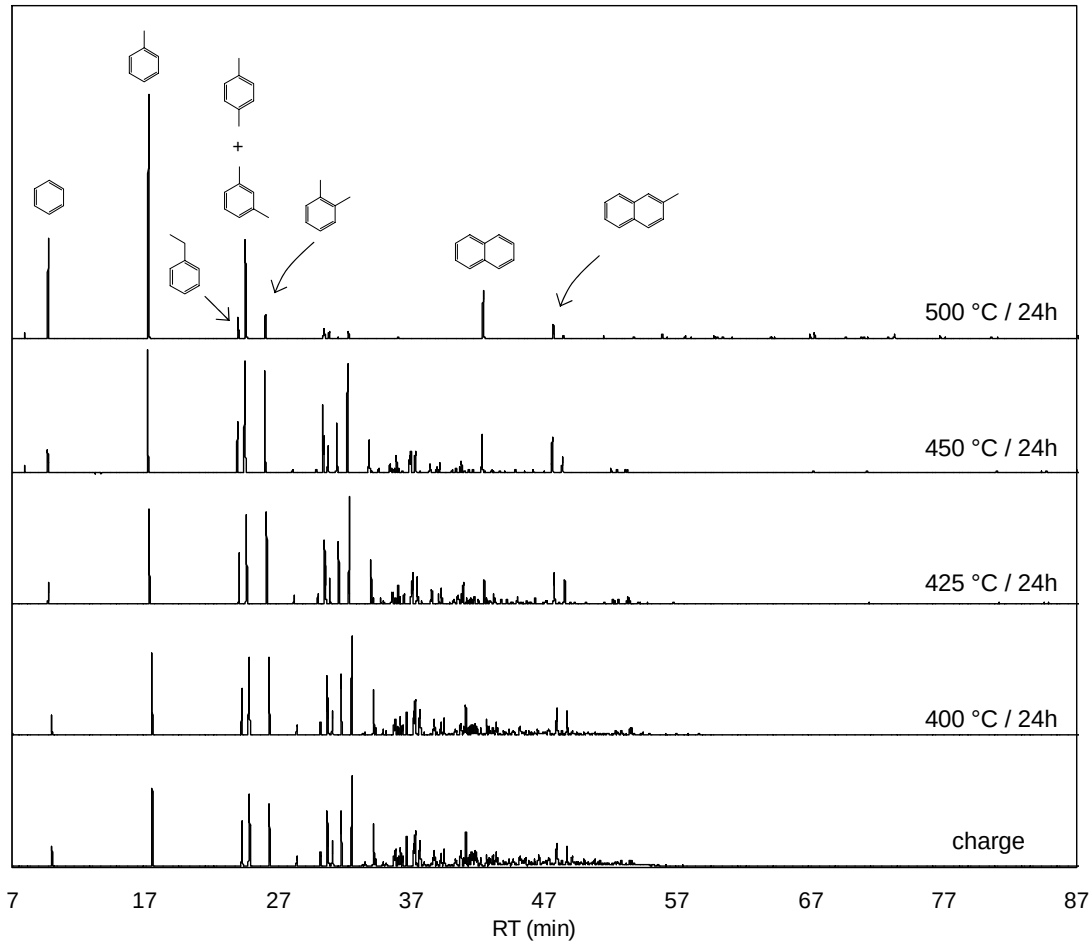


Figure III.4. GC trace of the charge and of the pentane-soluble C_6-C_{14} pyrolysis products obtained for some of the temperature screening experiments

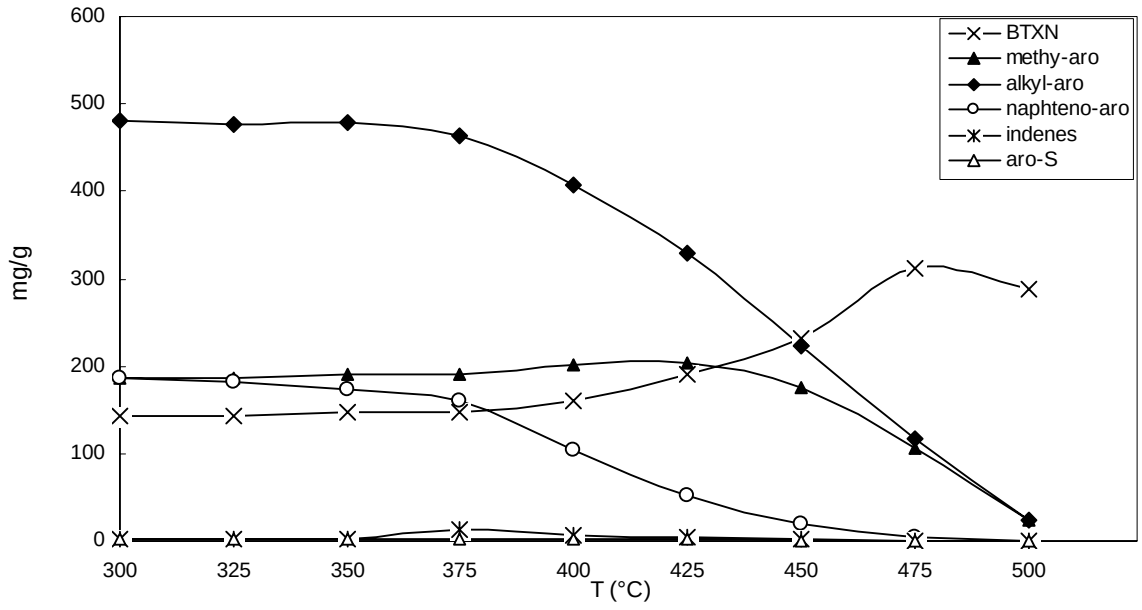


Figure III.5. Evolution of the abundance of the molecular classes of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil during temperature screening pyrolyses (heating time: 24 h)

III.3.2. Pyrolytic study

III.3.2.1. Bulk quantitative results

Pyrolysis effluents were analyzed for the whole set of 34 experiments (Table III.4). When no insoluble residue was generated, mass balance showed recovery in the 98-100% range. Mass balance could not be calculated when some residue was formed since, as stressed in the experimental section, the amount of insoluble residue cannot be determined accurately and its abundance is therefore calculated by difference. However, based on the excellent mass balances obtained in the other experiments, precise relative abundance should be obtained for the different types of pyrolysis products, including the residue, in that case also.

Table III.4. Mass balances obtained during closed system pyrolyses of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil (mg/g of initial charge)

T (°C)	T (h)	BTXN	Methyl -aro	Alkyl - aro	Naphth -enoaro	Indenes	Aro-S	Gas	C_{15}-C_{20}	C_{20+}	Residue	Sum
Charge		143	186	481	185	2	3	-	-	-	-	1000
325	24	144	189	480	183	2	3	0	0	0	-	1001
350	24	146	190	479	173	3	3	3	5	0	-	1002
	192	150	193	449	151	11	3	9	18	4	-	988
	336	152	197	430	138	10	3	15	28	9	-	982
	504	154	199	417	126	7	2	22	37	16	-	980
375	24	147	189	460	159	13	3	08	13	2	-	994
	48	153	194	438	145	9	3	14	27	10	-	993
	96	161	202	405	116	7	2	24	47	23	13*	
	192	172	202	368	84	5	2	41	60	28	38*	
	336	189	196	326	61	3	1	63	71	34	56*	
	504	201	191	303	48	2	1	71	73	35	75*	
400	9	156	197	448	138	12	3	16	19	7	-	996
	24	161	202	407	103	6	2	32	47	22	18*	
	48	169	205	366	73	5	2	50	58	29	43*	
	96	185	196	318	55	2	1	70	72	32	69*	
	192	224	188	265	29	2	1	95	70	30	96*	
425	5	162	204	416	109	9	3	29	38	17	-	987
	9	168	206	377	82	7	2	45	54	22	37*	
	16	178	204	352	60	4	1	59	6	28	54*	
	24	191	203	329	53	5	2	69	64	32	52*	
	48	208	196	282	38	3	1	88	72	33	79*	
	96	240	177	229	22	1	1	111	68	31	120*	
450	2	164	211	381	83	7	2	45	53	26	28*	
	5	192	210	334	55	4	2	63	67	30	43*	
	9	199	198	293	41	2	1	81	70	31	84*	
	16	218	188	253	29	1	1	97	68	32	113*	
	24	231	175	224	19	2	1	116	69	29	134*	
	48	268	141	167	09	1	1	138	67	26	182*	
475	2	186	199	299	44	5	2	75	75	33	82*	
	3	203	198	270	31	1	2	87	75	35	98*	
	4	217	189	250	27	3	1	98	74	35	106*	
	9	233	160	196	15	1	1	124	72	31	167*	
	24	314	105	117	3	0	0	165	65	24	207*	
500	24	292	25	25	1	0	0	225	58	18	356*	

***** Residue quantified by difference

The global conversion, calculated for each experiment, varied for the selected conditions from 0 at 325 °C/24 h to ca. 93 % at 500 °C/24 h (Table III.5). Heating for 504 h at 350 °C gave a value of ca. 13 %, the same heating time at 375 °C gave a conversion of ca. 37 %, and a similar conversion was reached after only 2 hours at 475 °C.

Table III.5. Conversion (wt %) of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil for various pyrolysis conditions

T (°C)	T(h)	Conv.
325	24	0
350	24	1.2
	192	7.2
	336	10.4
	504	13.2
375	24	4.7
	48	9.1
	96	15.7
	192	23.5
	336	31.9
	504	36.7
400	9	8.3
	24	16.7
	48	24.9
	96	33.6
	192	43.8
425	5	14.7
	9	22.3
	16	28.0
	24	31.6
	48	39.8
	96	50.0
450	2	21.0
	5	30.0
	9	37.9
	16	45.2
	24	50.9
	48	62.8
475	2	36.4
	3	41.5
	4	45.6
	9	56.6
	24	73.4
500	24	93.2

III.3.2.2. Evolution of the different molecular classes of the charge with global conversion

The abundance of each of these molecular classes (mg/g of initial charge), obtained for the whole set of conditions, was plotted versus the global conversion of the charge in Figure III.6 and its evolution is discussed below for the different classes.

Naphthenoaromatics. This class is the least stable one. A linear and rapid thermal cracking is observed up to a conversion of ca. 22% where the amount of naphthenoaromatics is more than twofold decreased. Thereafter, a progressive slowing down takes place. At 450 °C/48 h, for a global conversion of 63 %, a value of only 9 mg/g of initial charge is noted and at 500 °C/ 24 h the naphthenoaromatics are almost entirely eliminated except for trace amounts of indane.

Alkylaromatics. Alkylaromatics constitute almost half of the charge (481 mg/g). They exhibit a relatively poor stability and their cracking follows the global conversion in a linear way. At 500 °C/24 h the only remaining alkylaromatics are ethylbenzene and methyl,ethyl benzene.

Methylaromatics. The proportion of methylaromatics in the initial charge is of 186 mg/g. This class seems stable under mild conditions and its abundance increases slightly, up to a global conversion of 21%, to reach a maximum of 211 mg/g of initial charge at 450 °C/2 h. Thereafter a large decrease is observed. These compounds are therefore generated by other classes, at first, and afterwards degraded at higher severity. This molecular class is thus considered as unstable and cracking occurs rapidly at high severity where the amount of methylaromatics falls from 160 mg/g of initial charge at 475 °C/ 9h (conversion of ca. 57%) to 25 mg/g g of initial charge at 500 °C/24 h (conversion of 93%). 1,2,4-Trimethylbenzene , 1,3,5-trimethylbenzene and 2-methylnaphthalene are the only methylaromatics remaining under the latter condition.

Indenes. This class is present only in trace amounts in the charge (2 mg/g) and its quantification was not precise. Its abundance increases at very low conversion to reach 13 mg/g of initial charge at 375 °C/24 h (conversion of ca. 5%) and then decreases to negligible values at high conversion.

Sulphur-containing aromatics. These compounds represent only 3 mg/g of charge, their cracking increases along with conversion to be complete at 500 °C/24 h.

BTXN. The concentration of this class in the charge is of 143 mg/g. These compounds are the most stable constituents of the aromatic fraction and they are produced by the cracking of other compounds. Their abundance reaches a maximum of 314 mg/g of initial charge at 475 °C/24 h (conversion of ca. 73%) and then decreases to 292 mg/g of initial charge at 500 °C/24 h. When individual compounds are considered (Fig. III.7), large differences are found. An important production is noted for toluene which amount increases continuously from 40 mg/g in the charge to ca. 130 mg/ of initial charge at the highest severity. Para- and meta-xylene amount also exhibits considerable increase and is almost doubled at 475 °C/24 h (conversion of ca. 73%). However a large cracking occurs at higher severity. Ortho-xylene abundance shows similar trends but the initial increase is relatively less pronounced whereas the decrease

at high severity is more marked compared to the para and meta isomers. Naphthalene abundance in the charge is only of 6 mg/g, this value regularly increases along with global conversion to reach 31 mg/g of initial charge at 500 °C/24 h. Benzene abundance in the charge is of 10 mg/g and this amount remains almost constant up to a global conversion of ca. 45 %, then it increases to reach 48 mg/g at 500 °C/24 h. This production therefore occurs when xylenes are cracked. Indeed, the xylenes are decomposed into benzene and methane, as also supported by observations on methane production (see below).

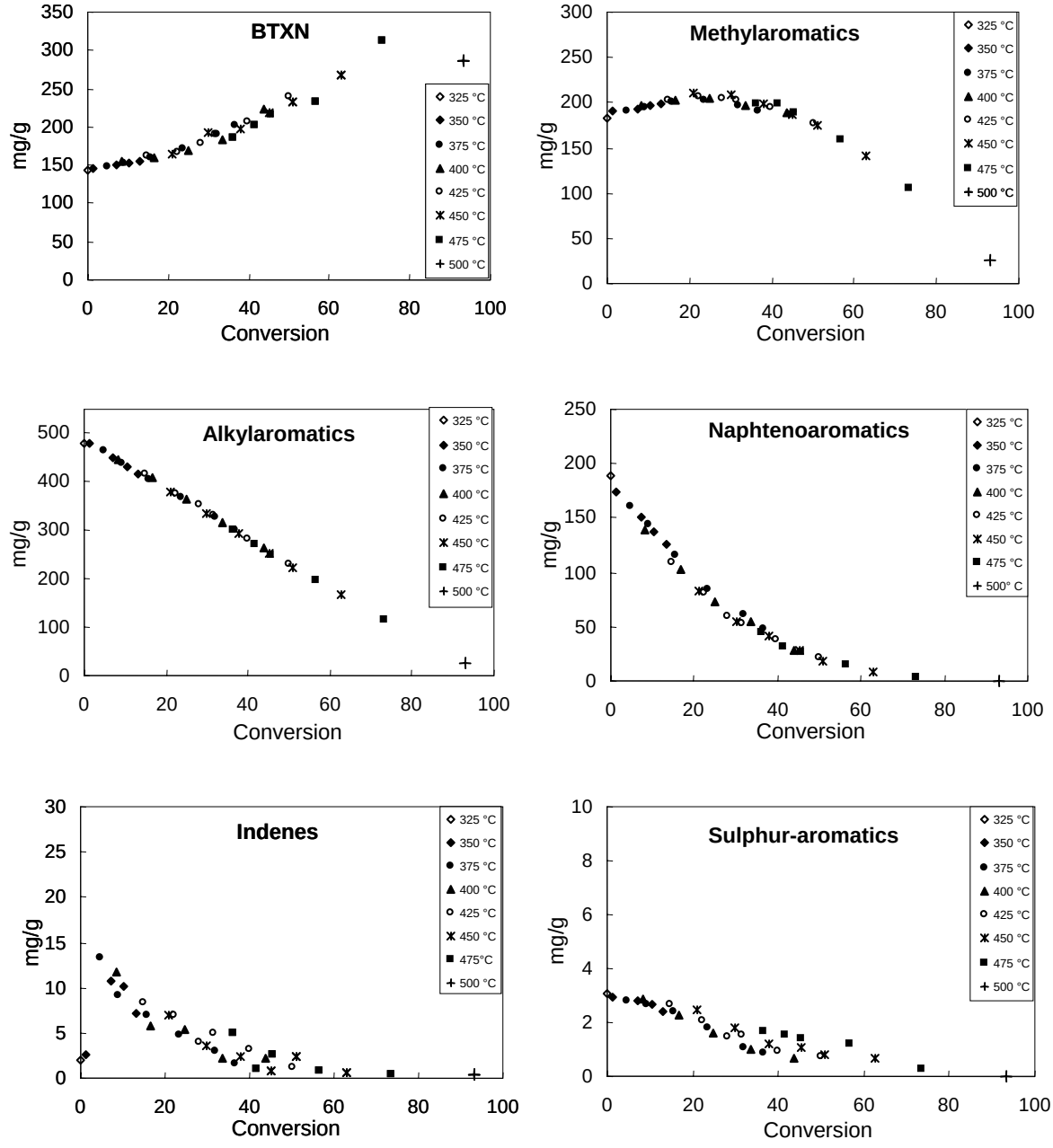


Figure III.6. Evolution of the abundance of the different molecular classes of the charge (mg/g of initial charge) with global conversion.

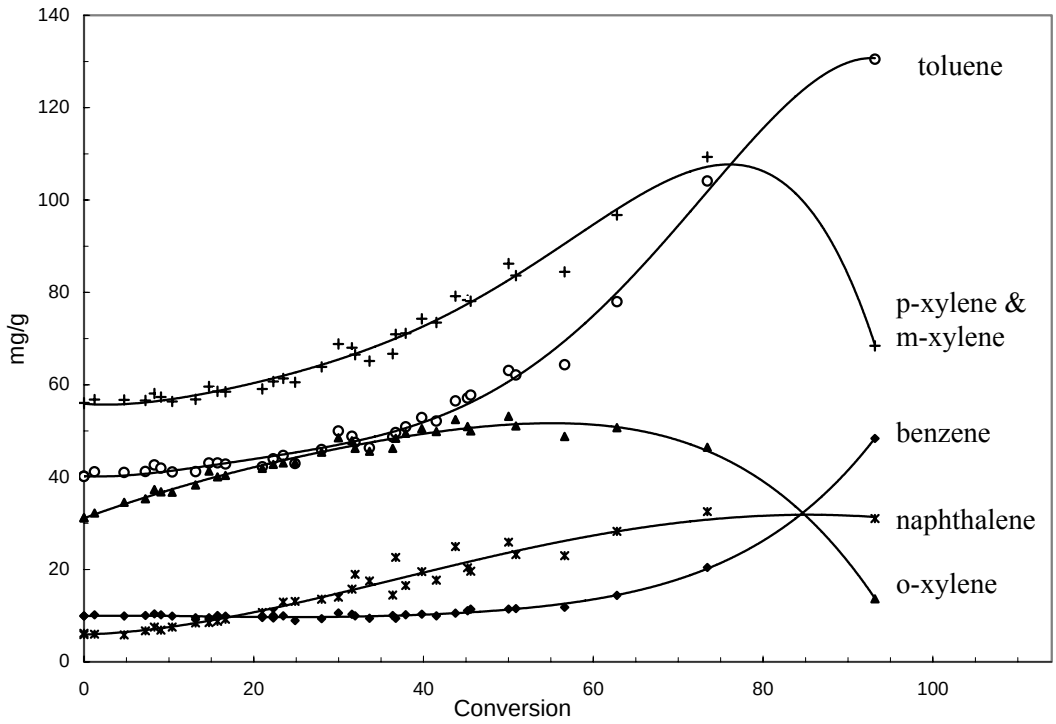


Figure III.7. Evolution of the BTXN (mg/g of initial charge) with global conversion.

III.3.2.3. Evolution of the new types of compounds (product-classes) formed upon pyrolysis with global conversion

Gases. The gaseous products generated are methane, ethane, propane, *iso*-butane, *n*-butane and small quantities of hydrogen and hydrogen disulfide (H_2S) (Fig. III.8).

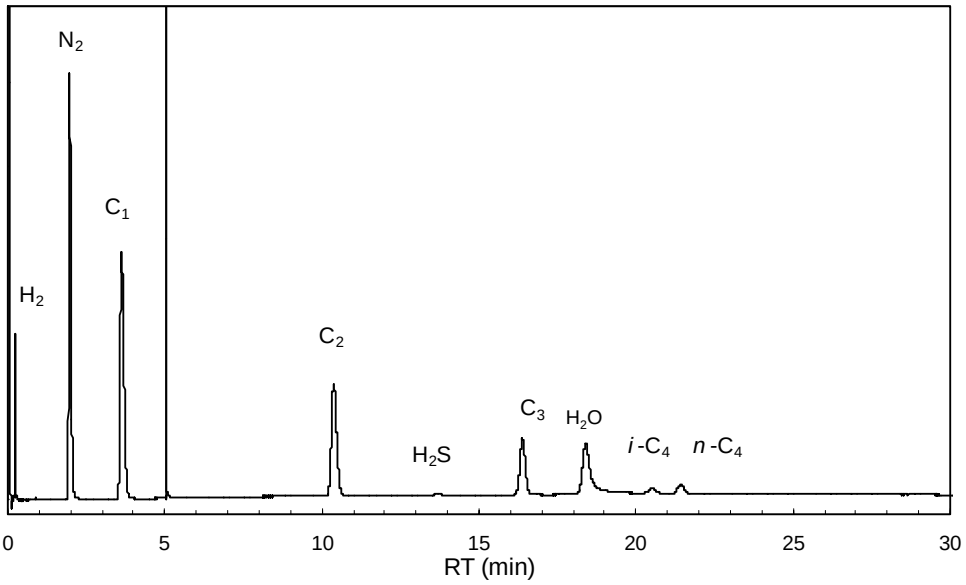


Figure III.8. GC trace of the gaseous effluents formed upon pyrolysis (450 °C/16 h experiment).

Nitrogen and water peaks in figure III.8 do not correspond to pyrolysis products; N_2 comes from the glove box inert atmosphere and H_2O from the humidity of the gas circuit

Gaseous compounds account for a large part of the new types of products generated upon pyrolysis, with a maximum yield of 225 mg/g of initial charge at 500 °C/24 h. The total amount of gases and the amount of individual compounds formed are plotted in Figure III.9 versus global conversion. The total production is almost linear. On the contrary, the abundance of individual gases changes with pyrolysis severity, indicating that different reactions are involved. Methane is always predominant and its production curve is markedly different from that of the other gases. This production is weak at low global conversion but rapidly increases from ca. 15 % of conversion. An especially high increase is observed for conversions above ca. 60 % as new methane-producing reactions occur and afford methane through secondary cracking. Methane production thus reached 185 mg/g of initial charge at 500 °C/24 h, which represents 82 wt % of total gas yield, or 88 mol %. This result is not surprising due to the abundance in the charge of aromatics polysubstituted by short alkyl groups like ethyl, propyl, and isopropyl chains. Ethane is the second most abundant gas. Its production is almost linear up to a global conversion of ca. 60 %, and then it reaches a plateau with a maximum yield of ca. 37 mg/g of initial charge. Propane is generated in lesser quantity, its maximum yield (12 mg/g of initial charge) is observed for a global conversion around 33 %, thereafter there is a plateau up to a conversion of ca. 60% followed by a pronounced decrease to 2 mg/g of initial charge at 500 °C/24 h. The behaviours of *iso*-butane and of *n*-butane are similar to that of propane but the maximum yields are only of 2 and 4 mg/g of initial charge, respectively, and both compounds are completely cracked at 500 °C/24 h. Trace amounts of hydrogen and H_2S (< 1 mg/g) are observed and their abundance tends to increase with severity.

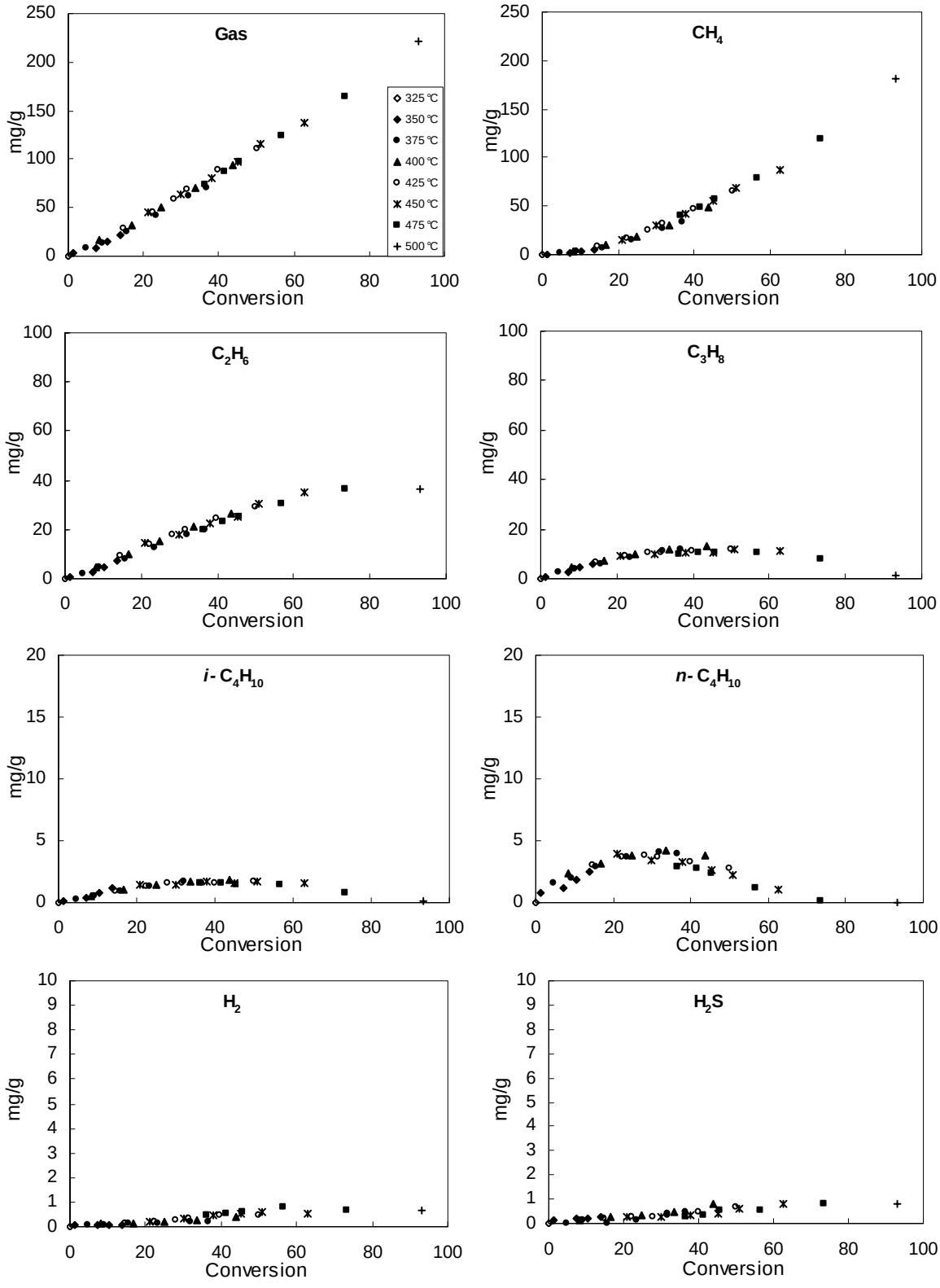


Figure III.9. Evolution of gas yields (mg/g of initial charge) with global conversion

C_{14+} pentane-soluble compounds (C_{15}-C_{20}). Pyrolysis products heavier than the charge and soluble in pentane are generated from the mildest stresses with a quasi linear production up to a conversion of ca. 20 % (Fig. III.10). The maximum yield, 75 mg/g of initial charge is observed at 475 °C/2 h (conversion of ca. 36%). Afterwards some decrease is observed, reflecting the onset of secondary cracking reactions, down to 58 mg/g of initial charge at 500 °C/24 h. This product-class is thus considered as unstable. Molecular analysis was performed by GC-MS and GC-FID examination of the two sub-fractions separated by preparative HPLC. The first sub-fraction contains biphenyls and triaromatics and the second one tetraaromatics and some pentaaromatics (Fig. III.11). The principal components in the first sub-fraction are phenanthrene and methylphenanthrenes, with a number of other aromatic compounds like biphenyls, methyldiphenylmethanes, fluorene, phenylnaphthalene, anthracene and phenyl,methylnaphthalenes. The second sub-fraction is dominated by methylpyrenes, dimethylpyrenes, chrysene, methylchrysenes, triphenylene; trace amounts of pentaaromatics like benzopyrene are detected.

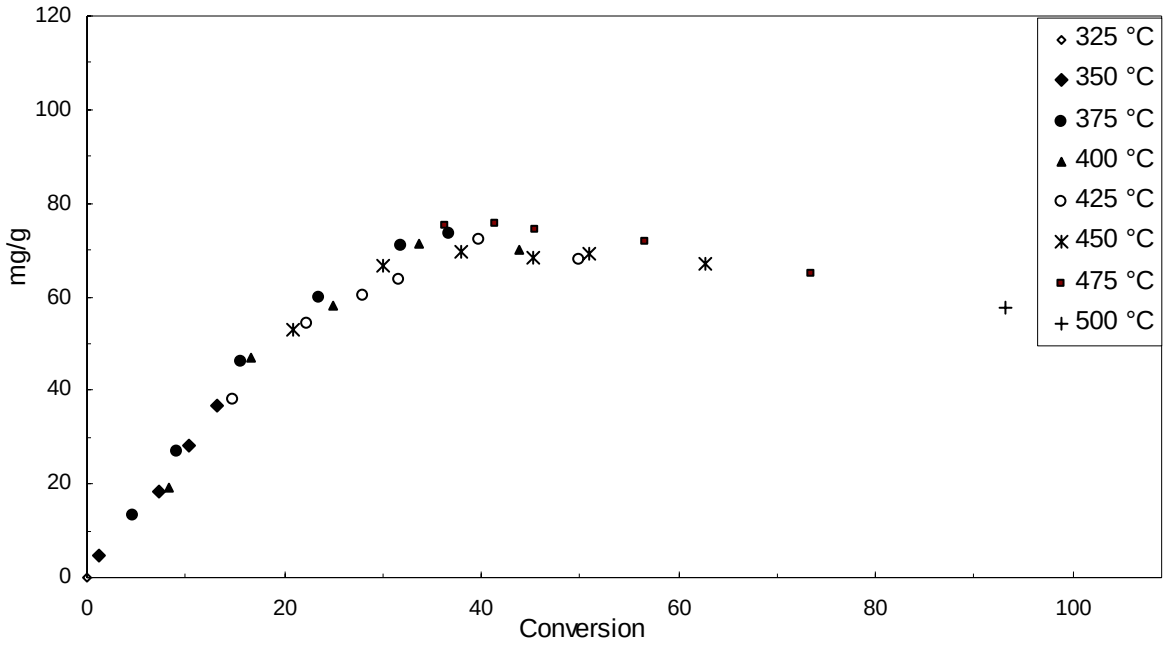


Figure III.10. Evolution of the yield of the C_{14+} pentane-soluble compounds (mg/g of initial charge) with global conversion.

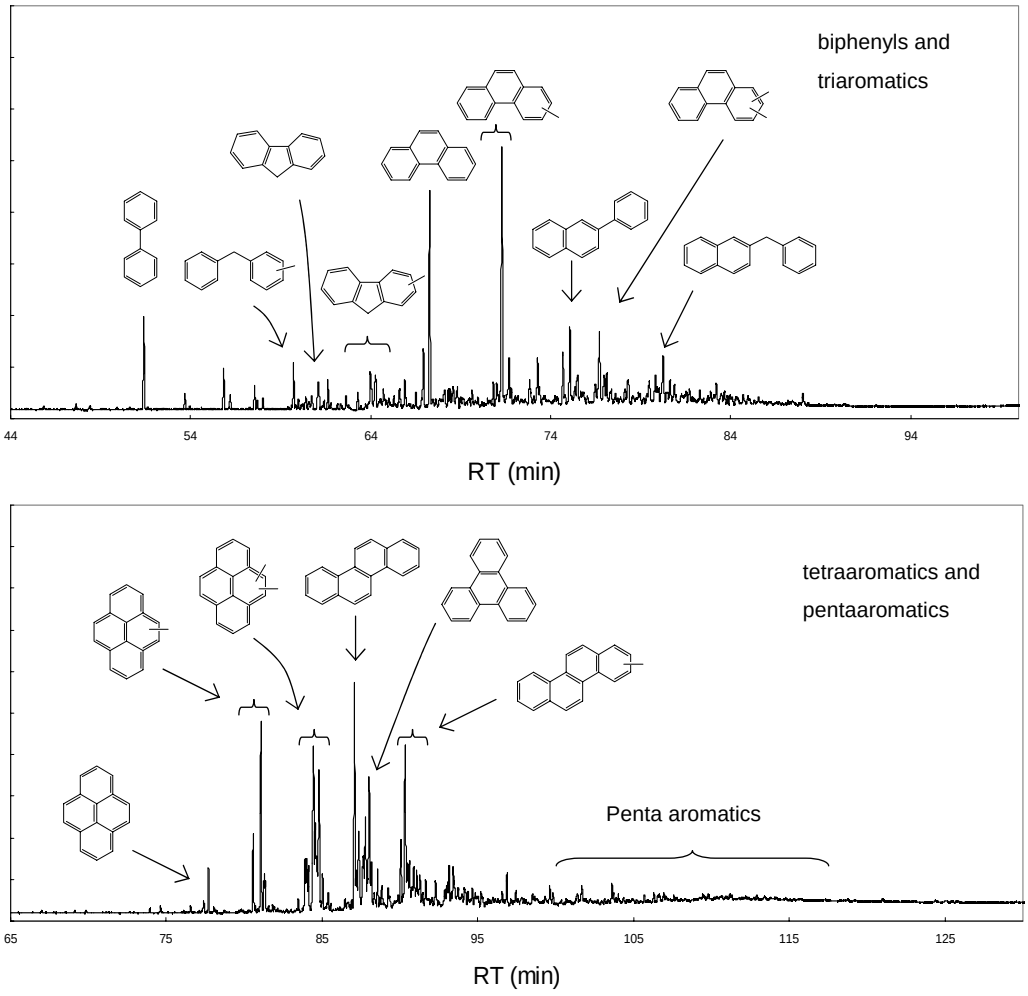


Figure III.11. GC traces of the C_{14+} pentane-soluble sub-fractions separated by HPLC (450 °C/16 h experiment).

DCM-soluble compounds (C_{20+}). Heavy products, insoluble in pentane but soluble in DCM start to be generated at a global conversion of ca. 5 %. Their yield reaches its maximum value of 35 mg/g of initial charge for 375 °C/504 h (conversion of ca. 37 %) and then decreases to 18 mg/g of initial charge at 500 °C/24 h (conversion of ca. 93 %) (Fig. III.12). This class was quantified by weighing and no molecular analysis was carried out since most of its constituents are not GC-amenable. We suppose that it chiefly corresponds to higher homologs of the pentane-soluble products. Hence it should contain heavy polyaromatic hydrocarbons with more than 5 aromatic rings like dibenzochrysene, benzoperylene ($C_{22}H_{12}$) or coronene ($C_{24}H_{12}$). This product-class is regarded as unstable as it undergoes secondary cracking.

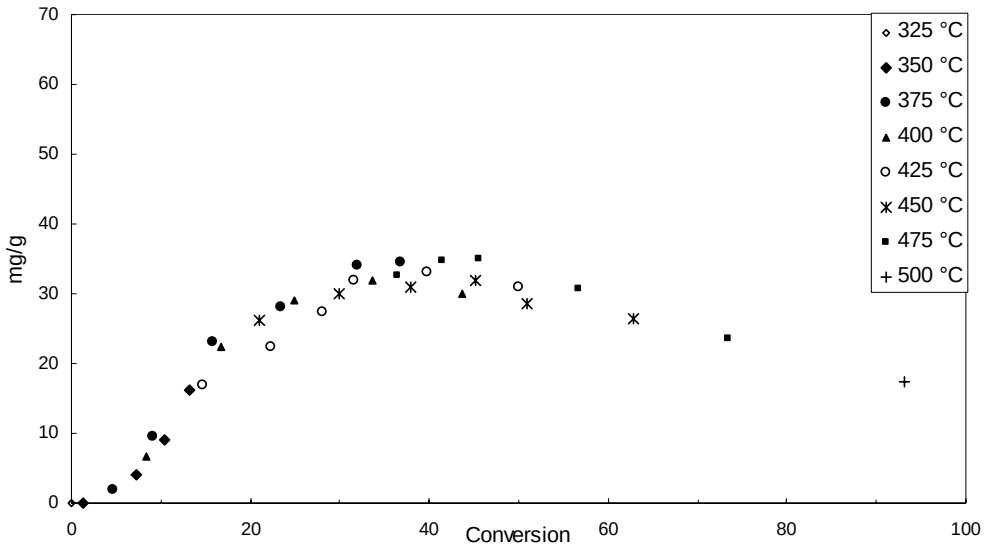


Figure III.12. Evolution of the yield of the C_{14+} DCM-soluble products (mg/g of initial charge) with global conversion.

Insoluble residue. No insoluble residue is observed in 9 experiments performed at low global conversions (< 15 %). Afterwards, such material is continuously generated along with the thermal degradation of the initial charge to become the major pyrolysis product at high conversion as illustrated in Figure III.13 (356 mg/g of initial charge at 500 °C/24 h). Elemental analysis of the residues obtained at different severities showed a quasi constant and low hydrogen content (H= 3.3 wt %, C % = 96.7 wt %) indicating a highly condensed polyaromatic nature. This class is therefore considered in the kinetic scheme among the stable ones.

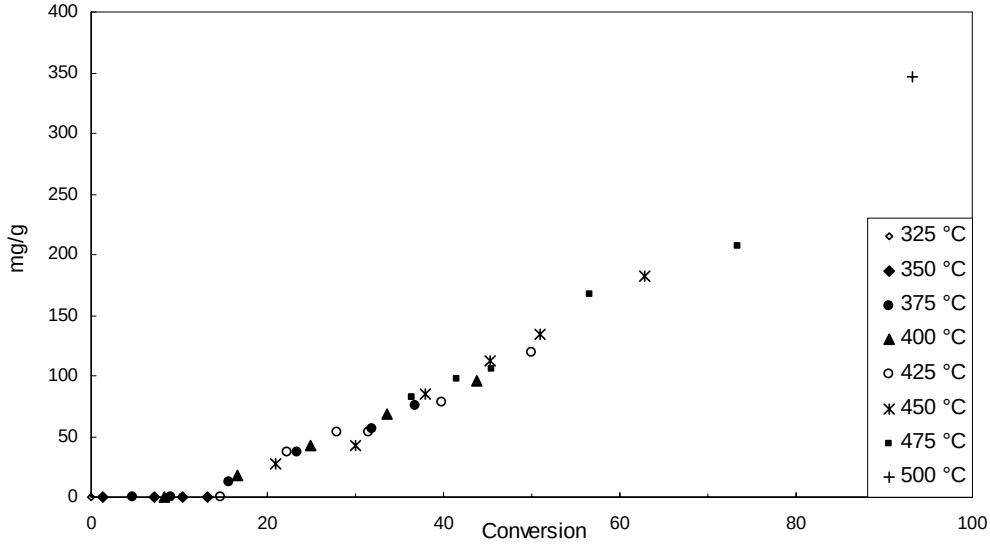


Figure III.13. Evolution of the yield of insoluble residue (mg/g of initial charge) with global conversion.

III.3.3. Kinetics

The purpose of the above pyrolytic work was to acquire a large experimental database allowing to model the thermal cracking of the light aromatic fraction. The approach was not to consider radical reactions which would hardly be possible for such a complex charge but to construct a kinetic scheme composed of cracking reactions of the unstable molecular classes that describe the evolution of such classes and to derive apparent kinetic parameters for these reactions. In order to cover a wide conversion range the scheme thus designed deals not only with the degradation of the unstable molecular classes of the charge (reactant-classes) but also with the secondary cracking of the unstable product-classes. On the basis of the analytical results detailed above, 14 classes were considered, including 13 molecular classes and one bulk class, the insoluble residue (Table III.6). As discussed below, 5 of these classes are stable and 9 are unstable. The charge contains 6 classes, one being stable (BTXN) and 5 unstable (methylaromatics, alkylaromatics, naphthenoaromatics, indenes and sulphur-containing aromatics). The new types of components formed upon pyrolysis correspond to 8 product-classes, 5 being gaseous, 2 soluble and one insoluble. Due to very low yields, Hydrogen and H_2S were lumped in one stable class called non-hydrocarbon gases (NHCG). Methane and ethane are considered as stable but separated in two classes as their generation changes differently with severity as shown in Figure III.9. Propane is stable at low severity but becomes unstable at high severity; it was thus kept as a single unstable class. *Iso*-butane and *n*-butane were lumped in one unstable class. The soluble C_{15}-C_{20} and C_{20+} compounds are unstable while the insoluble residue is stable.

In order to establish equations accounting for the degradation of each unstable class, we used our experimental results with the constraint of results from model compounds available in the literature. We assume that all reactions have first order kinetics and all rate constants follow an Arrhenius equation:

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

where k is the rate constant, A is the frequency factor, E_a is the activation energy, R is the universal gas constant and T the temperature. In a second step (see III.3.3.3), these reactions were optimised to establish the compositional model.

Table III.6. Stability of charge-classes and product-classes

Class	Name	Thermal stability	Original abundance (mg/g)
1	NHCG	stable	0
2	C_1	stable	0
3	C_2	stable	0
4	C_3	unstable	0
5	C_4	unstable	0
6	BTXN	stable	143
7	Methylaro	unstable	186
8	Alkylaro	unstable	481
9	Naphthenoaro	unstable	185
10	Indenes	unstable	2
11	Aro-S	unstable	3
12	C_{15}-C_{20}	unstable	0
13	C_{20+}	unstable	0
14	Residue	stable	0

III.3.3.1. Cracking of the unstable classes of the charge (reactant-classes)

Naphthenoaromatics. The naphthenoaromatic class in the charge contains indane, C_1-C_4 indanes and C_1-C_3 tetralins (Fig. III.14).

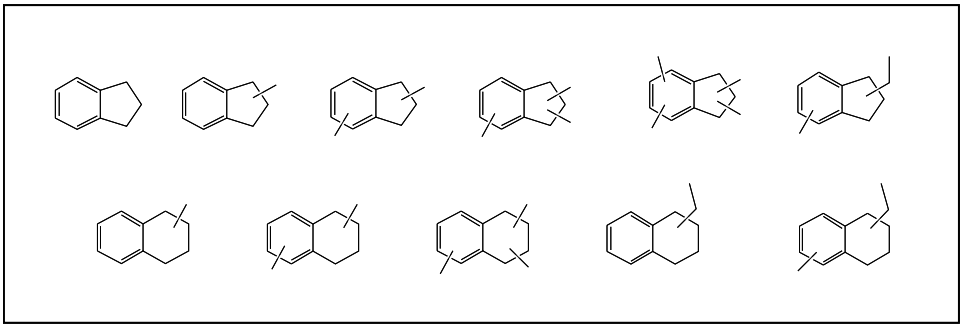


Figure III.14. Naphthenoaromatic structures in the charge.

Literature data showed that thermal cracking of tetralin, as a model compound of naphthenoaromatic hydrocarbons, occurs through different competitive pathways: isomerisation by ring contraction to methylindane derivatives, successive dehydrogenations to indenes and aromatic compounds, ring opening and side chain cracking leading to alkyl benzenes and gaseous compounds (like CH_4, C_2H_6 and C_2H_4), and retrocyclisation to give ethylene and benzocyclobutene (Poutsma 2002, Bounaceur et al 2000). The apparent kinetic

parameters of tetralin are E_a = 58 kcal/mol and A=3.5 × 10^{12} s^{-1} (Yu and Eser 1998). The pyrolysis of 2-ethyltetralin yields naphthalene, tetralin, dialin, 2-ethylnaphthalene and 2-ethyldialin and minor products (toluene, methylindane and substituted benzenes) with Ea = 53.5 kcal/mol and A= 5.0 × 10^{12} s^{-1} (Savage and Klein, 1988). In the present case, according to studies on model compounds and in agreement with our analytical observations, naphthenoaromatic structures cracking yields gas, toluene, xylenes, naphthalene, indenes, methylbenzenes, alkylbenzenes, ethylnaphthalene, ethyl,methyl,naphthalene and heavy compounds. Using the different classes we defined, it is therefore considered that the thermal cracking of the naphthenoaromatics can be described by the following reaction:

$$\text{Naphthenoaro} \rightarrow \text{NHCG} + C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + \text{BTXN} + \text{Indenes} + \text{Methylaro} + \text{Alkylaro} + C_{15}\text{-}C_{20} + C_{20+}$$

All the naphthenoaromatic structures present in the light aromatic fraction of Safaniya oil have not the same stability. Thus we attributed to this class two activation energies: E_a of ethyltetralin (53.5 kcal/mol) for the most labile compounds cracked under mild conditions and E_a of tetralin (58 kcal/mol) for the least labile compounds.

Alkylaromatics. This class is the most abundant one in the charge; it contains short chain alkylbenzenes (C_2-C_6) and ethylnaphthalenes (Fig. III.15). The degradation of the alkylaromatics overlaps with their generation as secondary products of naphthenoaromatics cracking as stated above.

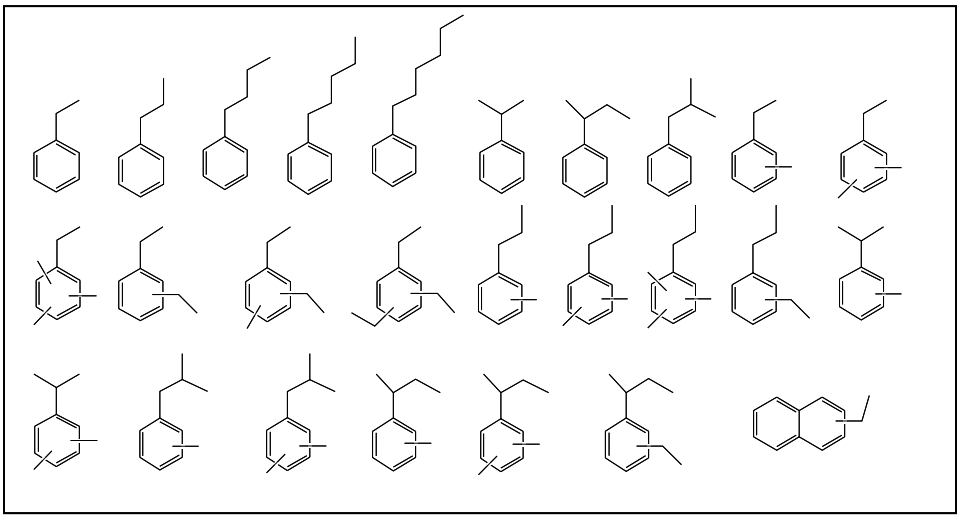


Figure III.15. Alkylaromatic structures in the charge.

Literature data indicate that the thermal stability of alkylaromatics depends on the number of aromatic rings and the length of the side chain (Smith and Savage 1991, Behar et al. 2002). Alkylbenzene stability increases when the number of carbon of the lateral chain decreases and this effect is more important for short chains (n < 5) as shown in figure III.16.

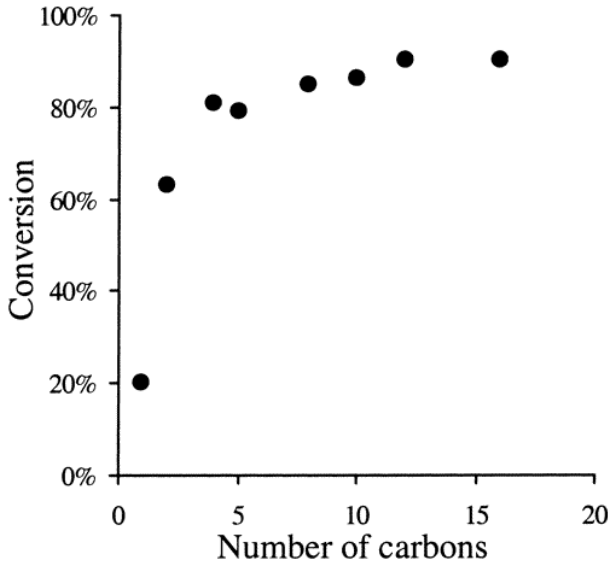


Figure III.16. Influence of the alkyl chain length on the thermal stability of monoalkylaromatics (after Smith and Savage 1991)

The thermal cracking of dodecylbenzene (Behar et al. 2002) was investigated under the same conditions as that used in the present study. Its main degradation products were heavy aromatics, toluene, ethylbenzene, *n*-C_{10} and *n*-C_{11} alkanes and the following kinetic parameters were obtained: E_a = 53.3 kcal/mol and A = 1.3 × 10^{13} s^{-1}. Freund and Olmstead (1988) found that the pyrolysis of butylbenzene yields mainly styrene, toluene, ethane, propylene and ethylene with E_a = 52.9 kcal/mol and A = 1.1 × 0^{12} s^{-1}. Ethylbenzene pyrolysis products are styrene, benzene, toluene, hydrogen, methane, ethane and heavy compounds with E_a = 62.3 kcal/mol and A = 4.74 × 10^{13} s^{-1} (Domke et al. 2001). To compare activation energies of these three compounds, we fixed A at its value for dodecylbenzene (1.3 × 10^{13} s^{-1}) and recalculated the corresponding activation energies for butylbenzene and ethylbenzene (56.3 kcal/mol and 60.6 kcal/mol, respectively). In the present case, alkylaromatic structures have one to three chains (normal or branched) with less than 7 carbon atoms (Fig. III.15).

Their degradation products are: hydrogen, methane, ethane, propane, butane, benzene, toluene, xylenes, naphthalene, methylbenzenes, methylnaphthalenes, and heavy compounds. Hence we can describe their global decomposition by this reaction:

$$\text{Alkylaro} \rightarrow \text{NHCG} + C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + \text{BTXN} + \text{Methylaro} + C_{15}\text{-}C_{20} + C_{20+}$$

Two activation energies were estimated from the values mentioned above: E_a of butylbenzene (56.3 kcal/mol) for the most labile compounds cracked under mild conditions and E_a of ethylbenzene (60.6 kcal/mol) for the least labile compounds.

Methylaromatics. This class in the charge contains methylmonoaromatics and methyldiaromatics (Fig. III.17).

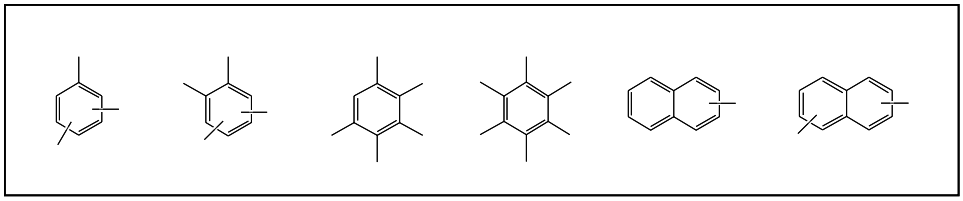


Figure III.17. Methyl aromatic structures in the charge.

Methylaromatics are generated as secondary products from naphthenoaromatics and alkylaromatics. The 9-methylphenanthrene was studied by Behar et al (1999) under the same conditions as in our study and its cracking was found to produce heavy compounds, phenanthrene and methane with an activation energy of 49.0 kcal/mol and a frequency factor of 4.5×10^{10} s^{-1}. Methylaromatic cracking in the present study is considered to afford hydrogen, methane, benzene, toluene, xylenes, naphthalene, and heavy compounds. The equation for the degradation of this class is therefore:

$$\text{Methylaro} \rightarrow \text{NHCG} + C_1 + \text{BTXN} + C_{15}\text{-}C_{20} + C_{20+}$$

The 9-methylphenanthrene is a triaromatic compound and it should be more labile than the mono- and diaromatics present in our case. Two activation energies were thus considered: 50 kcal/mol for the most labile compounds (methyldiaromatics) cracked under mild conditions and 52 kcal/mol for the least labile compounds (methylmonoaromatics).

Indenes. This class regroups the indenes present in the charge and the indenes generated by the cracking of naphthenoaromatic compounds. By comparison to their parent naphthenoaromatics their cracking is represented by:

$$\text{Indenes} \rightarrow \text{NHCG} + C_1 + C_2 + \text{BTXN} + C_{15}\text{-}C_{20} + C_{20+}$$

Estimated kinetic parameters for this class are the same as for the most labile naphthenoaromatics, i.e. $E_a = 53.5$ kcal/mol and $A = 5.0 \times 10^{12}$ s^{-1}.

Sulphur-containing aromatics. As shown by the analytical data, this class contains very small amounts of methyl, dimethyl, and ethyl,benzothiophenes, and their concentration was too low to derive clear conclusions. Accordingly the reaction for their degradation was not taken into account for the kinetic scheme. However H_2S, their specific degradation product, was considered for non-hydrocarbon gases. The thermal stability of theses structures is the subject of a special thesis actually in progress at the IFP (C. Dartiguelongue).

III.3.3.2. Secondary cracking of the unstable product-classes

C_{15}-C_{20} compounds. This class contains biphenyls, triaromatics and tetraaromatics and trace amounts of pentaaromatics. The pyrolysis of a representative compound of this class, the 9-methylphenanthrene, was discussed by Behar et al (1999). These polyaromatics are coke-precursors, their cracking leads to heavier compounds and to methane. Hence we described the cracking of this class by:

$$C_{15}\text{-}C_{20} \rightarrow C_1 + C_{20+} + \text{Residue}$$

This class both contains compounds less stable (like diphenylmethane) and more stable (like chrysene) than the 9-methylphenanthrene. The estimated activation energies are 48 kccal/mol and 50 kcal/mol.

C_{20+} compounds. This class contains heavy polyaromatics which aromatic ring number ranges from 5 to 7 based on solubility data for polyaromatics in DCM. These compounds are coke-precursors; their cracking represents the ultimate step leading to methane and coke:

$$C_{20+} \rightarrow C_1 + \text{Residue}$$

Their estimated kinetic parameters are equal to those of the C_{15}-C_{20} class since both classes are thought to be composed of condensed polyaromatics and to correspond to a continuum of increasing degree of condensation.

Butane and Propane. They are generated by the cracking of naphthenoaromatics and alkylaromatics and they undergo secondary cracking leading to lighter gases. Allara and Edelson (1975) established a radical mechanism for the thermal cracking of butane and propane accounting for major products. The former yields methane, ethane, ethylene, propylene and hydrogen and the latter methane ethylene, and hydrogen. However in our case, like in the pyrolysis of pentacosane (*n*-C_{25}) studied by Behar and Vandenbroucke (1996), no olefins were generated since closed pyrolysis was used under a pressure of 100 bars. The cracking of butane and propane is described by the following reactions (they are not hydrogen-conservative but we made the assumption that olefins are hydrogenated by available hydrogen free radicals):

$$C_4 \rightarrow C_1 + C_2 + C_3$$
$$C_3 \rightarrow C_1 + C_2$$

The previous study on *n*-pentacosane cracking was performed under similar temperature/time conditions as the present one and showed an activation energy of 68.2 kcal/mol and a frequency factor of 6.1×10^{17} s^{-1}. Aribike and Susu (1988) found the following parameters for butane cracking: E_a = 60.4 kcal/mol and $A = 5.68 \times 10^{11}$ s^{-1}, but under markedly different conditions (pressure of one bar and very high temperature: 700-840 °C) so that this frequency factor is very different from that of the *n*-C_{25}. Therefore, we recalculated the activation energy for butane corresponding to a frequency factor of 6.1×10^{17} s^{-1} and found E_a = 79 kcal/mol. The frequency factor of propane and butane cracking was therefore estimated at 6.1×10^{17} s^{-1}, and the activation energy at 79 kcal/mol for butane and 81 kcal/mol for propane which is more stable

The results of the above discussion are synthesised and summarised in Figures III.18 and III.19 and Table III.7. Figure III.18 shows the thermal cracking reaction network with all the relationships between the different classes. The kinetic scheme (Fig. III.19) is composed of 13 reactions since two activation energies were considered for several molecular classes. These 13 reactions were optimised for obtaining the compositional model, starting from the

estimated kinetic parameters and the estimated potentials (Table III.7). The potentials (P) represent contributions of each activation energy to a given type of reaction when two E_a values were considered. The potential values for each class were estimated using the abundance of different structures in the class and their expected stability.

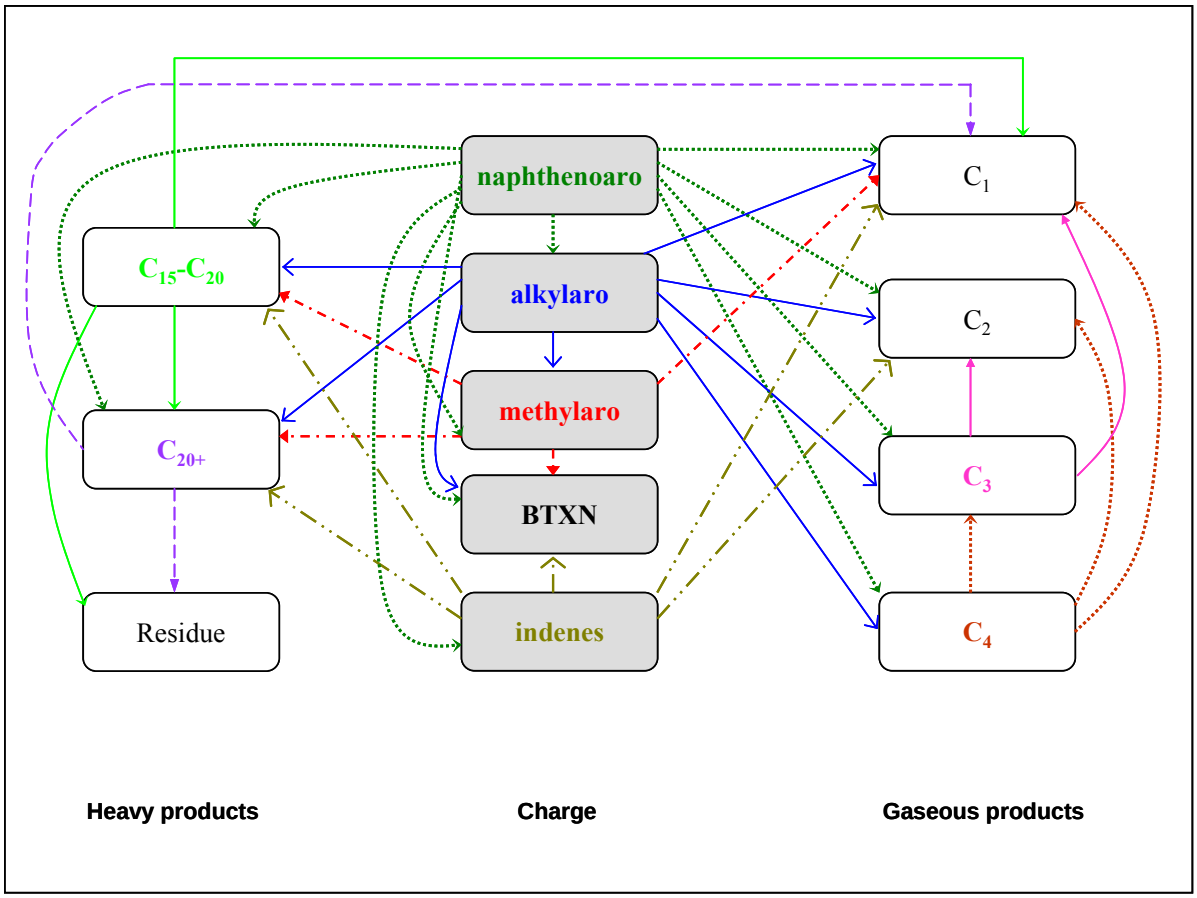


Figure III.18. Thermal cracking reaction network (the minor classes, Aro-S and NHCG, are not shown for simplification).

1.	C_3	→	C_1 + C_2
2.	C_4	→	C_1 + C_2 + C_3
3 & 4.	**Methylaro**	→	**NHCG** + C_1 + **BTXN** + C_{15}-C_{20} + C_{20+}
5 & 6.	**Alkylaro**	→	**NHCG** + C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + **BTXN** + **Methylaro** + C_{15}-C_{20} + C_{20+}
7 & 8.	**Naphthenoaro**	→	**NHCG** + C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + **BTXN** + **Methylaro** + **Alkylaro** + **Indenes** + C_{15}-C_{20} + C_{20+}
9.	**Indenes**	→	**NHCG** + C_1 + C_2 + **BTXN** + C_{15}-C_{20} + C_{20+}
10 & 11.	C_{15}-C_{20}	→	C_1 + C_{20+} + **Residue**
12 & 13.	C_{20+}	→	C_1 + **Residue**

Figure III.19. Initial kinetic scheme.

Table III.7

Estimated kinetic parameters

Class	A (s^{-1})	Reaction	E (kcal/mol)	P (%)
C_3	6.1×10^{17}	1	81	100
C_4	6.1×10^{17}	2	79	100
Methylaro	4.5×10^{10}	3	50	20
		4	52	80
Alkylaro	1.3×10^{13}	5	56.3	40
		6	60.6	60
Naphthenoaro	5.0×10^{12}	7	53.5	70
		8	58	30
Indenes	5.0×10^{12}	9	53.5	100
C_{15}-C_{20}	4.5×10^{10}	11	48	50
		12	50	50
C_{20+}	4.5×10^{10}	13	48	50
		14	50	50

III.3.3.3. Compositional Modelling

A compositional model must account for the experimental results concerning both the degradation of the unstable classes and the distribution of the pyrolysis products. The initial kinetic scheme (Fig. III.19) is based on the reaction network with the estimated kinetic parameters detailed previously. Model calibration consists in optimizing the kinetic parameters (A_i and E_{ai}), the stoichiometric coefficients (X_{ij}) and the potentials (P_i) for each reaction in order to fit experimental results. The total number of these parameters was 67, a

number that we decided to reduce by fixing some parameters. The approach was to fix the values of some parameters from the available studies on model-compounds and to optimize the other parameters starting by guessed values. Since there is compensation between frequency factor and activation energy of each reaction, optimisation may yield many solutions, therefore we fixed the values of the frequency factors (8 parameters) and optimized activation energies. We fixed also the values of stoichiometric coefficients for the cracking propane and butane (5 parameters) which occurs only at high severity. The compositional kinetic model to optimize is thus composed of 13 reactions with the remaining 54 parameters. Calibration was performed using experimental data below a global conversion of 64 %, which corresponds to 32 experiments out of 34, the two remaining experiments performed at high severity (conversions of 73.4 and 93.2 %) were excluded from the optimization since some stable compound (ethane and xylenes) start to be degraded under these conditions as shown in a previous section. Accordingly, the following parameters were optimized:

- activation energy of reactions 1-13 (13 parameters)
- stoichiometric coefficients for the cracking of methylaromatics (5 parameters)
- stoichiometric coefficients for the cracking of alkylaromatics (9 parameters)
- stoichiometric coefficients for the cracking of naphthenoaromatics (11 parameters)
- stoichiometric coefficients for the cracking of indenes (6 parameters)
- stoichiometric coefficients for the cracking of C_{15}-C_{20} (3 parameters)
- stoichiometric coefficients for the cracking of C_{20+} (2 parameters)
- potentiel (partial yields) of reactions 3,4,5,6,7,8,10,11,12 and 13 (5 parameters as we have 5 liner relations: $P_3 + P_4 = 100$, $P_5 + P_6 = 100$, $P_7 + P_8 = 100$, $P_{10} + P_{11} = 100$, $P_{12} + P_{13} = 100$

The optimization consisted in finding the minimum of an error function F, corresponding to the sum of squared differences between measured and computed amounts:

$$F = \sum_{i=1}^{N} \sum_{j=1}^{M} w_j r_{ij}^2$$

with N : number of experiments

M : number of chemical classes of the model

w_j : scaling factor of compound j based on its abundance

r_{ij} :residual, i.e. difference between measured and calculated amounts for compound j in experiment i ($X_{ij\ measured}$-$X_{ij\ calculated}$).

The scaling factors (between 0 and 1) were introduced in order to prevent F from converging selectively, during successive optimization, which may bias the optimization of minor classes.

The scaling factor of a class is thus inversely proportional to its relative abundance. Wj was fixed at 0.3 for alkylaromatics, 0.5 for methane, methylaromatics, naphthenoaromatics, BTXN and the insoluble residue, and 1 for the other classes (NHCG, C_2, C_3, C_4, indenes, C_{15}-C_{20} and C_{20+}). GeoKin Compositional software was used for the minimization of F. This IFP-made software includes a solver adapted to variable time steps, and a trust-region minimization routine specific to quadratic problems. The minimization of F was performed though a combination of two constraints: mass conservation (the sum of the stoichiometric coefficients for each reaction must be equal to 100 % of the experimental value) and hydrogen conservation (using the average hydrogen content of each class, each stoichiometric reaction must respect hydrogen balance between reactants and products).

The optimized compositional kinetic scheme and kinetic parameters are presented in Figure III.20 and table III.8.

As shown above naphthenoaromatics are the first to be degraded and they are not produced by the cracking of any other class. Accordingly, the activation energies and potential of the two cracking reactions of the naphthenoaromatics were optimized independently. On the contrary, the calibration of the stoichiometric coefficients of these two reactions was left to the global optimization because products from naphthenoaromatics are common with other reactions. The two optimized apparent activation energies thus found for the naphthenoaromatics are in agreement with literature values: the low activation energy E_7 = 54.4 kcal/mol is comparable to that determined by Savage and Klein (1988) for 2-ethyltetralin (53.5 kcal/mol) and the high one E_8 = 58.2 kcal/mol is very close to the value (58.0) obtained for tetralin (Yu et Eser 1998).

Optimization of the remaining 51 parameters was carried out based on guessed values. The corresponding results are discussed below, first for the other two main unstable classes of the charge, i.e. the methyl- and the alkylaromatics. The optimization for the methylaromatics gave E_3 = 49.4 kcal/mol and E_4 = 53.4 kcal/mol, these average values corresponds to methyldiaromatics and methylmonoaromatics, respectively. The first is slightly higher than the activation energy (E_a= 49.0 kcal/mol) obtained by Behar et al. (1999) for 9-methylphenanthrene. The E_4 value reflects a higher stability for methylmonoaromatics. The two optimized apparent activation energies found for the alkylaromatics are in agreement with literature values: the low activation energy E_5 = 56.1 kcal/mol is close to that for butylbenzene (56.3 kcal/mol) and the high one E_6 = 61.2 kcal/mol is comparable to that obtained for ethylbenzene (60.6 kcal/mol). Both values are higher than the activation energy (E_a= 53.3 kcal/mol) determined by Behar et al. (2002) for dodecylbenzene which is consistent

with the chain-length effect. For indenes, an activation energy of 53.2 kcal/mol was found. The optimization for the unstable product-classes yielded also values close to the estimated ones. The two apparent activation energies found for the C_{15}-C_{20} class are E_{10} = 47.3 kcal/mol and E_{11} = 52.6 kcal/mol. The activation energies of the C_{20+} class (E_{12} = 47.0 kcal/mol and E_{13} = 51.8 kcal/mol) are slightly inferior to those of the C_{15}-C_{20} class.

1.	C_3	→	35.0 % C_1 + 65.0 % C_2
2.	C_4	→	19.7 % C_1 + 26.0 % C_2 + 54.3 % C_3
3 & 4.	Methylaro	→	0.1 % NHCG + 10.9 %C_1 + 50.6 % BTXN + 31.9 % C_{15}-C_{20} + 6.5 % C_{20+}
5 & 6.	Alkylaro	→	0.1 % NHCG + 18.5 % C_1-C_4 (*) + 10.0 % BTXN + 25.7 % Methylaro + 39.8 % C_{15}-C_{20} + 5.9 % C_{20+}
7 & 8.	Naphthenoaro	→	0.1 % NHCG + 16.5 % C_1-C_4 (*) + 3.0 % BTXN + 10.0 % Methylaro + 15.1 % Alkylaro + 32.3 % Indenes + 15.0 % C_{15}-C_{20} + 8.0 % C_{20+}
9.	Indenes	→	0.1 % NHCG + 9.0 % C_1-C_4 (*) + 8.1 % BTXN + 50.0 % C_{15}-C_{20} + 32.8 % C_{20+}
10 & 11.	C_{15}-C_{20}	→	7.3 % C_1 + 72.7 % C_{20+} + 20.0 % Residue
12 & 13.	C_{20+}	→	6.5 % C_1 + 93.5 % Residue

Figure III.20. Optimized compositional kinetic scheme

(*: Summed values are given here for C_1-C_4 gases, but individual values can be obtained from the model as shown in the section on geochemical implications).

Table III.8. Optimized kinetic parameters

Class	Reaction	E (kcal/mol)	P (%)
C_3	1	76.9	100
C_4	2	75.9	100
Methylaro	3	49.4	19.6
	4	53.4	80.4
Alkylaro	5	56.1	35.1
	6	61.2	64.9
Naphthenoaro	7	54.4	68.0
	8	58.2	32.0
Indenes	9	53.2	100
C_{15}-C_{20}	10	47.3	48.1
	11	52.6	51.9
C_{20+}	12	47.0	64.2
	13	51.8	35.8

III.3.3.4. Comparison between the experimental data and the data calculated using the optimized kinetic model for global conversion and molecular class evolution

Comparisons between calculated and experimental values for the global conversion of the charge are reported in Table III.9. It appears that the model successfully reproduces the conversion of the light aromatic fraction and average deviation ranging from 0.7 to 1.5 is observed for the different temperatures.

Table III.9. Comparison between the experimental and calculated global conversion of the charge for various pyrolysis conditions

T (°C)	T (h)	Experimental conv. (wt %)	Computed conv. (wt %)	Average deviation
325	24	0	0	
350	24	1.2	0.8	
	192	7.2	6.1	
	336	10.4	9.9	
	504	13.2	13.7	0.7
375	24	4.7	4.3	
	48	9.1	8.1	
	96	15.7	14.3	
	192	23.5	22.6	
	336	31.9	29.6	
	504	36.7	33.9	1.5
400	9	8.3	7.5	
	24	16.7	16.5	
	48	24.9	25.1	
	96	33.6	33.3	1.1
	192	43.8	39.8	
425	5	14.7	15.4	
	9	22.3	22.6	
	16	28.0	29.8	
	24	31.6	34.2	
	48	39.8	41.0	
	96	50.0	49.4	1.2
450	2	21.0	20.9	
	5	30.0	32.3	
	9	37.9	38.4	
	16	45.2	44.7	
	24	50.9	50.2	
	48	62.8	62.7	0.7
475	2	36.4	36.3	
	3	41.5	40.6	
	4	45.6	44.0	
	9	56.6	56.3	0.7

Comparisons between calculated and experimental values, for the evolution of the different classes of the charge, are reported in Figure III.21. The model perfectly accounts for

(i) the thermal degradation of the naphthenoaromatics and the alkylaromatics, (ii) the increase of methylaromatics at low severity and their degradation at high severity and (iii) the continuous increase of the BTXN. It is important to note that such a very good fit is obtained for a wide temperature range of 125 °C. Moreover, the temperature for secondary cracking of aromatics under geological conditions (onset around 150 °C) is not so far from the lowest temperature used in the experimental study so that extrapolation to natural conditions can be carried out in confidence.

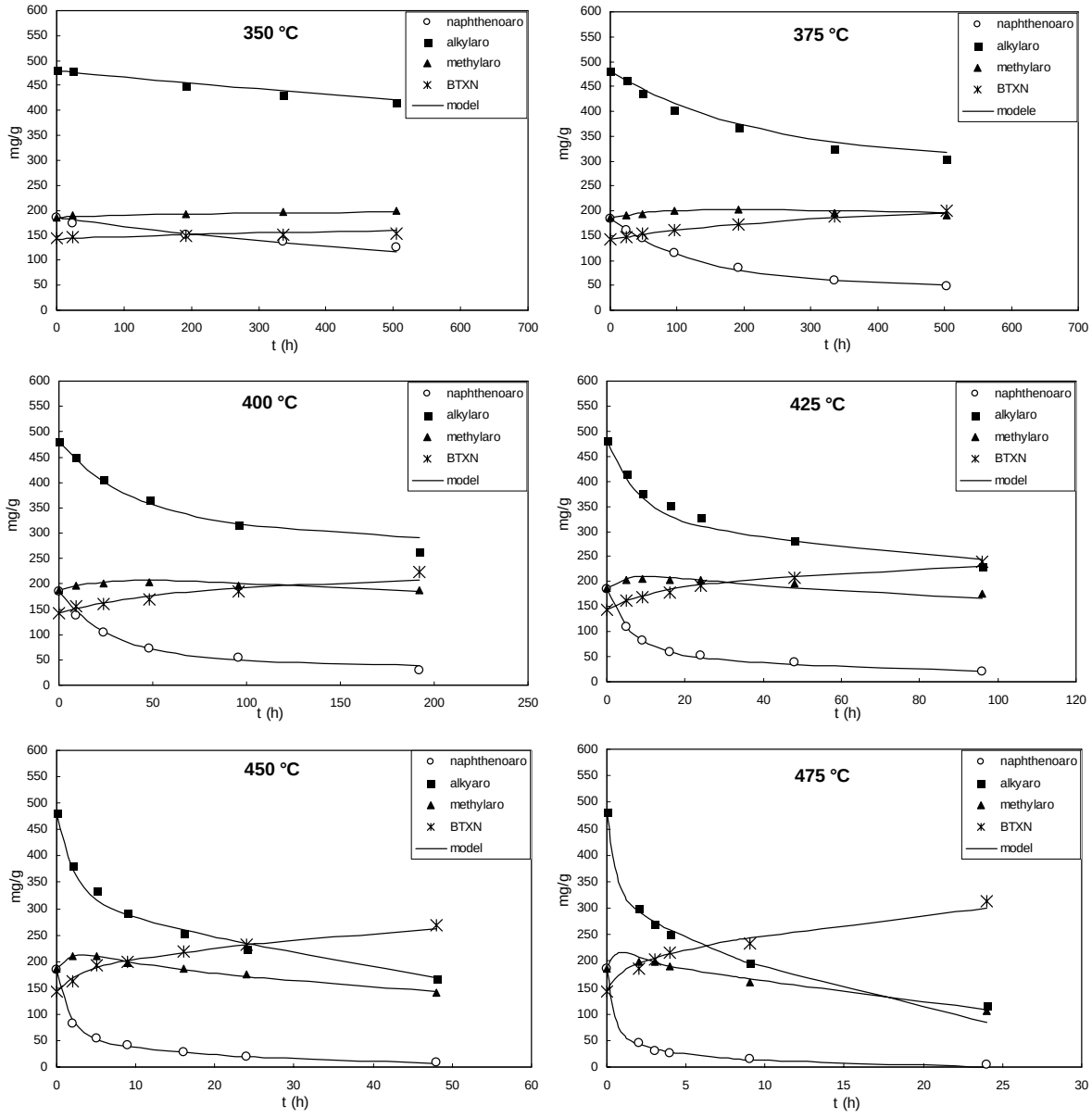


Figure III.21. Comparison between the experimental and calculated evolution (mg/g of initial charge) of the molecular classes of the charge versus heating time for different temperatures.

Comprehensive comparisons between experimentally acquired values and calculated values were also performed, for the global conversion of the charge and for the conversion of the different classes, by plotting the data corresponding to the 32 temperature/time pyrolysis conditions in one curve for each case. This is illustrated in Figure III.22 for the global conversion and an excellent fit is obtained with an average deviation of 1. Similarly, Figure 23 illustrates the efficiency of the model to simulate the evolution of the amount (mg/g of initial charge) of the different classes of the charge. An especially good agreement is observed for the naphthenoaromatics, alkylaromatics and BTXN (with average deviations of 3 mg/g, 8 mg/g and 4 mg/g, respectively). Even for the methylaromatics, involved in many reactions (they are generated by five reactions and cracked by two reactions), the observed dispersion remains low and the average deviation is of 3 mg/g.

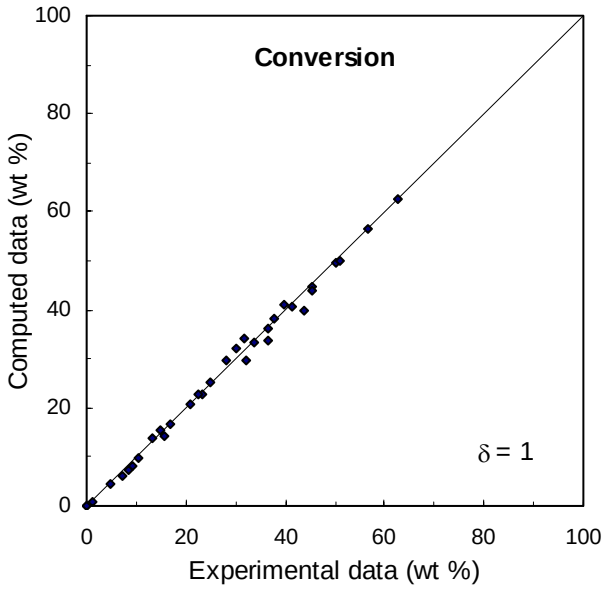


Figure III.22. Comparison between the analytical and calculated global conversion (wt %) of the charge (δ: average deviation).

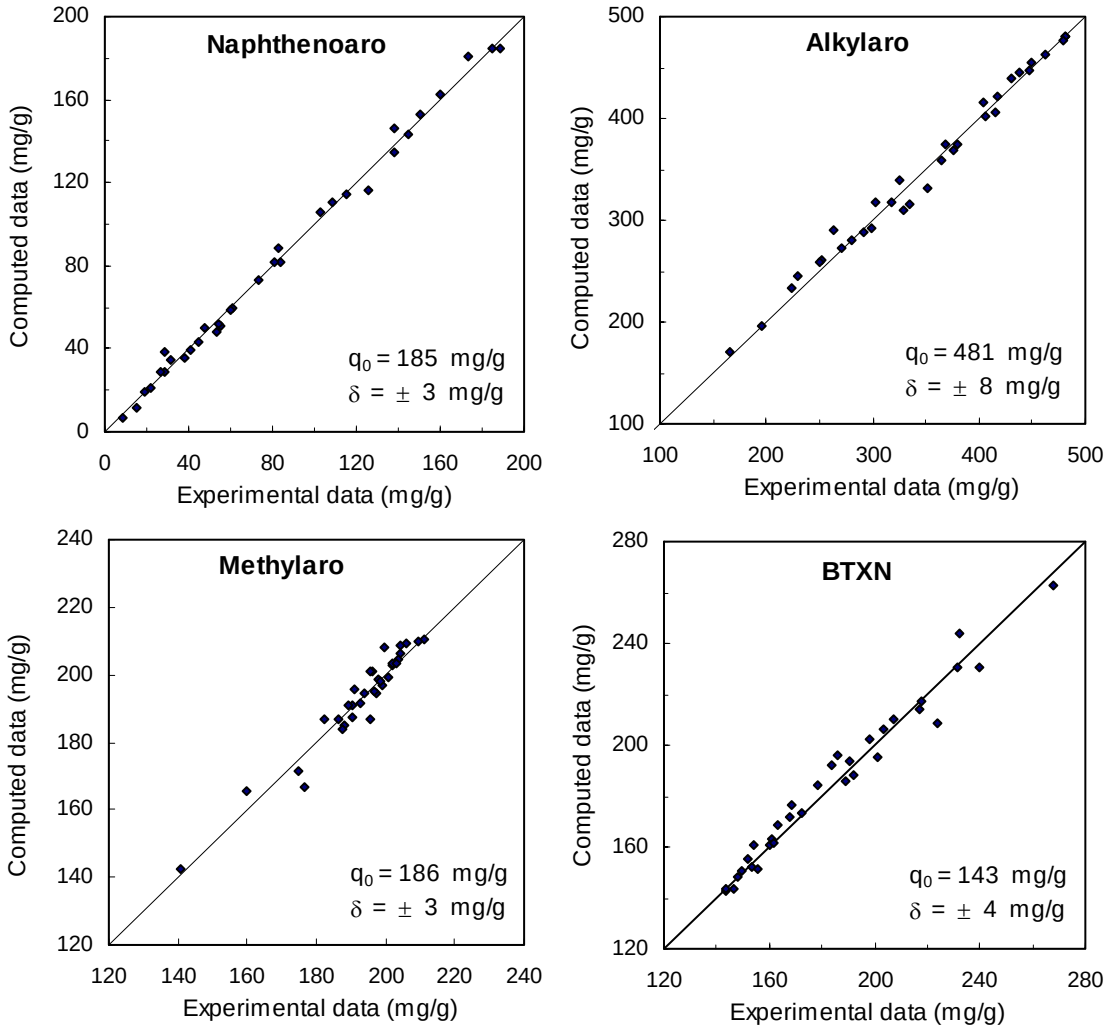


Figure III.23. Comparison between the experimental and calculated data (mg/g of initial charge) for the evolution of the molecular classes of the charge (q_0: amount in the initial charge, δ: average deviation).

The capability of the model to simulate the production of the new types of components generated upon pyrolysis under the 32 temperature/time conditions is illustrated in Figure III.24. Good fits are thus observed for the major product-classes, i.e; gas and insoluble residue (with average deviations of 4 and 7 mg/g, respectively) and acceptable fits for the minor classes, C_{15}-C_{20} and C_{20+} (with average deviations of 3 mg/g and 2 mg/g, respectively).

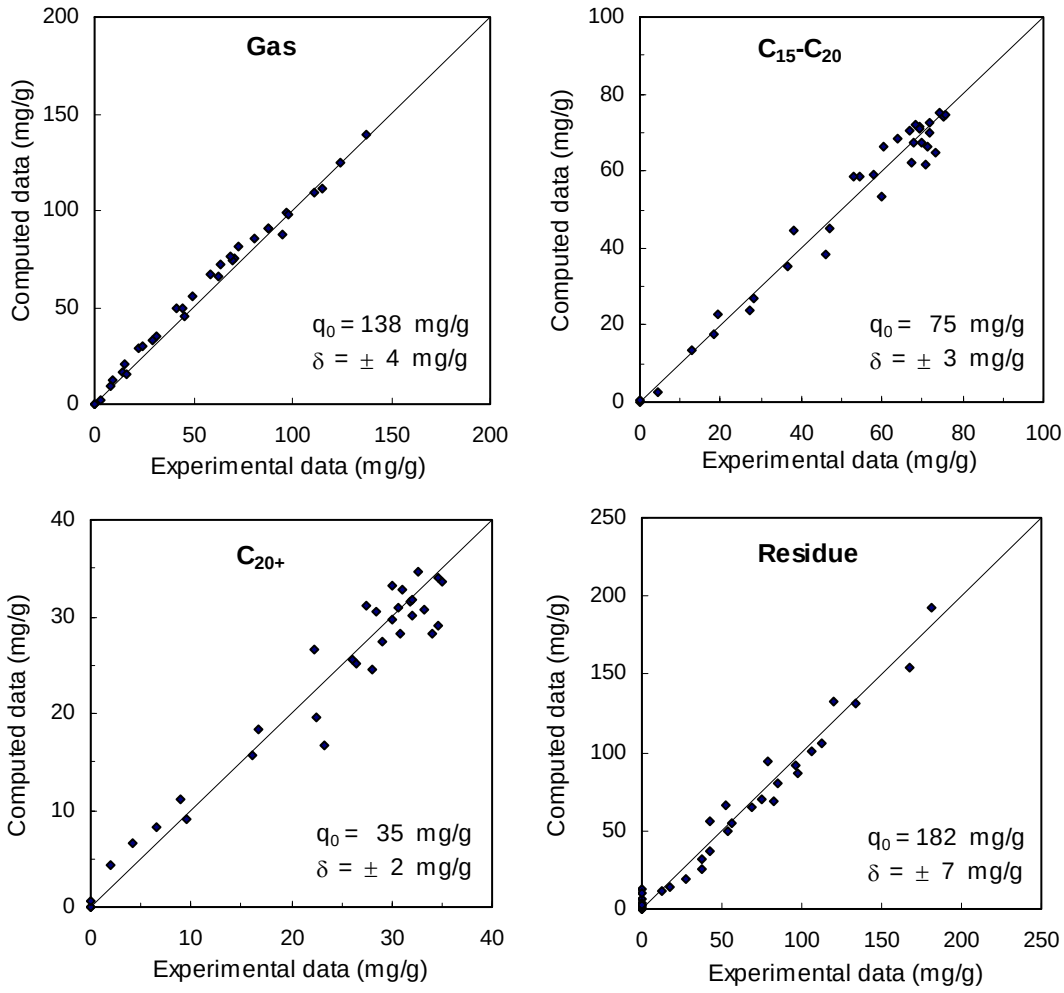


Figure III.24. Comparison between the experimental and calculated data (mg/g of initial charge) for the evolution of the product-classes (q_M: maximum yield, δ: average deviation).

Experimental and calculated data for individual gases are compared in Figure III.25. Ethane data exhibit a good fit (with average deviation of 1 mg/g). A slight trend to overestimation of the calculated data for methane and to underestimation for propane and butane is noted for low severities. Nevertheless, acceptable fits are still obtained (with average deviations of 4 mg/g, 1 mg/g and 1mg/g, respectively).

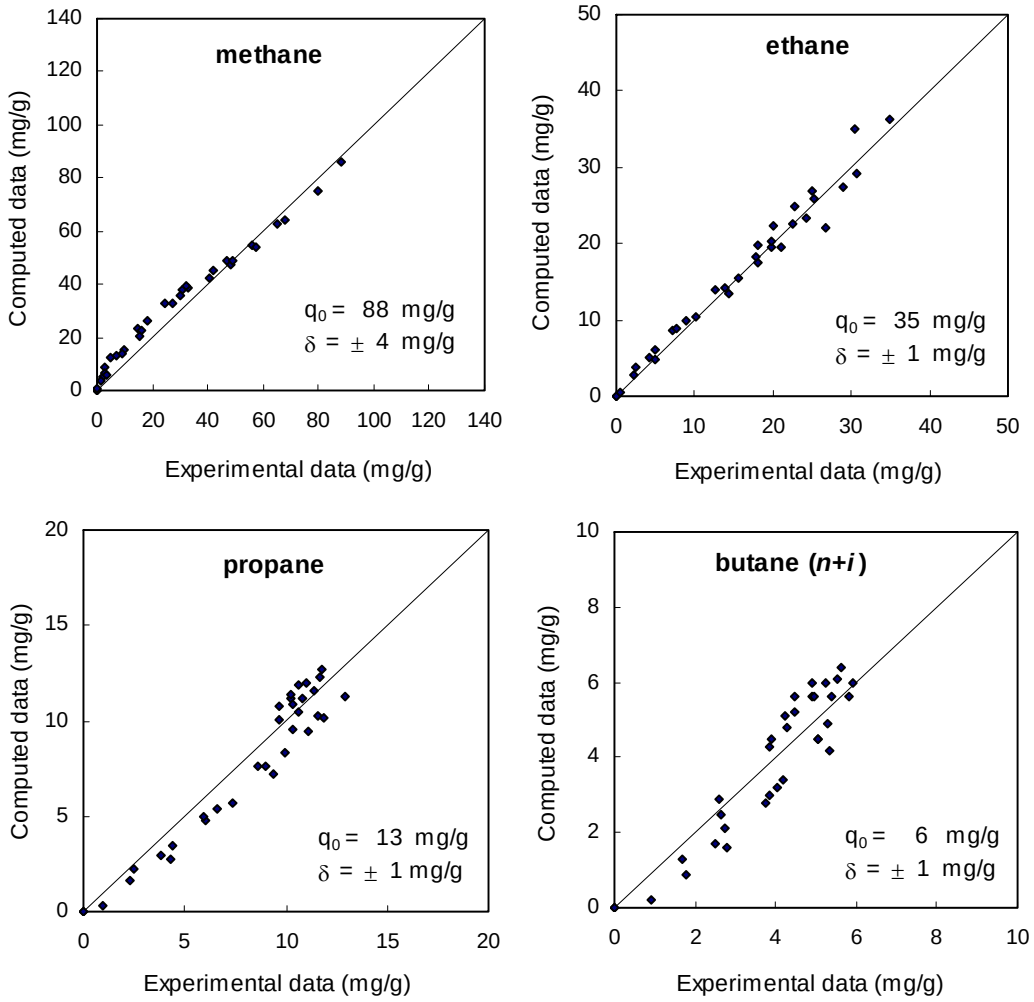


Figure III.25. Comparison between the experimental and calculated data (mg/g of initial charge) for the production of individual gases (q_M: maximum yield, δ: average deviation).

III.3.3.5. Extrapolation to geological conditions

This optimized kinetic model, elaborated from laboratory pyrolysis data can be used to predict the thermal cracking of the light aromatic fraction of a crude oil at low temperature under natural conditions. As an example of such an application we simulated the evolution of reservoired aromatics which composition at time 0 would be that of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil. Residence times up to 350 million year (MY) and isothermal conditions for various temperatures ranging from 150 to 210 °C were considered. The global conversion of the aromatic fraction thus simulated is plotted for six of these temperatures in Figure III.26. The conversion of 50 % of this fraction would require 250 MY at 160 °C and only 62 MY at 170 °C. This duration would fall dramatically to 5 MY at 190 °C and to 1.4 MY at 200 °C. At 210 °C the conversion would be almost complete after 60 MY.

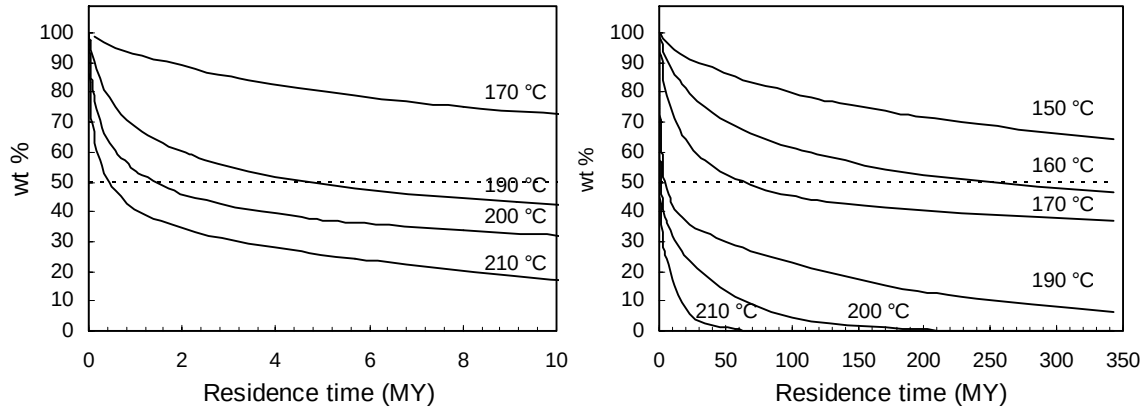


Figure III.26. Simulated global conversion (wt %) of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil at low temperature over 350 MY (right) and enlargement for 0-10 MY (left).

The simulation of the amounts of the different classes of aromatics of the initial oil is illustrated in Figure III.27. The model predicts the degradation of the naphthenoaromatics, the alkylaromatics and the methylaromatics, and the increase of the BTXN. The amount of the naphthenoaromatics, the least stable class, would decrease of half after 5.6 MY at 170 °C and tenfold at 200°C. As observed under laboratory conditions, the alkylaromatics would be more stable than the naphthenoaromatics. Thus, 65 MY would be required to achieve a cracking of half at 190 °C. Temperature and residence time have strong influences on the behaviour of the methylaromatics since their cracking overlaps their generation through the degradation of other classes. At 160 °C decrease in the quantity of methylaromatics would become significant after 100 MY. At 170 °C their quantity would decrease by half after 126 MY. Sharp decrease would be observed for the methylaromatics at higher temperatures so that they appear more labile than the alkylaromatics under these conditions. The quantity of BTXN would increase rapidly, their amount would reach twofold the original value after 22 MY at 190 °C and after only 2 MY at 210 °C.

The simulated evolution of the product-classes is presented in Figure III.28. Gas and residue are the major cracking products. Gas quantity would reach 100 mg/g of initial fraction at 170 °C after 110 MY and after 7.5 MY at 190 °C. Maximum gas yield (220 mg/g of initial fraction) would be observed after 70 MY at 210 °C. Soluble heavy compound classes (C_{15}-C_{20} and C_{20+}) would remain low and their secondary cracking would overlap their generation. The maximum quantities would be of 54 and 22 mg/g of initial fraction for the C_{15}-C_{20} and C_{20+}, respectively. The secondary cracking of these coke-precursors would be particularly accelerated from 190 °C. Consequently the model predicts a continuous generation of insoluble residue and its amount would reach 200 mg/g of initial fraction after 13 MY at 190

°C and after 3.6 MY at 200 °C. The maximum yield of residue (ca. 400 mg/g of initial fraction) would be reached after 70 MY at 210 °C.

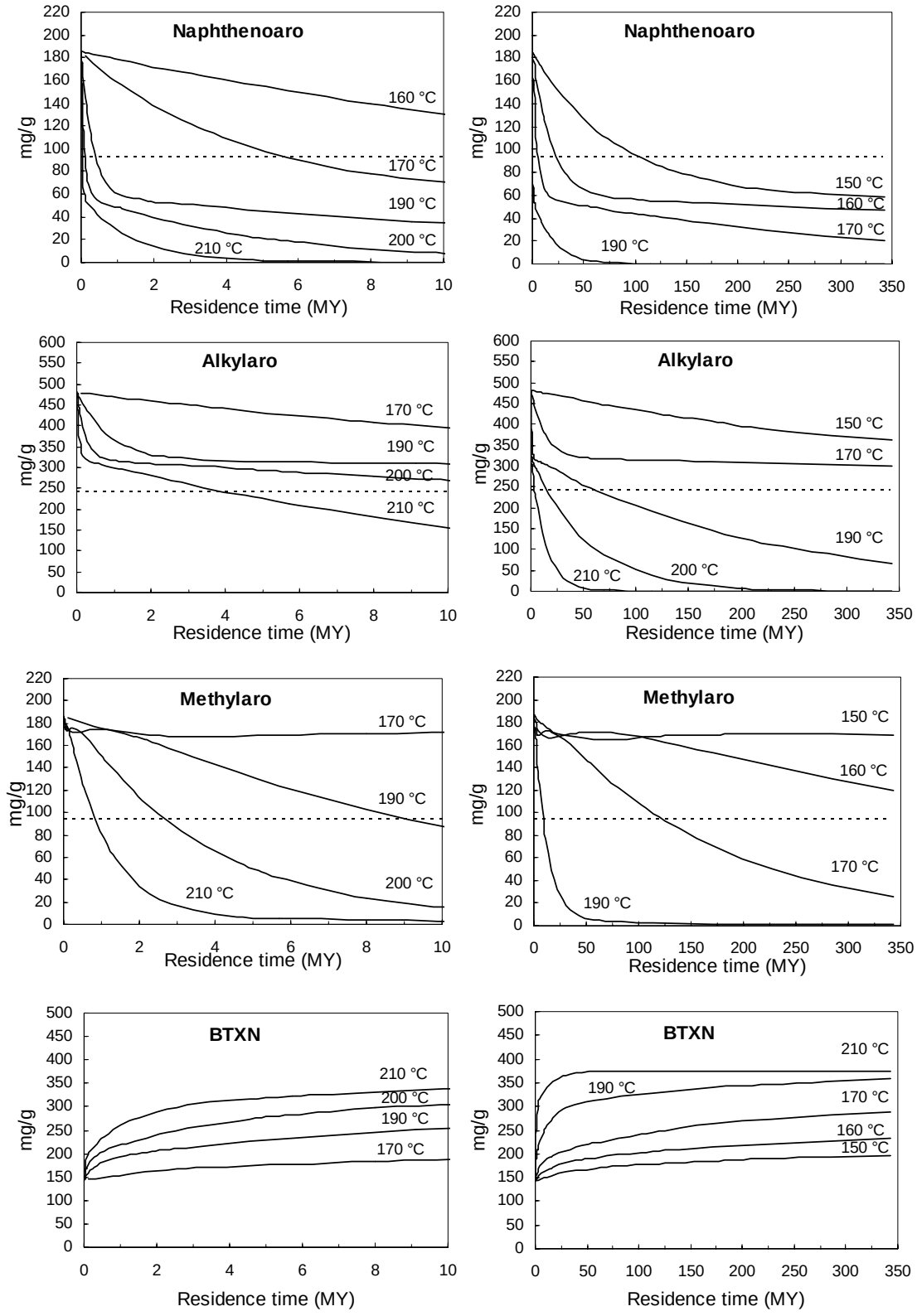


Figure III.27. Simulated evolution (mg/g of initial fraction) of the molecular classes of the light aromatics of Safaniya crude oil at low temperature over 350 MY (right) and enlargement for 0-10 MY (left).

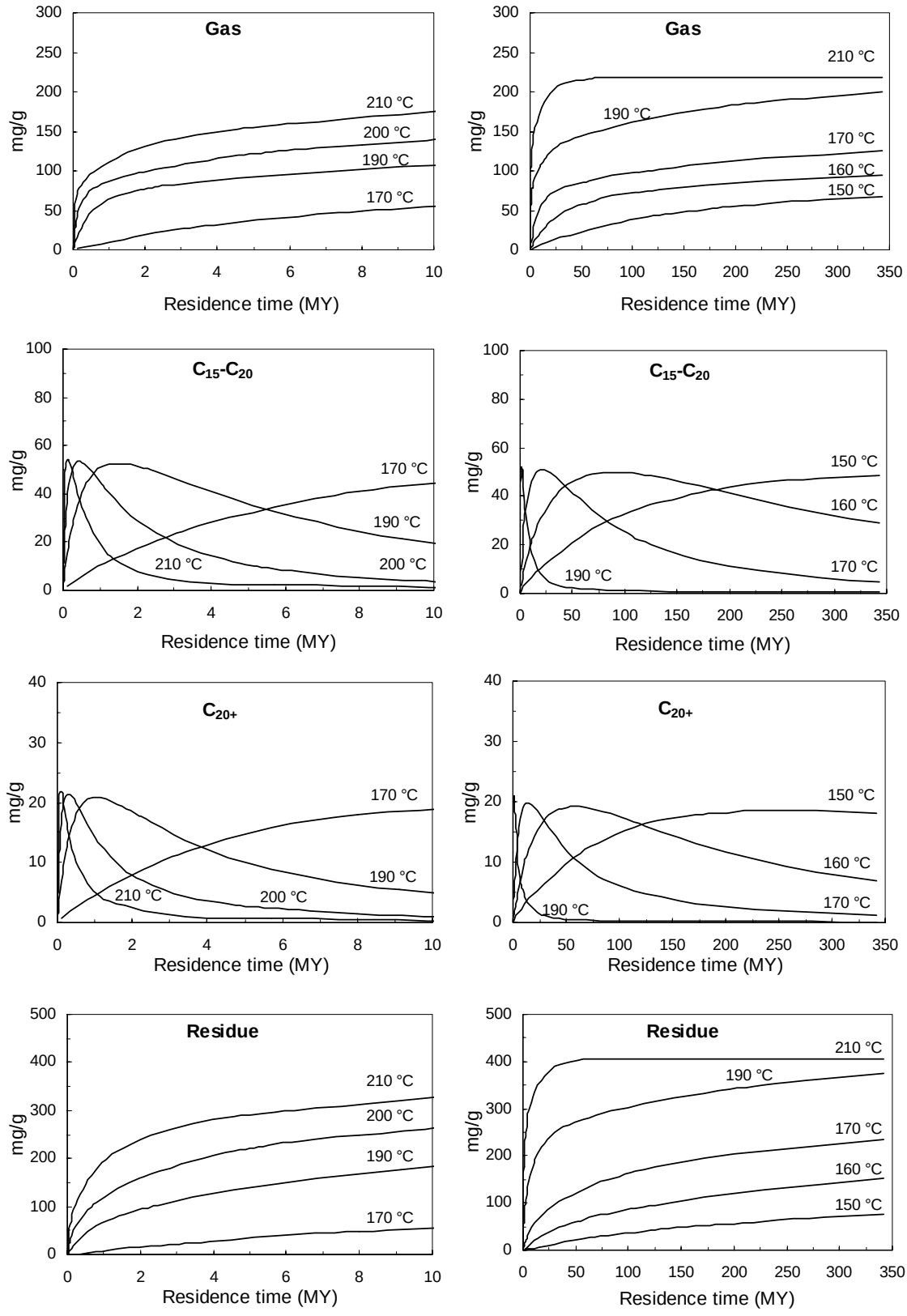


Figure III.28. Simulated evolution (mg/g of initial fraction) of product-classes from the light aromatics of Safaniya crude oil at low temperature over 350 MY (right) and enlargement for 0-10 MY (left).

Temperature also largely affects the molecular composition of the gas produced by the cracking of the light aromatic fraction. To illustrate this effect a simulation of cracking during a residence time of 50 MY was carried out for various temperatures (Fig. III.29). Methane would be the dominant gas. Its molecular fraction, 70 mole % at 150 °C, would increase continuously with temperature to reach 83 mole % at 210 °C. Ethane would represent 19 mole % of the generated gas fraction at 150 °C, and this value would decrease continuously with increasing temperature to reach 12 mole % at 210 °C. Propane and butane would be produced in lower quantities; their molecular fraction would decrease from 8 and 3 mole %, respectively, at 150 °C to 4 and 2 mole % at 210 °C.

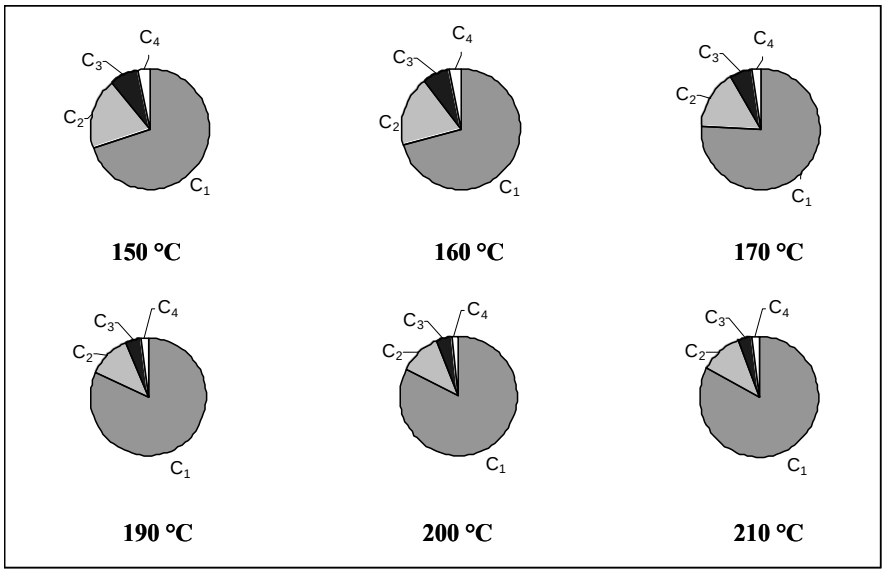


Figure III.29. Predictions of molecular fractions of generated gas, derived from the model, for a residence time of 50 MY of the light aromatics of Safaniya crude oil at various temperatures.

This study shows that the light aromatic fraction, considered as more stable than the heavy aromatic fraction under geological conditions, becomes relatively unstable in deep prospects where temperature exceeds 160 °C. The kinetic scheme based on molecular classes elaborated in this paper demonstrates that one can not attribute a unique thermal stability to all the constituents of the light aromatic fraction. The naphthenoaromatics are the most labile compounds followed by the alkylaromatics. Methylaromatics are less labile at low temperature but their cracking is rapidly accelerated at high temperature. The cracking

products are C_1-C_4 gas, BTXN, C_{15}-C_{20} and C_{20+} coke-precursors and coke. Coke-precursors are labile compounds and their secondary cracking overlaps their production, hence their abundance remains low whereas their principal product, the coke, becomes a major component. Estimation of coke yield is important as it can cause problems by decreasing the porosity of the reservoir. It is also important to note the high proportion of gas (up to 220 mg/g of initial fraction) that the reservoired light aromatic fraction could yield. The optimised model can also be employed to predict the influence of the evolution of the light aromatic fraction on the gas/oil ratio, on the one hand, and on the dry/wet gas ratio, on the other hand. The prediction of the molecular composition of gas is a major task in petroleum exploration, relevant to recovery techniques and gas valorisation. This study shows that light aromatic fraction cracking should produce mostly dry gas (methane), with ethane in the second place and low quantities of propane and butane.

III.4. Conclusions

The main purpose of this study was to better understand the thermal cracking of the light aromatic components of crude oil in reservoirs through laboratory experiments and to construct a kinetic model accounting for experimental data and allowing for reliable predictions under geological conditions. The light aromatic fraction of a standard non-biodegraded crude oil (Safaniya) was used. This fraction, which detailed molecular composition was previously determined, contains a complex mixture of C_6 to C_{14} hydrocarbons. Our approach was to study the thermal stability of the molecular classes, as a compromise between radical kinetics that would be too complex to be processed by sedimentary basin simulators and bulk kinetics, attributing the same thermal stability to the entire fraction, that would only allow to derive global empirical models. The individual constituents of the fraction were lumped into six molecular classes: BTXN, methylaromatics, alkylaromatics, naphtenoaromatics, indenes and sulphur-containing aromatics. A large set of isothermal-isobaric pyrolyses (34 experiments) was performed so as to encompass a wide range of global conversion from ca. 1 to 93 wt%. An analytical procedure was developed to fractionate and quantify all the pyrolysis effluents. The cracking of the light aromatics yielded both compounds already present in the charge and new (lighter and heavier) compounds. Lighter products were gaseous compounds: methane, ethane, propane, *iso*-butane, *n*-butane and low amounts of hydrogen and H_2S. Heavier products were C_{15}-C_{20} and C_{20+} soluble

polyaromatics and condensed insoluble polyaromatic residue.

Examination of the evolution of the different molecular classes of the charge, as a function of global conversion, showed that naphthenoaromatics are the first to be cracked, followed by alkylaromatics and methylaromatics. On, the contrary, BTXN are stable under the tested conditions, except for the two experiments at the highest severity. The evolution of the new types of compounds generated was also examined versus global conversion. On the basis of these experimental data a thermal cracking reaction network, including primary and secondary reactions, and a kinetic scheme of 13 first-order stoichiometric reactions were elaborated. The kinetic parameters (activation energies E_a and frequency factors A) and the stoichiometric coefficients of each reaction were first estimated using experimental and literature available data on model-compounds. The model was then numerically optimized using Geokin Compo software by minimizing an error-function with the constraints of mass balance and hydrogen conservation. Successive optimizations afforded the activation energies, stoichiometric coefficients and partial yields for each reaction. The optimised model gave excellent fits between calculated and experimental data for the global conversion of the charge, the evolution of its various molecular classes and the formation of the product-classes and of individual compounds, including gases.

The compositional kinetic model thus constructed was derived from experiments performed on a wide range of temperatures and conversion; hence it can be extrapolated in confidence to lower temperatures related to geological conditions. The model was employed to simulate the thermal cracking of light aromatics in reservoired oil and their behaviour under temperatures ranging from 150 to 210 °C. This cracking would be slow at 150 °C and it would become significant for T > 170 °C. The behaviours of the various unstable classes appear markedly different which demonstrates the pertinence of reactant and product lumping into molecular classes. Under geological conditions, reservoired fluids should be enriched with abundantly produced BTXN. Other major products would be insoluble residue and gas (up to 220 mg/g of initial aromatic fraction) with predominance of methane.

The main benefit of this study was to derive kinetic parameters for all the unstable classes of the light aromatic fraction and to deliver a compositional model based on experiments and able to simulate the distribution of the components resulting from the thermal cracking of this fraction. This model can be integrated with other works, concerning the cracking of heavier aromatic fractions and of saturated fractions, in order to simulate the evolution of whole crude oil in reservoirs.

References

Ahmed, M., George, S.C., 2004. Changes in molecular composition of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analyses. Organic Geochemistry 35, 137-155.

Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., Budzinski, H., 2005. Separation and characterisation of the C_{15-} aromatic fraction of Safaniya crude oil. Oil and Gas Science and Technology 60. In press.

Allara, D.L., Edelson, D., 1975. A computational modelling study of the low-temperature pyrolysis of propane, n-butane, and n-pentane pyrolyses. International Journal of Chemical Kinetics 5, 479-507.

Aribike, D.S., Susu, A.A., 1988. Thermal cracking of n-butane and light hydrocarbon mixture. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 14, 37-48.

Behar, F., Ungerer, P., Audibert, A., Villalba, M., 1988. Experimental study and kinetic modelling of crude oil pyrolysis in relation to thermal recovery processes. 4th International Conference on Heavy Crude Oil and Tar Sands. 747-759. Edmonton, Canada.

Behar, F., Leblond, C., Saint-Paul, C., 1989. Analyse quantitative des effluents de pyrolyse en milieu ouvert et fermé. Revue de l'Institut français du pétrole 44, 387-411.

Behar, F., Ungerer, P., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., 1991. Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: experimental simulation in a confined system and kinetic modelling. Revue de l'Institut français du pétrole 46, 151-181.

Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., Vandenbroucke, M., 1992. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Organic Geochemistry 19, 173-189.

Behar, F., Vandenbroucke, M., 1996. Experimental determination of rate constants of the n-C_{25} thermal cracking at 120, 140, and 800 bar: Implication for high-pressure/high-temperature prospects. Energy and fuels 10, 932-940.

Behar, F., Budzinski, H., Vandenbroucke, M., Tang, Y., 1999. Methane generation from oil cracking: kinetics of 9-methylphenanthrene cracking and comparison with other pure compounds and oil fractions. Energy and fuels 13, 471-481.

Behar, F., Lorant, F., Budzinski, H., and Desavis, E., 2002. Thermal stability of alkylaromatics in natural systems: Kinetics of thermal decomposition of dodecylbenzene. Energy and fuel 16, 831-841.

Blouri, B., Hamdan, F., Herault, D., 1985. Mild cracking of high-molecular weight hydrocarbons. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 24, 30-37.

Bounaceur, R., Scacchi, G., Marquaire, P.M., Dominé, F., 2000. Mechanistic modelling of the thermal cracking of tetralin. Industrial Engineering and Chemical Research 39, 4152-4165.

Braun, R.L., Burnham, A.K., 1990. Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion. Energy and fuels 4,132-146.

Brooks, C.T., Peacock, S.J., Reuben, B.G., 1982. Pyrolysis of ethylbenzene. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I., 78, 3187-3202.

Burklé, V., 2001. Etude expérimentale et modélisation du craquage secondaire des pétroles dans les gisements. Thèse, G2R-CREGU, Université Henri Poincaré, Nancy 1.

Dominé, F., 1989. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -1.Experimental study, Energy and fuels, 3, 89-96.

Dominé, F., Marquaire P.M., Muller, C., Côme, G.M., 1990. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -2.Computer modelling. Energy and fuels 4, 2-10.

Dominé, F., Enguehard, F., 1992. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -3.Application to geochemical modelling. Organic Geochemistry 18, 41-49.

Domke, S.B., Pogue, R.F., Van Neer, F.J.R., Smith, C.M., Wojciechowski, B.W., 2001. Investigation of the kinetics of ethylbenzene pyrolysis using a temperature-scanning reactor. Industrial Engineering and Chemical Research 40, 5878-5884.

Fabuss, B.M., Smith, J.O., Satterfield, C.N., 1964. Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons. In: Mc Ketta J. (Ed), Advances in Petroleum Chemistry and Refining 3. Wiley and Sons, New York, pp. 156-201.

Frantz, J.A., Camaioni, D.M., Beishline, R.R., Dalling, D.K., 1984. Products, radical intermediates, and hydrogen production in the thermal decomposition of 1,2-dihydronaphthalene. Journal of Organic Chemistry 49, 3563-3570.

Freund, H., Olsmtead, W.N., 1988. Detailed chemical kinetic modelling of butylbenzene pyrolysis, American Chemical Society, Los Angeles meeting, 470-477.

Grigor'eva, E. N., Panchenko, S. S., Korbkov, V. Y., Kalechits, I. V., 1991. Kinetic model of liquid-phase thermolysis of tetralin. Solid Fuel Chemistry 25, 6, 101-106.

Groenendyk, H., Levy, E. J., Sarner, S. F., 1970. Controlled thermolytic dissociation of hexadecane and methyl decanoate. Journal of Chromatographic Science 8, 115-121.

Hill, J.H., Tang, Y., Kaplan I.R., 2003. Insight into oil cracking based on laboratory experiments. Organic Geochemistry 34**,** 1651-1672.

Hooper, J.R., Hendrik, A.J., Battaerd, J., Evans, D.G., 1978. Thermal dissociation of tetralin between 300 and 450 °C. Fuel 58, 132-138.

Khorasheh, F., Gray, M.R., 1993. High-pressure thermal cracking of n-hexadecane. Industrial Engineering and Chemical Research 32, 1853-1863.

Kossiakoff, A., Rice, F.O., 1943. Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals. Journal of the American Chemical Society 65,

590-595.

Kuo, L.C., Michael, G.E., 1994. A multicomponent oil-cracking model for modelling preservation and composition of reservoired oil. Organic Geochemistry 21, 911-925.

Lewan, M., 1993. Laboratory simulation of petroleum formation: Hydrous pyrolysis. In: Engel M.H., Macko, S. (Ed), Organic Geochemistry Principles and Applications, Plenum, New York, pp. 419-442.

Poutsma, M. L., 2002. Progress toward the mechanistic description and simulation of the pyrolysis of tetralin. Energy and Fuels 16, 964-996.

Rice, F.O., 1931. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society 53, 1959-1972.

Rice, F.O., 1933. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. III. The calculation of the products from paraffin hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society 55, 3035-3040.

Rice, F.O., Herzefeld, K.F.,1934. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reactions. Journal of the American Chemical Society 56, 284-289.

Savage, P.E., Klein, M.T., 1988. Asphaltene reaction pathways. 4. Pyrolysis of tricyclohexane and 2-ethyltetralin. Industrial Engineering and Chemical Research 27, 1348-1356.

Smith, C.M., Savage, P.E., 1991. Reactions of polycyclic alkylaromatics: Structure and reactivity. American Institute of Chemical Engineers Journal 37, 1613-1624.

Smith, C.M., Savage, P.E., 1994. Reactions of polycyclic alkylaromatics. 6. Detailed chemical kinetic modelling. Chemical Engineering Science, 49, 2, 259-270.

Tissot, B., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edition, Springer Verlag Berlin.

Ungerer, P., 1990. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. Organic Geochemistry 16, 1-25.

Ungerer, P., Behar, F., Villalba, M., Heum, O.R., 1988. Kinetic modelling of oil cracking. Organic Geochemistry 13, 857-868.

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

Watanabe, M., Tsukagoshi, M., Hirakoso, H., Adschiri, T., Arai, K., 2000. Comparision of liquid-phase and gas-phase of n-hexadecane pyrolysis. American Institute of Chemical Engineers Journal 46, 843-856.

Wu, G., Katsumura, Y., Matsuura, C., Ishigure, K., Kubo, J., 1996. Comparison of liquid-phase and gas-phase pure thermal cracking of n-hexadecane. Industrial Engineering and Chemical Research 35, 4747-4754.

Yu, J., Eser, S., 1998. Thermal decomposition of jet fuel compounds under near-critical and supercritical condition. 2. Decalin and tetralin. Industrial Engineering and Chemical Research 37, 4601-4608.

CHAPITRE IV

Effet de la Pression sur le Craquage Thermique de la Fraction Aromatique Légère de l'Huile Brute Safaniya – Implications pour les prospects profonds

Ce chapitre rédigé sous forme d'article est soumis à la publication dans la revue « Organic Geochemistry » sous la référence:

Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., Pressure effect on the thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil – Implication for deep prospects.

Résumé

Dans ce chapitre nous exposons l'étude pyrolytique de la fraction aromatique C_6-C_{14} de l'huile de Safaniya, effectuée sous de hautes pressions de 400 bars, 800 bars et 1200 bars et nous comparons les résultats de ces expériences avec ceux obtenus dans le chapitre précédent sous une pression de 100 bars. Nous discutons ainsi de l'effet de la pression sur les différents aspects du craquage des composés aromatiques.

Nous avons effectué 9 expériences de pyrolyse isobarique et isotherme à 375 °C pour des durées de 2 à 21 jours. Les effluents de pyrolyse ont été traités selon le même protocole analytique que celui décrit dans les chapitres précédents. Les résultats expérimentaux ont montré que l'augmentation de la pression retarde le craquage de la fraction aromatique. Cet effet est particulièrement important entre 100 et 400 bars, tandis que l'augmentation de la pression de 400 à 800 bars puis à 1200 bars n'a qu'un effet mineur sur le craquage. Ainsi pour une durée de à 336 h, la quantité de charge transformée en nouveaux produits baisse de 290 mg/g à 170 mg/g quand la pression augmente de 100 bars à 400 bars. Par ailleurs nous avons observé que la pression ralentit le craquage à différents degrés selon la classe concernée, sans pour autant modifier l'ordre de réactivité thermique des classes déterminé pour une pression de 100 bars.

D'autre part nous avons mis en évidence l'effet de la pression sur la distribution des produits de pyrolyse. La quantité du gaz parait inchangée, quant à sa composition moléculaire, elle reste dominée par le méthane. La production des produits stables BTXN est légèrement favorisée. Quant aux produits lourds, la pression a favorisé la production des composés dans la gamme C_{15}-C_{20} (triaromatiques et tetraaromatiques). Le craquage secondaire de ces derniers, est considérablement ralenti, ce qui diminue la quantité de leurs principaux produits: les C_{20+} et retarde par conséquent l'apparition du coke.

L'effet inhibiteur de la pression a été ensuite intégré dans le modèle cinétique par l'évaluation des volumes d'activation apparents pour chacune des classes instables. Les valeurs trouvées sont dans la gamme 84-349 cm^3/mol ce qui est équivalent à une augmentation de l'énergie apparente d'activation de 0,6 à 2,5 kcal/mol.

Le modèle construit dans cette étude a été ensuite employé pour évaluer l'effet de la pression sur le craquage thermique de la fraction aromatique C_6-C_{14} dans le cas du Bassin d'Elgin (Mer du Nord) où la température et la pression actuelles sont de 194 °C et 1100 bars respectivement. Nous avons ainsi trouvé que l'augmentation de la pression par rapport à 100 bars aurait augmenté la stabilité thermique de cette fraction en décalant son craquage de 8 °C.

Ce résultat est à prendre en compte dans l'exploration pétrolière dans le cas des réservoirs profonds car la température et la pression augmentent tous les deux avec la profondeur, or comme nous avons montré dans cette étude, les deux paramètres ne jouent pas dans le même sens car l'augmentation de la température accélère le craquage alors que l'augmentation de la pression le ralentit. Ce ralentissement est faible certes, mais il pourrait atténuer l'effet de la température et augmenter la stabilité des fractions aromatiques. Par ailleurs la pression dans ces réservoirs HP/HT ralentit également le craquage des fractions saturées comme l'ont montré plusieurs publications. Les deux familles (saturée et aromatique) sont ainsi affectées de la même manière par l'augmentation de la pression et par conséquent c'est l'huile en sa totalité qui devrait être plus stable que prévu par des modèles construits à basses pressions.

Abstract

The aim of this work is to investigate pressure effect on the thermal cracking of the light aromatic fraction of crude oil in order to improve simulation under conditions related to deep prospects. A set of closed system pyrolysis experiments was performed at 375 °C under high pressures: 400, 800 and 1200 bars. Increasing slowing down in conversion rate with increasing pressure was thus observed compared to experiments at 100 bars. Aromatic hydrocarbons undergo thermal cracking under geological conditions at 150-200°C corresponding to a pressure range around 400 to 1200 bars. Such pressures therefore delay cracking reactions. A slight selective effect of pressure on the different aromatic classes of the charge was observed, as the cracking of the methylaromatics is the most delayed followed by the naphthenoaromatics and the alkylaromatics. The production of some pyrobitumen precursors is enhanced with increasing pressure but their secondary cracking is slowed down which delayed the production of insoluble residue observed at 100 bars. Average activation volumes were evaluated for unstable classes and employed in the kinetic model to simulate evolution under geological conditions. The extrapolation of the kinetic model to the conditions of Elgin Field (North Sea) showed that pressure effect should shift the thermal cracking of light aromatics to higher temperatures by almost 8 °C.

IV.1. Introduction

In order to reduce the cost of petroleum exploration and production it is important to improve the reliability of the basin models used to simulate the generation and degradation of hydrocarbons. Several models attempted to describe the thermal cracking of organic matter in sedimentary basins (Behar et al. 1992, Braun and Burnham 1992, Kuo et al. 1994 among others). The principal factor controlling the thermal cracking of hydrocarbons under natural conditions is temperature (Tissot and Welte 1984) and kinetic models are generally based on first-order reactions that obey the Arrhenius equation:

$$k = A \times \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \qquad \text{(I)}$$

where k is the rate constant, A the frequency factor, E_a the activation energy, R the universal gas constant and T the temperature.

However, other parameters, especially pressure, are suspected to play a significant role in this thermal evolution and to partly control the composition of sedimentary organic mater. Increasing burial implies higher lithostatic pressure due to sediment burden to which is added the hydrostatic pressure due to pore fluids (oil and water).

The role of pressure in the reactions occurring in sedimentary basins has been for a long time neglected by many authors (Eglinton 1972, Hunt 1996 among others) and at least considered as subordinate to temperature (Tissot and Welte 1984). However, the extent of pressure effects has still not been clearly assessed and remains controversial, especially because pressure and temperature are not independent factors as both increases with burial depth (Tissot and Welte 1984). Nevertheless, more emphasis is presently put on pressure effects, as new technologies permit explorers to find oil in deep prospects under very high pressure.

Theoretically, pressure is a fundamental physical property that influences the values of different thermodynamic and kinetic parameters (Van Eldik et al. 1989). The kinetic role of pressure can be addressed by the Transition State Theory developed by Eyring (1935) and Evans and Polanyi (1935). Thus, the dependence of reaction rate on pressure is expressed in relation with reaction expansion (Hamann 1958; Laidler 1965) according to the following equation:

$$\Delta V^{\neq} = -RT\left(\frac{\partial \ln k}{\partial P}\right)_T \qquad \text{(II)}$$

In the above equation, the activation volume of the reaction $\Delta V^{\neq}$ represents the difference between the partial molar volume of the transition state and the sum of the partial molar volumes of the initial species, k is the rate constant, P is the pressure, R is the universal gas constant and T the temperature.

Hence, the rate constant at pressure P can be related to the rate constant at a reference-pressure P_0 by equation (III).

$$k_p = k_0 \times \exp\left[\frac{-\Delta V^{\neq}}{RT}(P - P_0)\right] \qquad \text{(III)}$$

It appears from the above equation that when activation volume is negative, pressure increases the rate constant and thus enhances the reaction, this is the case of bimolecular reactions where the volume of the transition state is smaller than the sum of the volumes of the initial species; and when $\Delta V^{\neq}$ is positive, pressure decreases the rate constant retarding the reaction; this is the case of unimolecular reactions where the volume of the transition state is bigger than the volume of the initial species and this is in agreement with Le Chatelier principle.

Moreover, pressure influences other aspects of the reactions; it increases the density and thus the concentrations of the involved species. Pressure increases also fluid viscosity ((Hamann 1958, Reid et al., 1977) which should affect reactions differently depending on their mechanism. Indeed, high viscosity reduces the diffusion of chemical species, thus hindering diffusion-controlled bimolecular reactions (Hamann 1958) while it does not affect unimolecular reactions. This pressure-related-viscosity effect on reaction rate is called “cage effect” (Hamann, 1958, Troe, 1986). Accordingly, another contribution to activation volume can be added, it is called transport activation volume and expressed by equation IV (Van Eldik et al. 1989).

$$\Delta V^{\neq}_{transport} = -RT\left(\frac{\partial \ln \eta}{\partial P}\right)_T \qquad \text{(IV)}$$

where, η is the viscosity of reaction medium.

Since viscosity increases when temperature decreases, its contribution in the rate-limiting effect of diffusion should be more important at geochemical temperatures (Dominé 1991).

The role of pressure in the generation of hydrocarbons in the source rocks has been addressed by many authors. Monthioux et al. (1986) pyrolysed immature type III organic matter from the Mahakam delta (Indonesia) at 250 to 400°C in a closed system, under pressures of 500

and 1000 bars with and without water. They found the role of increasing external pressure to be nil in this pressure range. On the contrary Price and Wenger (1992), who investigated the influence of pressure (31-1077 bars) on the aqueous pyrolysis of a type II-S organic matter at different constant temperatures (287 °C, 350 °C), concluded that increasing pressure significantly retards all the aspects of organic matter evolution, including hydrocarbon generation, maturation and thermal destruction. These authors thus considered that pressure is a dominant controlling parameter that geochemical models should incorporate.

Freund et al. (1993) found a retardation effect of pressure on the kinetics of oil generation from three different source rock samples and estimated an average activation volume of 27 cm^3/mol. They considered that pressure effect on generation timing should be minor and, in fact, within the range of uncertainty for other geochemical parameters.

Michels et al. (1994) carried out anhydrous closed system pyrolyses of Woodford type II kerogen at 300, 700, and 1300 bars and found that pressure slowed down slightly the conversion of kerogen and polar products and favoured aromatization reactions. In a second work, these authors found that during hydrous pyrolysis, high pressure plays a more important role in decreasing kerogen thermal degradation compared to anhydrous pyrolysis indicating that pressure effect depends on the nature of the pressurizing fluid (Michels et al. 1994).

Hill et al. (1996) investigated the effect of pressure on the thermal cracking of a saturate-rich Devonian oil from the western Canada at 350, 380 and 400 °C and pressures of 90 to 2000 bars. They found different effects of pressure depending on temperature and pressure range. At 350 °C and 380 °C they observed a slight decrease of the thermal cracking in the 90-210 bar range followed by acceleration between 345 and 690 bars and retardation above 690 bars. They evaluated activation volumes corresponding to these three ranges on the basis of methane generation kinetics and found: $\Delta V^{\neq}_{90\text{-}210}$ = + 47 cm^3/mol, $\Delta V^{\neq}_{345\text{-}690}$ = -14 cm^3/mol and $\Delta V^{\neq}_{690\text{-}2000}$ = + 5 cm^3/mol. In a subsequent paper (Hill et al. 2003) these authors chose to carry out pyrolysis at 650 bars, in order to simulate the real pressure in the studied reservoir.

Many authors investigated the role of pressure on the cracking of pure saturated hydrocarbons. Fabuss et al. (1964) compared the rate constant of cracking of several alkanes at different pressures with the rate constant at 1 bar, and concluded that pressure accelerates first the cracking between 1 bar and 400 bars while a decrease is observed at higher pressures (Figure IV.1).

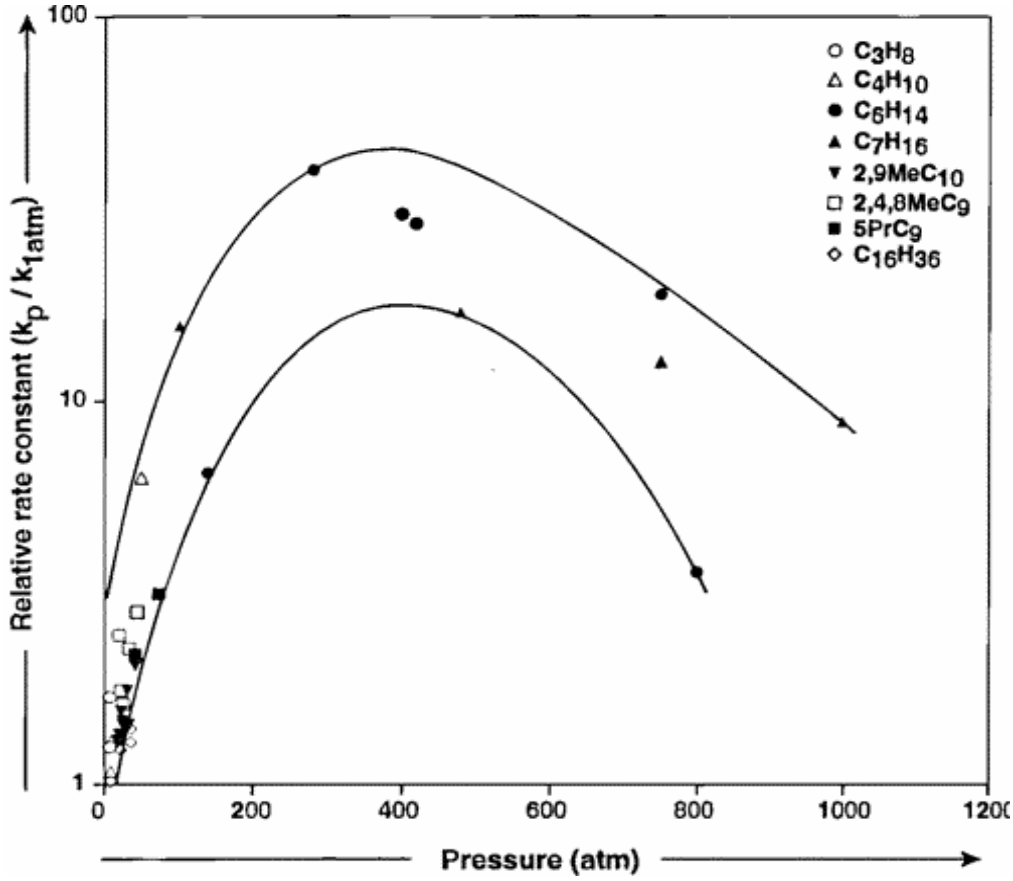


Figure IV.1. Pressure effect on the thermal cracking of saturated hydrocarbons (after Fabuss et al. 1964)

Behar and Vandenbroucke (1996) found similar results when they pyrolysed pentacosane (*n*-C_{25} alkane): pressure increased the thermal degradation rate between 120 and 400 bars whereas some decrease took place between 400 and 800 bars down to the value at 120 bars. They found the same effect at 350 °C and 375 °C, and almost the same product-distribution whatever the pressure between 120 and 800 bars. On the contrary Jackson et al. (1995) found a continuous retarding effect when they pyrolysed *n*-hexadecane at 330 °C between 150 and 600 bars, resulting in a two-fold decrease in decomposition rate. These authors expected a larger dependence at lower temperature. Yu and Eser (1997-a, 1997-b) studied the thermal cracking of the C_{10}-C_{14} normal alkanes at 400 to 450 °C and pressures from 10 to 100 bars. They found that pressure has a significant effect on the apparent first-order rate constant in the near-critical regions (T_c and P_c for *n*-C_{12} are 385 °C and 18 bars, respectively) and attributed this effect to large changes in density. Study of the thermal cracking of *n*-hexane at 290-365 °C at high pressures: 210, 1810, 3800 and 15600 bars (Dominé 1987, 1989, 1991, Dominé and Enguehard 1992, Dominé et al. 1990) showed that the overall reaction rate decreased with

pressure. Product distribution was also influenced since increasing pressure favoured the production of heavy compounds formed by recombination reactions. Activation volumes ranging from -13 to + 6 cm^3/mol were estimated for elementary reactions of radical mechanism. Dominé (1991) estimated that the rate of alkane cracking might undergo a 1000-fold decrease between 210 and 15000 bars. Pressure effect on the thermal cracking of *n*-hexane in binary mixtures with 2,4-dimethylpentane and benzene was investigated by Kressmann (1991). Increasing thermal cracking of *n*-hexane when pressure increased from 100 to 2000 bars was observed for the first type of mixture and a decrease for the second one.

Literature is therefore rather rich in studies dealing with pressure effect on the cracking of saturated hydrocarbons and generally, a delaying effect was found. On the contrary, relatively few data have been reported about the role of pressure on the thermal cracking of aromatic compounds. Dominé (1991) investigated the effect of pressures ranging from 210 to 15600 bars on the pyrolysis of *n*-butylbenzene at 305-357 °C and found that pressure hindered the cracking and influenced the product distribution. Light product yields decreased with increasing pressure whereas heavy product yields increased and it was considered that butylbenzene viscosity increases under the conditions of these experiments beyond the point where reactions are limited by diffusion.

Some global geochemical kinetic models dealing with generation and cracking of petroleum attempted to account for pressure effect using correction based on literature data. Thus, Braun and Burnham (1990) included in their kinetic model for oil-cracking a pressure-dependant factor patterned after the results of Fabuss et al. (1964) on saturated hydrocarbons.

The aim of present study is to asses the effect of pressure on the thermal cracking of the light aromatic fraction of crude oil in order to simulate condition in HP/HT reservoir. This work is based on the compositional kinetic scheme describing the thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil (Al Darouich et al. 2005-b). This model (Figure IV.2) accounts for the thermal cracking of light aromatics and the secondary cracking of the unstable products generated. The approach is to examine, through high-pressure pyrolysis experiments, how increasing pressure from 100 bars to 1200 bars may affect this scheme and corresponding kinetic parameters (Table IV.1).

1.	C_3	→	35.0 % C_1 + 65.0 % C_2
2.	C_4	→	19.7 % C_1 + 26.0 % C_2 + 54.3 % C_3
3 & 4.	Methylaro	→	0.1 % NHCG + 10.9 %C_1 + 50.6 % BTXN + 31.9 % C_{15}-C_{20} + 6.5 % C_{20+}
5 & 6.	Alkylaro	→	0.1 % NHCG + 18.5 % C_1-C_4 + 10.0 % BTXN + 25.7 % Methylaro + 39.8 % C_{15}-C_{20} + 5.9 % C_{20+}
7 & 8.	Naphthenoaro	→	0.1 % NHCG + 16.5 % C_1-C_4 + 3.0 % BTXN + 10.0 % Methylaro + 15.1 % Alkylaro + 32.3 % Indenes + 15.0 % C_{15}-C_{20} + 8.0 % C_{20+}
9.	Indenes	→	0.1 % NHCG + 9.0 % C_1-C_4 + 8.1 % BTXN + 50.0 % C_{15}-C_{20} + 32.8 % C_{20+}
10 & 11.	C_{15}-C_{20}	→	7.3 % C_1 + 72.7 % C_{20+} + 20.0 % Residue
12 & 13.	C_{20+}	→	6.5 % C_1 + 93.5 % Residue

Figure IV.2. Compositional kinetic scheme for the thermal cracking of light aromatics (after Al Darouich et al. 2005-b)

Table IV.1. Kinetic parameters for the thermal cracking of light aromatics (after Al Darouich et al. 2005-b)

	A (s^{-1})	Reaction	E (kcal/mol)	P (%)
C_3	6.1×10^{17}	1	76.9	100
C_4	6.1×10^{17}	2	75.9	100
Methylaro	4.5×10^{10}	3	49.4	19.6
		4	53.4	80.4
Alkylaro	1.3×10^{13}	5	56.1	35.1
		6	61.2	64.9
Naphthenoaro	5.0×10^{12}	7	54.4	68.0
		8	58.2	32.0
Indenes	5.0×10^{12}	9	53.2	100
C_{15}-C_{20}	4.5×10^{10}	10	47.3	48.1
		11	52.6	51.9
C_{20+}	4.5×10^{10}	12	47.0	64.2
		13	51.8	35.8

IV.2. Materials and Methods

The sample pyrolysed in this study was the light aromatic fraction (<250 °C) of Safaniya crude oil. The isolation and characterisation of this pure aromatic fraction was reported elsewhere (Al Darouich et al. 2005-a, 2005-b). This fraction contains C_6-C_{14}

aromatic compounds that were lumped into six classes: alkylaromatics (ca. 48 % of total aromatics), methyl- and naphthenoaromatics (ca. 18.5 % each), benzene + toluene + xylenes + naphthalene (BTXN) (ca. 14%), and two minor classes: indenes (ca. 0.2 %) and sulphur-containing aromatics (ca. 0.3 %).

Gold tubes filling and sealing was carried out, as previously described into details (Al Darouich et al. 2005-b), under an inert atmosphere (nitrogen) using an ultrasonic welding apparatus (Telsonic). Two tubes loaded with 45 mg of the aromatic fraction were used for each pressure/time condition, one for gaseous product analysis and the other for extract and insoluble product analysis. The tubes were heated in a high-pressure autoclave (Autoclave Europe) (Figure IV.3). Pressure was transmitted by water and measured by an electronic manometer (accuracy ± 10 bars). Temperature was controlled by a PID (Proportional Integral Derivative) electronic temperature regulator and measured by a thermocouple placed within a hole in the autoclave. The apparatus has a high thermal inertia due to the thickness of the walls of the autoclave designed to resist to high pressures up to 1800 bars. Hence, the system was, at first, calibrated to avoid overheating and to reach an accuracy of ± 2 °C for the pyrolysis temperature. Due to safety regulation, the autoclave could not be used at temperature higher than 380 °C.

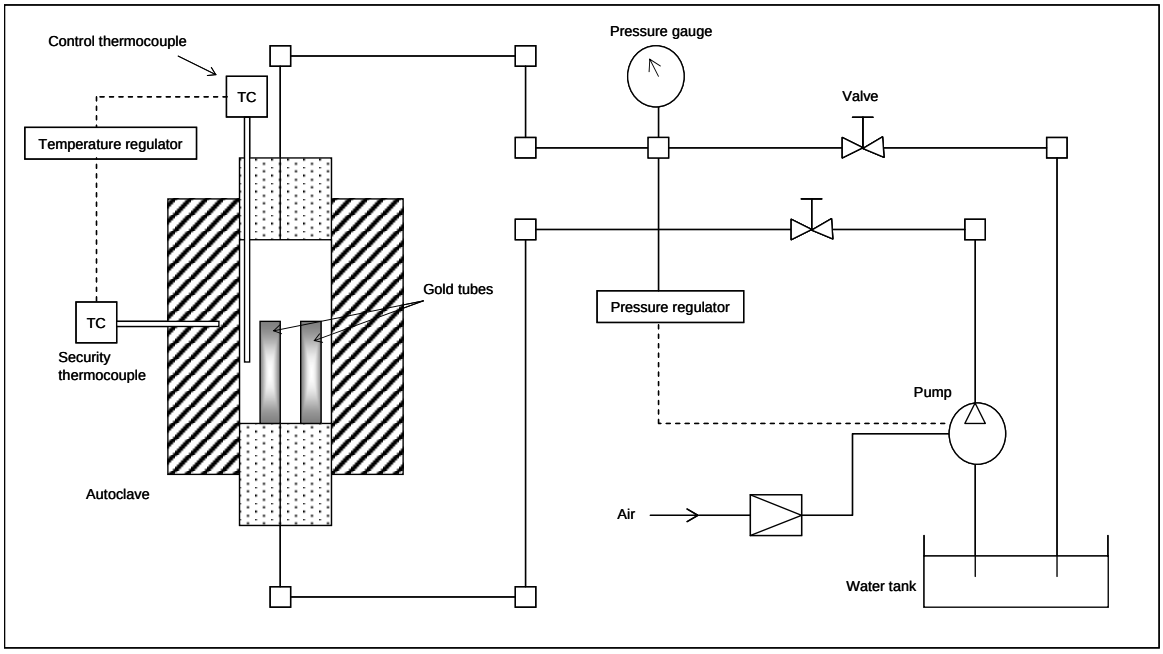


Figure IV.3. High pressure system

Thermal cracking of the light aromatic fraction is slow at 350 °C under a pressure of 100 bars (Al Darouich et al. 2005-b) and it might be still slower at higher pressures. In order to obtain,

in reasonable times, global conversions high enough to be compared with the experiments under 100 bars, all the pyrolyses were carried out at 375 °C, i.e. close to the maximum temperature for the high-pressure autoclave. As indicated in Table IV.1, these experiments were carried out under pressures of 400, 800 and 1200 bars for times ranging from 2 to 21 days.

Table IV.1. Selected conditions for the pyrolysis of the aromatic fraction at high pressure

Pressure (bars)	Temperature (°C)	Time (h)
400	375	48, 96, 336
800	375	48, 96, 336
1200	375	48, 96, 336

Recovery of the generated gases, using a vacuum line equipped with a primary vacuum pump, a secondary vacuum pump and a Toepler pump, and molecular characterization and quantification of individual gases by gas chromatograph (GC) were performed as previously described (Al Darouich et al. 2005-b). Extract analysis was also carried out according to this previous work. In brief, two successive extractions were performed with pentane and dichloromethane (DCM). Aliquots of the pentane-extract were used for GC and GC-MS analyses in order to quantify and identify the C_6-C_{14} compounds and thus to determine the evolution of the different classes contained in the charge. Other aliquots were concentrated, submitted to the same analyses as above and also to HPLC fractionation to quantify and identify the C_{15}-C_{20} compounds generated upon pyrolysis. As previously discussed (Al Darouich et al. 2005-b) the polyaromatic compounds in the heavier product-classes generated upon pyrolysis (C_{20+} DCM-soluble products and insoluble residue) were hardly identifiable at the molecular level. Quantification was performed for the C_{20+} products by weighing. Direct quantification of the insoluble residue could not be performed since it tightly adheres to the gold tube and its weight, when formed, was determined by difference.

The cracked amount obtained for each condition represents the quantity of initial charge transformed upon pyrolysis in new products, it was defined as:
Cracked amount (mg/g) = initial "charge" – residual "charge", "residual charge" being the C_6-C_{14} compounds recovered after pyrolysis. The BTXN class was not taken into account in this calculation since it is stable and, thus, "charge" = C_6-C_{14} – BTXN

IV.3. Results and Discussion

IV.3.1. Pyrolytic study

IV.3.1.1. Bulk quantitative results

Pyrolysis effluents were analyzed for the whole set of 9 experiments and compared to the corresponding reference experiments performed previously at 100 bars (Table IV.2). Excellent recovery, in the 98-100% range, was obtained for these 9 experiments.

Table IV.2. Mass balances (mg/g of initial charge) obtained during closed system pyrolyses of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil at 375 °C under various pressures/times conditions

T (h)	P (bar)	Class amount (mg/g of initial charge)										
		BTXN	Methyl-aro	Alkyl-aro	Naphthe-noaro	Indenes	Aro-S	Gas	C_{15}-C_{20}	C_{20+}	Residue	Sum
Unheated Charge		143	186	481	185	2	3	-	-	-	-	1000
48	100*	153	194	438	145	9	3	14	27	10	-	993
	400	152	194	451	149	8	3	12	18	11	-	998
	800	152	193	454	153	6	3	11	16	12	-	1000
	1200	152	192	455	156	5	3	10	15	12	-	1000
96	100*	161	202	405	116	7	2	24	47	23	13**	
	400	157	198	419	136	7	3	17	40	14	-	991
	800	157	199	429	134	5	3	15	35	12	-	989
	1200	155	197	433	137	4	3	15	36	11	-	991
336	100*	189	196	326	61	3	1	63	71	34	56**	
	400	175	208	369	85	3	2	43	78	16	-	979
	800	187	212	370	83	2	2	43	73	15	-	987
	1200	187	214	375	86	1	2	39	70	14	-	988

* After Al Darouich et al. (2005-b); ** Residue was quantified by difference

The cracked amount was calculated for each pressure/time condition and compared to corresponding conversion obtained at 100 bars (Table IV.3). It appears as illustrated in figure IV.4 that an overall slowing down of the thermal cracking of the aromatic fraction occurs along with increasing pressure, whatever heating duration. However, this slowing down is more pronounced when pressure increased from 100 to 400 bars when compared to higher pressures. The pressure effect between 100 and 400 bars is more pronounced for higher heating time. Thus, the cracked amount at 400 bars/48 h was of 52 mg/g of the initial charge compared to 68 mg/g cracked at 100 bars for the same time, while the corresponding values are of 190 and 270 mg/g for 336 h. Cracked amounts at 400 bars and corresponding values obtained at 800 bars and 1200 bars are almost equal and no significant effect could be

evidenced in this pressure range (400-1200 bars) since observed differences are within experimental error.

Table IV.3. Cracked amounts of the light aromatic fraction under various pyrolysis conditions

t (h)	Cracked amounts (mg/g of initial charge)			
	100 bars	400 bars	800 bars	1200 bars
48	68	52	48	46
96	125	94	87	83
336	270	190	188	179

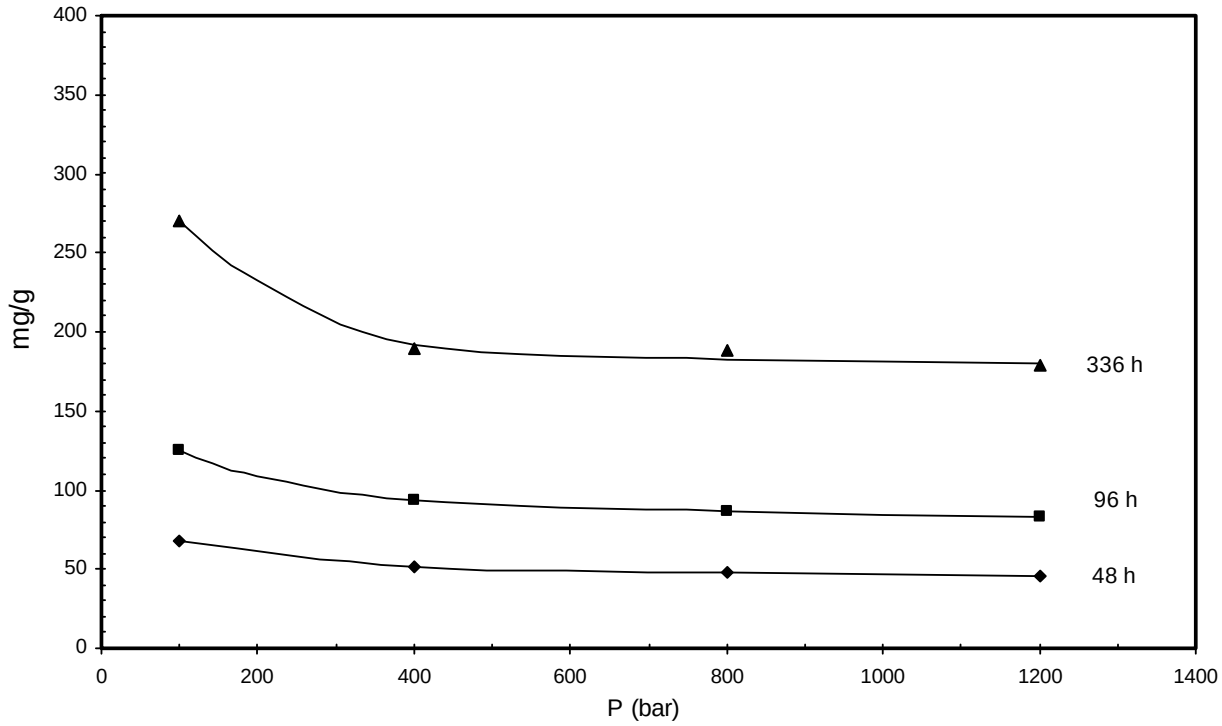


Figure IV.4. Cracked amounts versus pressure for various heating times

IV.3.1.2. Pressure effect on the different molecular classes of the charge

The abundance of each of these molecular classes (mg/g of initial charge), obtained for the whole set of conditions, was plotted versus the pressure for the three heating durations (Figure IV.5) and compared to the corresponding amounts obtained previously at 100 bars (Al Darouich et al., 2005-b). The amount of each class in the initial charge is also indicated on the Figure (dotted line).

Naphthenoaromatics: This class was found to be the least stable one at 100 bars (Al Darouich et al., 2005-b) and such a lower stability is still observed in the present pyrolysis experiments whatever the considered P/t condition. However, its cracking is substantially delayed with increasing pressure; for example, 136 mg/g of initial charge of naphthenoaromatics are recovered after 96 h at 400 bars instead of 116 mg/g of initial charge after the same time at 100 bars. Pressure influences naphthenoaromatics degradation with the same trend as the global conversion, i.e. important slowing down between 100 bars and 400 bars against lower effects at higher pressure.

Alkylaromatics: This class which is the most abundant in the charge (481 mg/g) was found to be less labile than naphthenoaromatics at 100 bars (Al Darouich et al., 2005-b) and this difference in stability is still observed since slowing down is almost the same for alkylaromatics and naphthenoaromatics. Similarly, pressure effect is here also observed chiefly between 100 and 400 bars. For example, 369 mg/g of initial charge of alkylaromatics are recovered after 336 h at 400 bars instead of 326 mg/g of initial charge after the same time at 100 bars. At 800 bars and 1200 bars, alkylaromatics amounts are almost equal to that obtained at 400 bars.

Methylaromatics: Theses compounds are less labile than alkylaromatics and naphthenoaromatics; they are also generated by cracking of these two classes. At 100 bar methylaromatics amount exceeds a little their initial value meaning that their production is higher than their consumption. At higher pressures this excess is always observed and it increased slightly with duration. As said above pressure retards the cracking of naphthenoaromatics and the alkylaromatics and thus the production of methylaromatics whereas the observed overall effect of pressure is increasing of the methylaromatic amount meaning that their cracking is thus significantly delayed.

Indenes: This unstable minor class is generated by the cracking of naphthenoaromatics. Pressure delays the cracking of naphthenoaromatics and thus the production of indenes should decrease. Effectively we observed lower amounts of indenes when pressure increased. However their quantification was not precise and we can not asses precisely how they were influenced by pressure.

Sulfur-containing aromatics: The cracking of this minor unstable class is low for heating times of 48 and 96 h. At 336 h their cracking can roughly be observed and it seems to be delayed when pressure increased from 100 to 400 bars (figure IV.5).

***BTXN*:** This stable molecular class of the charge is also generated by the cracking of other classes (naphthenoaromatics, alkylaromatics and methylaromatics). As pressure delays the cracking of theses unstable classes, the production of the BTXN should decrease. However a slight decrease is observed at 400 bars whereas at 800 bars and 1200 bars the amount of BTXN is equal to that measured at 100 bars, which let us believe that the generation of the BTXN by some reactions may be relatively enhanced at high pressures.

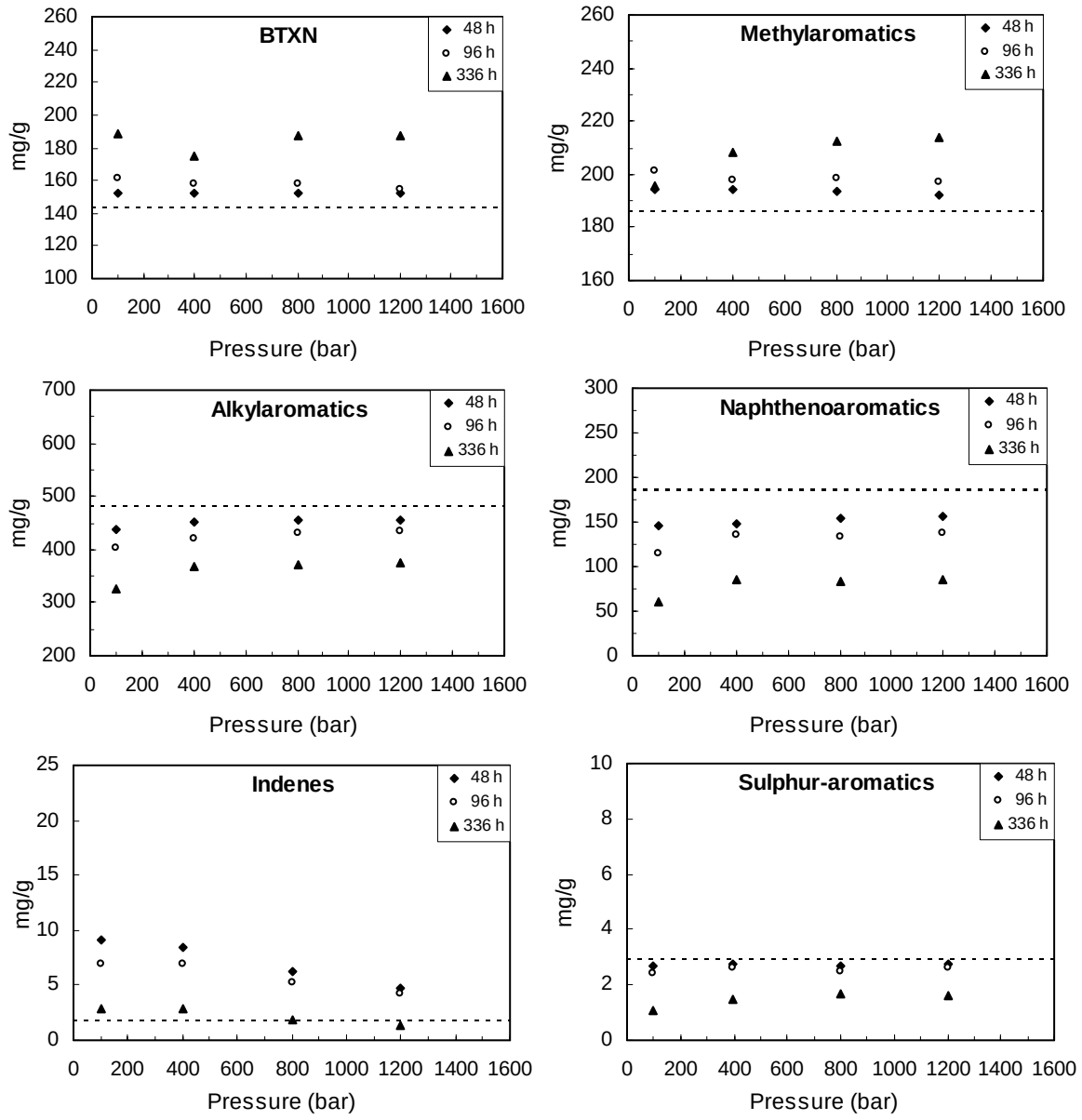


Figure IV.5. Evolution of charge-classes with pressure for various heating times
Dotted lines represent initial amounts

IV.3.1.3. Pressure effect on the new types of compounds formed upon pyrolysis

Gases: Figure 6 illustrate the evolution of the sum of gaseous effluents with increasing pressure. It appears that a significant decrease of gas yield was observed between 100 bars and 400 bars, and when we compare the pressure effect on the cracking of the charge (Figure IV.4) with gas evolution (Figure IV.6) we observe the same trend. That seems coherent, as pressure delays the cracking of unstable classes, thus gas yielded by theses reactions should decrease. For example, the gas yield at 336 h/400 bars was 43 mg/g of initial charge where the same heating time at 100 bars yielded 63 mg/g of initial charge. This decrease occurs in the same proportion as the decrease of charge cracked amount (270 mg/g at 336 h/100 bars and 190 mg/g at 336h/400 bars), which means that pressure did not reduced the gas yield at isoconversion.

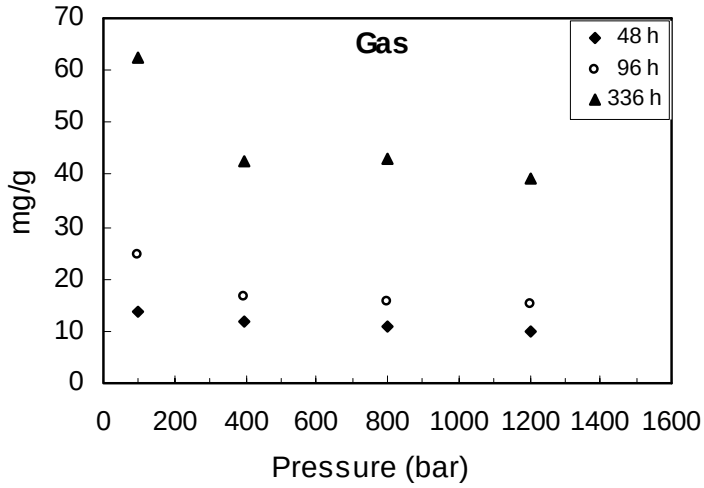


Figure IV.6. Evolution of gas yield with pressure for various heating durations

When pressure effect on individual gaseous products (i.e. methane, ethane, propane and butane) was examined, we observed almost the same behaviour. However the decrease in methane yield with pressure is slightly more pronounced than other gas. Nevertheless, the molecular composition of gas remains dominated by methane whatever the pressure as illustrated in figure IV.7. From the other hand, the yield of hydrogen and H_2S, which were produced in very low amounts at 100 bars becomes almost nil at all higher pressures of this study.

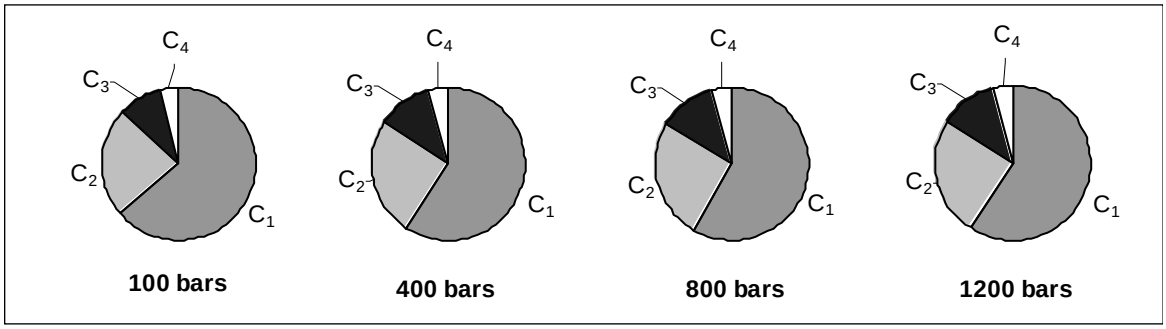


Figure IV.7. Evolution of molecular gas fractions with pressure (336 h experiments)

Heavy products: Heavy products were separated into three classes: C_{15}-C_{20} (biphenyls, triaromatics, tetraaromatics and some pentaaromatics), C_{20+} (polyaromatics of more than five rings), and residue (condensed insoluble polyaromatics). The quantities of theses heavy classes are plotted in figure IV.8. As shown in the kinetic scheme (Figure IV.2) the C_{15}-C_{20} compounds and the C_{20+} compounds are generated by the cracking of all reactant unstable classes, moreover their proper secondary cracking overlaps their generation. The C_{15}-C_{20} compounds lead to the C_{20+} with methane and residue where the C_{20+} compounds lead to methane and residue. Table IV.2 shows that the residue was generated only at 100 bars for duration of 96 h and 336 h, whereas no residue production was observed in all experiments at 800 and 1200 bars. The secondary cracking of heavy products should be thus significantly slowed down by increasing pressure. The plot of the C_{15}-C_{20} exhibits different behaviour according to pyrolysis duration, the highest relative decrease with pressure occurred at 48 h, a smaller decrease is observed at 96 h where on the contrary, no decrease was observed at 336 h, a slight increase could even be observed at 400 bars. The slowing down of the secondary cracking of the (C_{15}-C_{20}) should appear on the generation of their principal product i.e. the C_{20+}. The evolution of the later (figure IV.8-b) reflects many implications, the decrease of their production by other classes and the slowing down of their own cracking as they have similar structures as their parent molecules.

The sum of all C_{15+} soluble compounds (i.e. C_{15}-C_{20} and C_{20+}) is plotted in figure IV.8-c which exhibits the same trend whatever the pyrolysis duration. On the other hand residue values that was generated only at 100 bars were added to the C_{15+} and plotted in figure IV.8-d that shows that the overall effect of pressure on the lumped heavy products reflects the slowing down of the charge cracking (Figure IV.4).

The experimental results acquired in this work permitted to conclude that pressure has a significant effect between 100 bars and 400 bars, where it influenced the thermal cracking of the light aromatic fraction by: (i) slowing down the degradation of unstable classes of the charge (ii), enhancing the production of some pyrobitumen precursors, (iii) slowing down the secondary cracking of heavy products, (iv) increasing slightly the BTXN production (v) delaying the onset of coke production. It is important to highlight that these effects are substantially attenuated between 400 bars and 1200 bars.

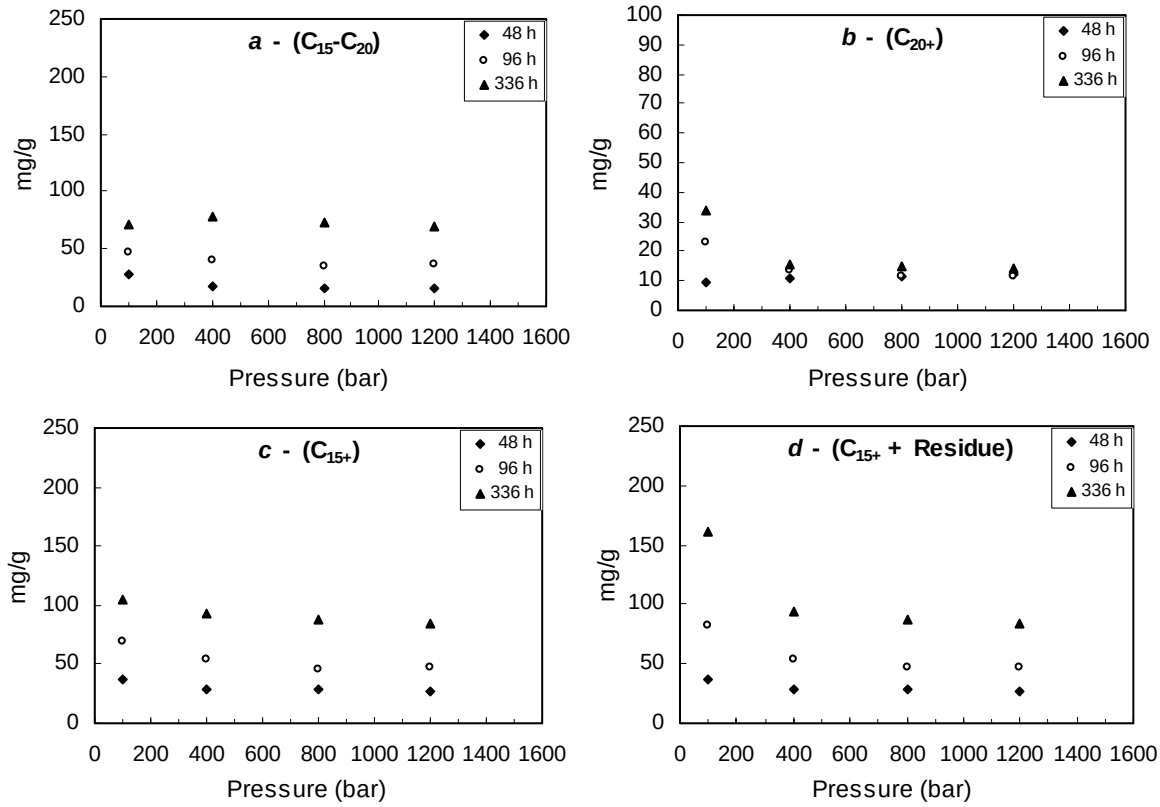


Figure IV.8. Evolution of heavy product yields with pressure for various heating durations

IV.3.2. Pressure effect integration in the kinetic model

The experimental results exposed above evidenced the role of pressure in delaying the thermal cracking of light aromatic compounds. However, the extent of this effect remains as expected small when compared to temperature. It is interesting to calculate the temperature decrease capable to reproduce the same inhibition effect. We therefore searched the temperature giving at 100 bars the same results obtained at 400 bars/375 °C concerning the major unstable classes (i.e. naphthenoaromatics and alkylaromatics). Simulations were carried out using the

model established at 100 bars and the delaying effect was obtained at 366-370 °C (Figure IV.9) meaning that the pressure increasing from 100 bars to 400 bars should produce almost the same slowing down that a temperature decrease of 5-9 °C.

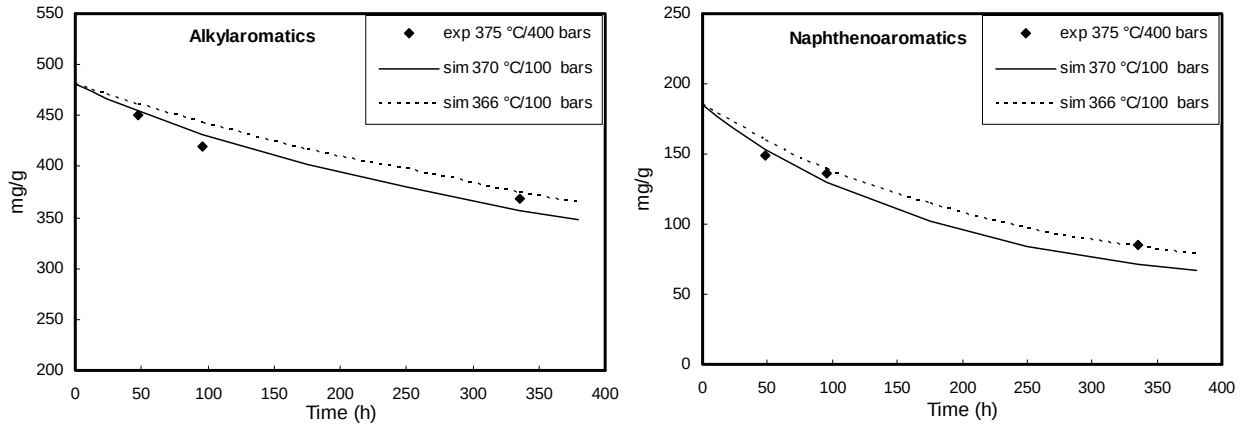


Figure IV.9. Comparison between experimental data at (375 °C/400 bars) and simulated data at (370 °C/100 bars) and (366 °C/100 bars)

In order to obtain a more confident extrapolation of the kinetic model to geological conditions it is necessary to incorporate this effect. For this purpose we attempted to evaluate average activation volumes. The approach was to use the kinetic model established at 100 bars to simulate the cracking of unstable classes by varying the apparent activation E_p energies until finding values accounting for experimental results at high pressure. Activation volumes are then calculated according to equation (V) derived from equation (III).

$$E_p = E_0 + \Delta V^{\neq} (p-p_0) / 41846 \qquad (V)$$

Where E_p is the apparent activation energy at pressure P (E_p in kcal/mol and P in bars), E_0 is the activation energy at p_0 = 100 bars, and $\Delta V^{\neq}$ is the activation volume in cm^3/mol.

Apparent activation energies differences (E_{400} - E_{100}) were in the range of 0.6 to 2.5 kcal/mol corresponding to activation volumes of 84-349 cm^3/mol (Table IV.4).

It is important to note that this average activation volumes evaluation yields global parameters accounting not only for the reaction expansion as explained in the stationary state theory but also for the reaction dependence on the physical proprieties of the reaction medium like density and viscosity as stated previously.

Table IV.4. Activation energy differences and corresponding activation volumes between 100 bars and 400 bars

Class	$E_{400} - E_{100}$ (kcal/mol)	$\Delta V^{\neq}_{100\text{-}400}$ (cm^3/mol)
Naphthenoaromatics	0.7	98
Alkylaromatics	0.6	84
Methylaromatics	1	140
C_{15}-C_{20}	2.5	349
C_{20+}	2.5	349

IV.3.3. Implications for deep prospects

The aim of this study was to improve our kinetic model based on pyrolysis experiments in order to simulate the stability of light aromatic fraction in the geological conditions. We selected therefore the Elgin Field in the North Sea as it is a high pressure-high temperature reservoir actually in exploitation with a known thermal history. This reservoir is located under 5400-6500 m of sediments and 100 m water. Figure IV.7 illustrates the reconstructed thermal history of this reservoir. Actual pressure and temperature in this zone are 1100 bars and 194 °C (Vandenbroucke et al. 1999).

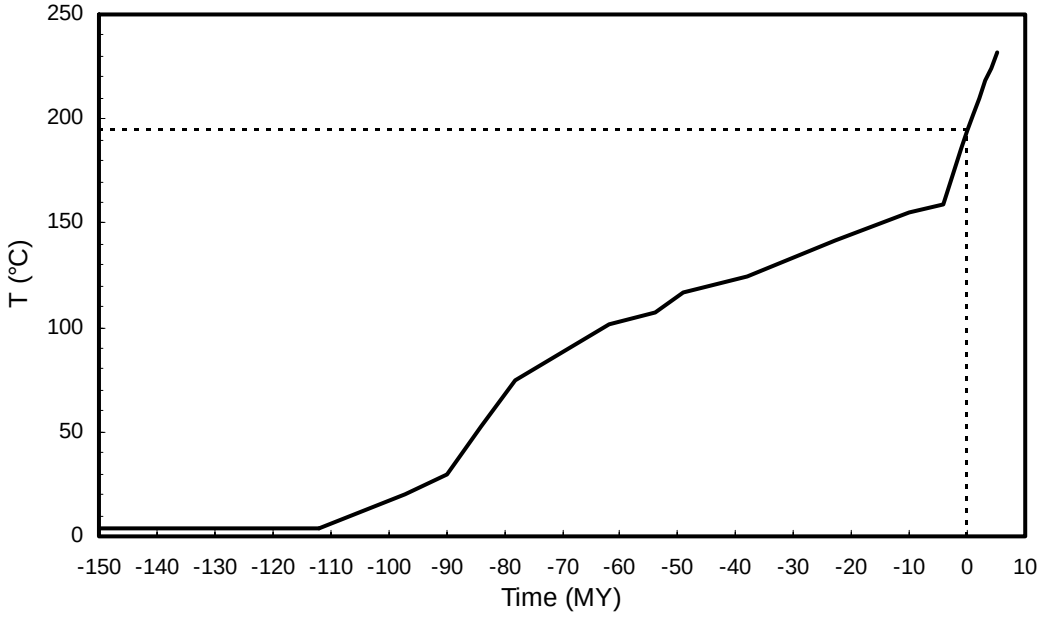


Figure IV.10. Reconstructed thermal history of Elgin field (after Vandenbroucke et al. 1999)

Dotted lines represent actual time and temperature

We used our kinetic model to simulate the thermal cracking of the light aromatic fraction corresponding to the temperature evolution in Elgin Field (Figure IV.10). The model-kinetic parameters derived at 100 bars were first employed, and then pressure contribution was taken into account by adding the activation energy differences corresponding to activation volumes estimated above (Table IV.5)

As illustrated in figure IV.11-a, the thermal cracking of the light aromatic fraction started just since 10 MY (zero on time axis refers to actual time) when temperature reached 150 °C. This degradation became significant in the last million years as temperature increased rapidly.

The pressure in Elgin Field increased with temperature and its evolution is similar to the thermal history illustrated in figure IV.10. However during the last ten million years where cracking occurred, pressure increased within the 800-1100 bars range. Our experimental study demonstrated that 400 bar delaying effect is almost equal to that of 800 or 1200 bars, which justify the use of constant activation volumes evaluated experimentally at 400 bars in the 800-1100 bars range of Elgin case.

Actual temperature in Elgin reservoir reaches 194 °C, figure IV.11-b shows that pressure should shift the conversion of the light aromatic fraction at this temperature by almost 8 °C. This result is very close to that estimated by Freund et al. (1993) for kerogen cracking; authors concluded that the effect of a pressure of 1380 bars on the kinetics of oil generation is equivalent to 7 °C delay.

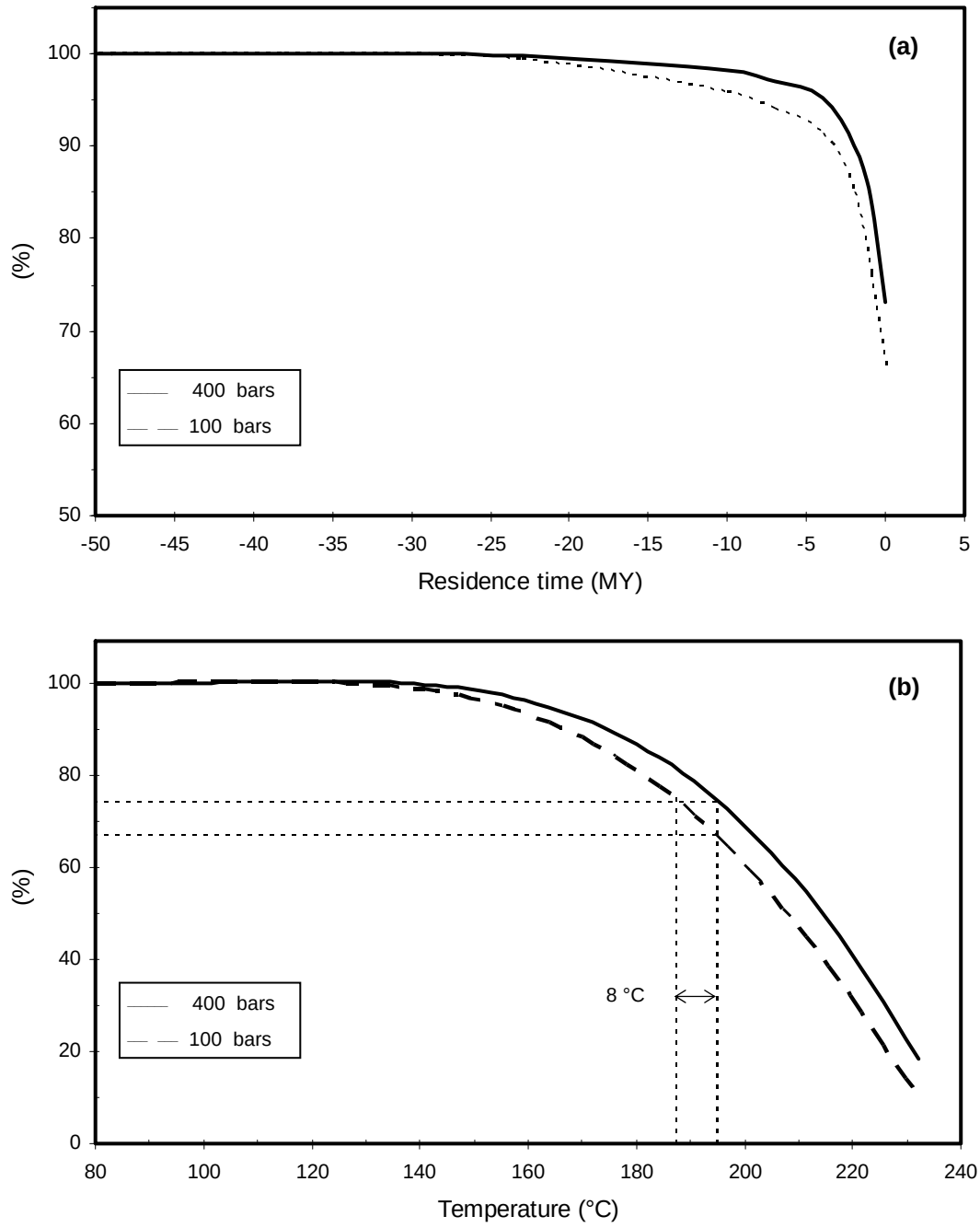


Figure IV.11. Predicted cracking of the light aromatic fraction in the conditions of Elgin field. (a) : light aromatic amount versus geological residence time, (b) : light aromatic amount versus geological temperature

IV.4. Conclusions

We have performed anhydrous closed system pyrolysis of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil at 375 °C under high pressures of 400, 800, and 1200 bars and compared these experiments to those carried out previously at 100 bars. Our experiments confirmed the hindering effect of high pressure on the cracking reactions. This effect was principally significant between 100 bars and 400 bars and it continues to increase slightly at 800 bars and 1200 bars.

Pressure slowed down the degradation of unstable classes of the charge; methylaromatics were the most influenced by pressure followed by naphthenoaromatics and alkylaromatics. Pressure delayed significantly secondary cracking of heavy products and delayed the production of coke. From the other hand, pressure modified somewhat the relative distribution of pyrolysis products. Hence the generation of BTXN stable compounds increased whereas gaseous quantities seem to follow the general retardation trend with almost the same molecular composition excepted for hydrogen and H_2S that were produced at very low amounts at 100 bars and became almost nil at higher pressures.

Pressure enhanced the production of some pyrobitumen precursors (triaromatics and tetraaromatics) while heavier polyaromatics formation decreased.

The delaying effect of pressure on the kinetic model constructed at 100 bars was taken into account by evaluating average activation volumes for unstable classes. The application of kinetic model to the case of a high pressure-high temperature reservoir (Elgin Field) showed that the pressure shift the natural thermal cracking of light aromatic fraction to higher temperatures making them more stable. The extent of delaying effect was evaluated at 8 °C. We can conclude that pressure has effectively a relative important role in increasing the thermal stability of aromatic compounds in reservoirs shifting their cracking to higher temperatures as predicted by many authors for kerogen and saturated hydrocarbons

REFERENCES

Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., Budzinski, H., 2005-a. Separation and characterisation of the C_{15-} aromatic fraction of Safaniya crude oil. Oil and Gas Science and Technology 60. In press.

Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., 2005-b. Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil - Experimental study and compositional modelling of molecular classes. Submitted.

Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., Vandenbroucke, M., 1992. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Organic Geochemistry 19, 173-189.

Behar, F., Vandenbroucke, M., 1996. Experimental determination of rate constants of the n-C_{25} thermal cracking at 120, 140, and 800 bar: Implication for high-pressure/high-temperature prospects. Energy and fuels 10, 932-940.

Braun, R. L., Burnham, A. K., 1990. Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion. Energy and fuels 4,132-146.

Braun, R. L., Burnham, A. K., 1992. PMOOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion. Organic Geochemistry 19, 161-172.

Dominé, F., 1987. Influence de la Pression et de la Température sur la Cinétique de Pyrolyse d'Hydrocarbures Purs, Etude Expérimentale et Simulation Numérique, Implications Géochimiques. Thèse de doctorat d'état, Université de Paris XI.

Dominé, F.,1989. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -1.Experimental study, Energy and fuels 3, 89-96.

Dominé, F., Marquaire P.M., Muller, C., Côme, G.M., 1990. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -2.Computer modelling. Energy and fuels 4, 2-10.

Dominé, F., 1991. High pressure pyrolysis of *n*-hexane, 2,4-dimthylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter? Organic Geochemistry 17, 619-634.

Dominé, F., Enguehard, F., 1992. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -3.Application to geochemical modelling. Organic Geochemistry, 18, 41-49.

Eglinton, G., 1972. Laboratory simulation of organic geochemical processes. In von Gaertner H.R. and Wehner, H. (Ed), Advances in Organic Geochemistry 1971. Pergamon, Oxford, pp. 29-48.

Evans M.G., Polanyi, M., 1935. Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution. Transactions of the Faraday Society 31, 875-894.

Eyring, H., 1935. The Activated Complex in Chemical Reactions. Journal Chemical Physics. 3, 107-115.

Fabuss, B.M., Smith, J.O., Satterfield, C.N., 1964. Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons. In: Mc Ketta J. (Ed), Advances in Petroleum Chemistry and Refining 3. Wiley and Sons, New York, pp. 156-201.

Freund, H., Clouse, J.A., Otten, G.A., 1993. Effect of pressure on the kinetics of kerogen pyrolysis. Energy and Fuels, 7, 1088-1094

Hamann, S. D., 1958. The chemical effect of pressure. Part 4 - The role of viscosity in bimolecular reaction at high pressure. Transactions of the Faraday Society 54, 507-511.

Hill R. J., Tang Y., Kaplan I.R., Jenden P. D., 1996. The influence of pressure on the thermal cracking of oil. Energy and fuels 10, 873-882.

Hill, R.J., Tang, Y., Kaplan I.R., 2003. Insight into oil cracking based on laboratory experiments. Organic Geochemistry 34, 1651-1672.

Hunt, J.M., 1996. Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd Edition. Freeman, New York.

Jackson, K. J., Burnham, A. K., Braun, R. L., Knauss, K. G., 1995. Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking. Organic Geochemistry 23, 941-953.

Kressmann, S., 1991. Craquage thermique de mélanges d'hydrocarbures à haute pression : Etude cinétique expérimentale et modélisation numérique, implication pour la géochimie pétrolière. Thèse, Université Paris VI.

Kuo, L.C., Michael, G.E., 1994. A multicomponent oil-cracking model for modelling preservation and composition of reservoired oil. Organic Geochemistry 21, 911-925.

Laidler, K.J., 1965. Chemical kinetics, 2nd Edition. McGraw-Hill, New York.

Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., Torkelson, B.E., 1994. Effect of pressure on organic maturation during confined pyrolysis of Woodford kerogen. Energy and fuels 8, 741-754.

Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., 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 and fuels 9, 204-215.

Monthioux, M., Landais, P., Durand, B., 1986. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam Delta Coals. Organic Geochemistry 10, 299-311.

Price, L.C., Wenger L.M., 1992. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. Organic Geochemistry 19, 141-159.

Price, L.C., 1993. Thermal stability of hydrocarbons in nature: Limits, evidence, characteristics, and possible controls. Geochimica Cosmochimica Acta 57, 3261-3280.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood T.K., 1977. The Properties of Gases and Liquids, 3rd Edition. McGraw-Hill, New York.

Tissot, B., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edition, Springer Verlag Berlin.

Troe, J., 1986. Elementary reactions in compressed gases and liquids: from collisional energy transfer to diffusion control. Journal of Physical Chemistry 90, 357-365.

Van Eldik, R., Asano, T., Le Noble, W.J., 1989. Activation and reaction volumes in solution, Chemical Reviews 89, 549-688.

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

Yu, J., Eser S., 1997-a. Thermal decomposition of C_{10}-C_{14} normal alkanes in near-critical and supercritical regions. Products distribution and reaction mechanisms. Industrial and Engineering Chemical Research 36, 574-584.

Yu, J., Eser S., 1997-b. Kinetics of supercritical-phase thermal decomposition of C_{10}-C_{14} normal alkanes and their mixtures. Industrial and Engineering Chemical Research 36, 585-591.

Conclusions générales

Conclusions générales

L'objectif de cette thèse était d'étudier l'effet de la température et de la pression sur la stabilité thermique de la fraction aromatique légère du pétrole afin d'améliorer la prédiction des modèles géochimiques visant à simuler le craquage thermique naturel dans les bassins sédimentaires.

La démarche suivie dans ce mémoire est basée sur la possibilité de simuler les processus naturels qui ont lieu dans la roche-réservoir à basses températures et pendant des temps géologiques par des pyrolyses au laboratoire à plus haute température et pendant des courtes durées. Nous avons ainsi réalisé au laboratoire une étude pyrolytique étendue dans le but d'obtenir une grande base expérimentale qui nous a permis d'élaborer un modèle cinétique valable dans une large gamme de sévérité thermique.

Les impératifs qui se sont imposés pour les travaux expérimentaux de cette thèse étaient, d'une part, de travailler sur une fraction aromatique pure provenant d'une huile réelle, et, d'autre part, de pouvoir réaliser sa caractérisation moléculaire complète, car notre approche était de regrouper les composés aromatiques dans des classes moléculaires et de suivre leur évolution au cours des pyrolyses.

L'échantillon choisie était Safaniya (Arabie Saoudite), une huile brute conventionnelle non-biodégradée de type II. Les techniques analytiques actuelles ne permettent pas d'obtenir une analyse moléculaire complète pour des fractions d'huiles au-delà de C_{14} à cause du nombre très élevé d'isomères qui ne cesse d'augmenter avec la masse moléculaire. Nous avons donc procédé à une distillation fractionnée afin d'isoler la coupe C_{15-} (250- °C). Or cette coupe contient des hydrocarbures saturés et aromatiques, deux familles qu'il a fallu séparer sans trace de l'une dans l'autre. Afin d'obtenir une pareille séparation nous avons mis au point une méthode préparative de chromatographie en phase liquide sur silice activée permettant d'effectuer une nette séparation de ces deux familles. Cette technique optimisée a été employée pour préparer une fraction aromatique en quantités suffisantes pour l'ensemble de l'étude pyrolytique.

La composition de la fraction aromatique a été étudiée par GC/MS et l'analyse quantitative a été effectuée par GC-FID. La mise en œuvre d'un fractionnement au préalable par HPLC préparative a facilité l'analyse moléculaire. L'emploi d'une colonne de silice greffée amine a permis de fractionner les composés aromatiques en fonction du nombre de noyaux aromatiques. Une bonne séparation a pu ainsi être achevée entre d'une part les hydrocarbures monoaromatiques et d'autre part les hydrocarbures diaromatiques avec une sous fraction intermédiaire mineure contenant les indènes et enfin des traces de biphényles dans une quatrième sous fraction.

Après l'analyse moléculaire détaillée de toutes les sous-fractions, nous avons procédé à un lumping qui a servi à regrouper dans des classes moléculaires bien définies les molécules ayant des stabilités thermiques comparables. La première classe appelée BTXN comporte les composés les plus stables : benzène, toluène, xylènes et naphtalène, elle constitue 143 mg/g de la charge. La deuxième classe contient les méthylaromatiques qui représentent 186 mg/g de la charge, dans cette classe sont regroupés les triméthylbenzènes, les tétraméthylbenzènes le pentaméthylbenzène, l'hexaméthylbenzène, les méthylnaphtalènes et les diméthylnaphtalènes. La troisième classe contient les alkylaromatiques qui représentent 481 mg/g de la charge, elle est composés des benzènes substitués par une ou plusieurs chaînes latérales courtes (< C_6) linéaires ou ramifiées et des éthylnaphtalènes. La quatrième classe regroupe les naphténoaromatiques, ce sont des structures formées d'un noyau benzénique et d'un cycle saturé (l'indane, les C_1-C_4 indanes, les C_1-C_3 tétralines); l'abondance relative de cette classe est de 185 mg/g. Aux quatre classes précédentes s'ajoutent deux classes mineures, la première contient l'indène et les C_1-C_2 indènes qui ne présentent que 2 mg/g de la charge. La deuxième et dernière classe regroupe quelques composés aromatiques soufrés (méthyl- et éthylbenzothiophènes), leur abondance relative dans les aromatiques C_{15-} est très faible (< 3 mg/g).

Nous avons choisi d'effectuer les pyrolyses de la fraction aromatique en milieu fermé car ce système permet de simuler au mieux les processus naturels. Le réacteur est un tube en soudé par ultrasons sous azote à l'intérieur d'une boite à gants. L'or a été choisi pour sa neutralité et sa ductilité. En effet l'or permet de transmettre à l'intérieur du tube la pression extérieure appliquée par l'air ou l'eau. Nous avons pris beaucoup de précautions pendant toutes les étapes expérimentales de cette thèse pour éviter la perte de constituants volatils de la fraction légère étudiée.

La première étude pyrolytique effectuée sous une pression de 100 bars, comporte 34 expériences de pyrolyse isotherme, à huit températures différentes dans la gamme 325-500 °C

pour des temps de chauffe de deux heures à trois semaines. Ces expériences ont permis de couvrir une gamme très large de conversion de la charge allant de 0 à 93 %. Deux tubes ont été chauffés simultanément pour chaque condition (T/t), l'un pour l'analyse des effluents gazeux et l'autre pour l'analyse des effluents liquides et solides. Un protocole analytique a été développé afin d'extraire, de fractionner et d'analyser l'ensemble des produits de pyrolyse. Nous avons trouvé au cours de cette étude que le craquage thermique des composés aromatiques légers génère soit des composés déjà présents dans la charge, soit de nouveaux composés. Les seuls composés saturés produits lors des pyrolyses sont les gaz, en l'occurrence, le méthane, l'éthane, le propane, l'*iso*-butane et le *n*-butane. Nous avons également pu quantifier des faibles quantités de gaz non-hydrocarbures (NHCG), il s'agit de l'hydrogène et de l'H_2S; ce dernier provient du craquage des composés aromatiques soufrés. Cette étude a montré que la fraction aromatique légère est une source très importante de gaz dont la quantité peut atteindre plus de 220 mg/g de charge. Parmi ces gaz, le méthane est de loin le gaz majoritaire, sa proportion dans les gaz atteint un maximum de 82 %. Cette composition moléculaire est par ailleurs très proche de la composition des gaz naturel alors que les hydrocarbures saturés sont connus pour produire beaucoup mois de méthane. On note que parmi ces produits de pyrolyse il n'y pas d'oléfines; ces dernières sont en effet très réactives en milieu fermé ce qui est cohérent avec leur absence dans les échantillons naturels. Les produits lourds formés lors des pyrolyses sont tous aromatiques, ils sont répartis dans cette étude en plusieurs classes selon leur solubilité. Les produits soluble dans le pentane (C_{15}-C_{20}) sont en général des triaromatiques, des tétraaromatiques avec quelques biphényles et quelques pentaaromatiques, les produits insoluble dans le pentane mais soluble dans le DCM (C_{20+}) sont des polyaromatiques de plus de 5 noyaux aromatiques. Les produits qui ne sont solubles ni dans le pentane ni dans le DCM (résidu) sont des polyaromatiques lourds et condensés. Le craquage de la fraction aromatique légère a ainsi généré tous les aromatiques supérieurs.

Après avoir acquis une large base de données expérimentales nous avons effectué l'analyse cinétique du craquage. Au vu de l'évolution temporelle des produits de pyrolyses nous avons remarqué que certains restaient stables alors que d'autres subissaient un craquage secondaire à des degrés de sévérité plus ou moins élevés. Nous les ont donc répartis en 8 classes, 4 étant stables (NHCG, méthane, éthane, et résidu) et 4 instables (propane, butane, C_{15}-C_{20}, et C_{20+}). L'évolution de ces 8 classes avec les six classes initiales que contient la charge a été interprétée par l'écriture d'un schéma cinétique qui prend en compte non seulement le craquage de la charge mais également le craquage secondaire des produits

instables. Ce schéma est composé de 13 réactions stœchiométriques dont les paramètres cinétiques (facteurs de fréquence et énergies d'activation), les potentiels et les coefficients stœchiométriques ont été estimés en se basant, d'une part, sur les bilans de masse et, d'autre part, sur les données publiées dans la littérature sur le craquage de composés modèles. Les paramètres ainsi estimés ont été ensuite calibrés numériquement au moyen du logiciel Geokin Compo à l'aide des résultas expérimentaux des 32 expériences qui couvrent une conversion de 0 à 63 %. La conservation de masses et la conservation de l'hydrogène ont été utilisées pour contraindre l'optimisation.

Nous avons ensuite utilisé le modèle optimisé afin de simuler le craquage et ce pour toutes les conditions expérimentales. Une comparaison entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales a montré que le modèle reproduit avec succès les résultats expérimentaux et ceci quelle que soit la température de pyrolyse dans la gamme explorée (350-475 °C). La validité du modèle dans cette gamme large de 125 °C nous a permis de l'extrapoler aux conditions géologiques qui nous intéressent, c.à.d. une température de 150-210 °C et des temps de séjours de 1 à 350 million d'années. Nous avons ainsi étudié, pour des températures espacées de 10 °C, l'avancement du craquage et l'évolution de toutes les classes avec le temps. Notre modèle prédit que le craquage de la fraction aromatique légère ne devient significatif qu'à des températures supérieures à 170 °C. Un examen détaillé des différentes classes moléculaires au sein de la charge nous a confirmé leurs différents comportements observés au laboratoire. L'ordre de stabilité est en général respecté sauf pour les méthylaromatiques qui deviennent à hautes températures (T > 170 °C) mois stables que les alkylaromatiques. Le modèle prédit la production continue des gaz qui seront de plus en plus dominés par le méthane. Une très importante production de résidu solide est prédite par le modèle, sa quantité peut atteindre 40 % de la charge.

L'étude pyrolytique détaillée à 100 bars et la modélisation qui l'a suivie nous ont permis d'acquérir la compréhension indispensable pour aborder le second volet de cette thèse qui traite du sujet controversé du rôle de la pression dans la stabilité du pétrole. De nouvelles techniques de forage et de production permettent d'explorer et d'exploiter des gisements de plus en plus profonds où la température et la pression sont élevées, d'où la nécessité de pouvoir évaluer l'effet de la pression sur les réactions de craquage thermique. Dans ce but nous avons réalisé des pyrolyses de la fraction aromatique sous de hautes pressions : 400, 800 et 1200 bars pour une température de 375 °C et des durées de 2 à 21 jours. Ces expériences nous ont permis de mettre en évidence un effet inhibiteur de la pression sur les réactions de

craquage, ce qui se traduit par une stabilité thermique plus élevée que prévue dans les réservoirs profonds. Nous avons également trouvé une certaine sélectivité dans l'action de la pression sur les différentes classes de la charge. La pression n'a pas modifié l'ordre de stabilités des classes certes, néanmoins le craquage de certaines classes s'avère plus ralenti que d'autres. Ainsi l'ampleur du ralentissement du craquage des méthylaromatiques et plus importante que celui des naphténoaromatiques et des alkylaromatiques.

Le deuxième aspect de l'effet de la pression concerne la distribution des produits de pyrolyse. Nos expériences ont montré que la pression n'a pas diminué la quantité des gaz, même la composition moléculaire des gaz parait inchangée. Quant aux produits lourds, la pression a favorisé la production des composés dans la gamme C_{14}-C_{20} (triaromatiques et tetraaromatiques). Le craquage secondaire de ces derniers, est considérablement ralenti, ce qui diminue la quantité de leurs principaux produits: les C_{20+} et retarde par conséquent l'apparition du coke.

Afin de prendre en compte l'effet inhibiteur de la pression dans le modèle cinétique, nous avons évalué des volumes d'activation apparents pour chacune des classes instables. Les valeurs trouvées sont dans la gamme 84-349 cm^3/mol ce qui est équivalent à une augmentation de l'énergie apparente d'activation de 0,6 à 2,5 kcal/mol.

Nous avons employé le modèle cinétique construit dans cette thèse pour simuler dans les condition de l'histoire thermique du Bassin d'Elgin (Mer du Nord) le craquage thermique de la fraction aromatique légère afin d'y évaluer l'effet de la pression. Nous avons ainsi trouvé que l'augmentation de la pression de 100 bars à 400 bars aurait décalé le craquage de 8 °C. Par ailleurs, ce décalage devrait être plus important pour le craquage des fractions aromatiques plus lourdes et par conséquent pour le craquage global de l'huile.

Pour résumer, les principaux points acquis dans cette thèse sont présentés ci-dessous :

- Mise au point d'une méthode de séparation préparative des fractions saturée et aromatique légères (C_{15-}).
- Caractérisation moléculaire détaillée de la fraction aromatique légère destinée à l'étude pyrolytique.
- Mise au point d'un protocole expérimental permettant d'effectuer avec fiabilité et sans perte des pyrolyses d'une charge semi-volatile et de récupérer et d'analyser ses effluents de pyrolyse.

- Réalisation d'un grand nombre de pyrolyses de la fraction aromatique légère en milieu fermé sous une pression de 100 bars et dans une large gamme de température, permettant de balayer une large gamme de conversion, suivies d'analyses complètes des effluents de pyrolyse et établissement de bilans de masse.
- Mise en évidence de la différence entre les réactivités thermiques des classes que contient la charge (naphténoaromatiques > alkylaromatiques > méthylaromatiques).
- Mise en évidence du craquage secondaire des produits instables de pyrolyse (C_3, C_4, C_{14}-C_{20} et C_{20+}).
- Etablissement du schéma de filiation entre les différentes classes stables et instables dans la charge et les produits.
- Ecriture des réactions stœchiométriques décrivant le craquage des classes instables dans la charge ainsi que le craquage secondaire des produits instables et élaboration du schéma cinétique compositionnel.
- Calibration des paramètres du modèle par optimalisation numérique et obtention d'un modèle fidèle à l'ensemble des données expérimentales.
- Extrapolation du modèle à basse température et prédiction de l'évolution de la fraction aromatique légère dans les conditions géologiques.
- Prédiction de la contribution de la fraction aromatique légère dans la production du gaz sec et humide.
- Mise en évidence du rôle de la pression dans l'augmentation de la stabilité thermique de la fraction aromatique en ralentissant son craquage.
- Etude de l'effet de la pression sur les classes moléculaires et évaluation des volumes d'activation apparents moyens pour les classes instables.
- Mise en évidence des modifications que la pression apporte à la distribution des produits de craquage.
- Estimation par extrapolation à basse température de l'ampleur de l'effet inhibiteur de la pression dans les conditions géologiques et application au cas du Bassin d'Elgin.

Perspectives

Cette thèse a montré la pertinence de l'approche semi-empirique de l'étude cinétique par classes moléculaires comme compromis entre les modèles empiriques très globaux et les

modèles radicalaires qui ne peuvent encore être utilisés pour des échantillons naturels aussi complexes qu'une huile brute. Il conviendra donc de suivre la même démarche pour l'étude d'autres fractions.

L'étude sur l'effet de la pression a montré que ce paramètre ne doit pas être négligé dans le contexte des réservoirs profonds. Il serait donc intéressant de réaliser des pyrolyses d'aromatiques lourds pour confirmer la tendance qui ressort de notre travail concernant le ralentissement important du craquage secondaire des C_{14}-C_{20}. Cependant, pour mieux appréhende l'effet de la pression à basse température nous pensons qu'il sera nécessaire d'acquérir une meilleure compréhension de l'évolution de la viscosité des fluides pétroliers dans le réservoir.

Pour conclure, il apparaît qu'il sera intéressant, dans l'avenir, d'intégrer les résultats acquis à l'issue de cette thèse avec les résultats des travaux qui traitent d'autres composants de l'huile, achevés ou actuellement en cours, afin de fournir un modèle cinétique complet.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Ahmed, M., George, S.C., 2004. Changes in molecular composition of crude oils during their preparation for GC and GC-MS analyses. Organic Geochemistry 35, 137-155.

Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., Budzinski, H., 2005-a. Separation and characterisation of the C_{15-} aromatic fraction of Safaniya crude oil. Oil and Gas Science and Technology 59. In press.

Al Darouich, T., Behar, F., Largeau, C., 2005-b. Thermal cracking of the light aromatic fraction of Safaniya crude oil - Experimental study and compositional modelling of molecular classes. Submitted.

Allara, D.L., Edelson, D., 1975. A computational modelling study of the low-temperature pyrolysis of propane, n-butane, and n-pentane pyrolyses. International Journal of Chemical Kinetics 5, 479-507.

Aribike, D.S., Susu, A.A., 1988. Thermal cracking of n-butane and light hydrocarbon mixture. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 14, 37-48.

Aske, N., Hallevik, H., Sjöblom, J., 2001. Determination of saturated, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared pectroscopy. Energy and Fuels 15, 1304-1312.

Beens, J., Blomberg, J., Schoenmakers, P.J., 2000. Proper tuning of two-dimensional gas chromatography (GC × GC) to optimize the separation of complex oil fractions. Journal of High Resolution Chromatography 23, 182-188.

Behar, F., Ungerer, P., Audibert, A., Villalba, M., 1988. Experimental study and kinetic modelling of crude oil pyrolysis in relation to thermal recovery processes. 4th International Conference on Heavy Crude Oil and Tar Sands. 747-759. Edmonton, Canada.

Behar, F., Leblond, C., Saint-Paul, C., 1989. Analyse quantitative des effluents de pyrolyse en milieu ouvert et fermé. Revue de l'Institut français du pétrole 44, 387-411.

Behar, F., Ungerer, P., Kressmann, S., Rudkiewicz, J. L., 1991. Thermal evolution of crude oils in sedimentary basins: experimental simulation in a confined system and kinetic modelling. Revue de l'Institut français du pétrole 46, 151-181.

Behar, F., Kressmann, S., Rudkiewicz, J.L., Vandenbroucke, M., 1992. Experimental simulation in a confined system and kinetic modelling of kerogen and oil cracking. Organic Geochemistry 19, 173-189.

Behar, F., Vandenbroucke, M., 1996. Experimental determination of rate constants of the n-C_{25} thermal cracking at 120, 140, and 800 bar: Implication for high-pressure/high-temperature prospects. Energy and fuels 10, 932-940.

Behar, F., Tang, Y., Liu, J., 1997-a. Comparison of constants for some molecular tracers

generated during artificial maturation of kerogens: influence of kerogen type. Organic Geochemistry 26, 281-287.

Behar, F., Vandenbroucke, M., Tang, Y., Marquis, F., Espitalie, J., 1997-b. Thermal cracking of kerogen in open and closed systems: determination of kinetic parameters and stoichiometric coefficients for oil and gas generation. Organic Geochemistry 26, 321-339.

Behar, F., Budzinski, H., Vandenbroucke, M., Tang, Y., 1999. Methane generation from oil cracking: kinetics of 9-methylphenanthrene cracking and comparison with other pure compounds and oil fractions. Energy and fuels 13, 471-481.

Behar, F., Lorant, F., Budzinski, H., and Desavis, E., 2002. Thermal stability of alkylaromatics in natural systems: Kinetics of thermal decomposition of dodecylbenzene. Energy and fuels 16, 831-841.

Berkaloff, C., Casadevall, E., Largeau, C., Metzger, P., Peracca, S., Virlet, J., 1983. The resistant biopolymer of the walls of the hydrocarbon-rich alga Botryococcus braunii. Photochemistry 22, 389-397.

Blouri, B., Hamdan, F., Herault, D., 1985. Mild cracking of high-molecular weight hydrocarbons. Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development 24, 30-37.

Bounaceur, R., Scacchi, G., Marquaire, P.M., Dominé, F., 2000. Mechanistic modelling of the thermal cracking of tetralin. Industrial Engineering and Chemical Research 39, 4152-4165.

Bounaceur, R., 2001. Modélisation cinétique de l'évolution thermique des pétroles dans les gisements. Thèse Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy.

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

Boussafir, M., Gelin, F., Lallier-Verges, E., Derenne, S., Bertrand, P., Largeau, C. (1995). Electron microscopy and pyrolysis of kerogens from the Kimmeridge Clay Formation, (U.K):.Source organisms, preservation processes and origin of microcycles. Geochimca et Cosmochimica Acta 59, 3731-3747.

Braun, R.L., Burnham, A.K., 1990. Mathematical model of oil generation, degradation, and expulsion. Energy and fuels 4,132-146.

Braun, R.L., Burnham, A.K., 1992. PMOOD: a flexible model of oil and gas generation, cracking, and expulsion. Organic Geochemistry 19, 161-172.

Brooks, C.T., Peacock, S.J., Reuben, B.G., 1982. Pyrolysis of ethylbenzene. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions I., 78, 3187-3202.

Budzinski, H., 1993. Les composés aromatiques alkylés dans les échantillons pétroliers: aspects physico-chimiques et thermodynamiques. Thèse, Université Bordeaux I.

Burklé, V., 2001. Etude expérimentale et modélisation du craquage secondaire des pétroles dans les gisements. Thèse, G2R-CREGU, Université Henri Poincaré, Nancy 1.

Burnham, A.K., Braun, R.L., 1990. Development of a detailed model of petroleum formation, destruction and expulsion from lacustrine and marine source rocks. Organic Geochemistry 16, 27-39.

Burnham, A.K., Braun, R.L., 1999. Global kinetic analysis of complex materials. Energy and fuel, 13, 1, 1-22.

Dartiguelongue, C. (2005). Réactivité thermique des aromatiques soufrés dans les pétroles. Etude expérimentale et cinétique. Thèse en cours. Université Bordeaux I.

Derenne, S., Largeau, C., Casadevall, E., Berkaloff, C., Rousseau, B., 1991. Chemical evidence of kerogen formation in source rocks and oil shales via selective preservation of thin resistant outer walls of microalgae : origin of ultralaminae. Geochimica et Cosmochimica Acta, 55, 1041-1050.

Dominé, F., 1987. Influence de la Pression et de la Température sur la Cinétique de Pyrolyse d'Hydrocarbures Purs, Etude Expérimentale et Simulation Numérique, Implications Géochimiques. Thèse de doctorat d'état, Université de Paris XI.

Dominé, F.,1989. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -1.Experimental study, Energy and fuels, 3, 89-96.

Dominé, F., Marquaire P.M., Muller, C., Côme, G.M., 1990. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -2.Computer modelling. Energy and fuels 4, 2-10.

Dominé, F., 1991. High pressure pyrolysis of *n*-hexane, 2,4-dimthylpentane and 1-phenylbutane. Is pressure an important geochemical parameter? Organic Geochemistry 17, 619-634.

Dominé, F., Enguehard, F., 1992. Kinetics of hexane pyrolysis at very high pressure -3.Application to geochemical modelling. Organic Geochemistry 18, 41-49.

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

Domke, S.B., Pogue, R.F., Van Neer, F.J.R., Smith, C.M., Wojciechowski, B.W., 2001. Investigation of the kinetics of ethylbenzene pyrolysis using a temperature-scanning reactor. Industrial Engineering and Chemical Research 40, 5878-5884.

Durand, B., 1980. Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 13-33.

Durand, B., Monin, J.C., 1980. Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 113-142.

Durand, J.P., Barreau, A., Fafet, A., 1989. Direct and automatic capillary GC analysis for molecular weight determination and distribution in crude oil and condensate up to C_{20}. Journal of High Resolution Chromatography 12, 230-234.

Eglinton, G., 1972. Laboratory simulation of organic geochemical processes. In von Gaertner H.R. and Wehner, H. (Ed), Advances in Organic Geochemistry 1971. Pergamon, Oxford, pp. 29-48.

Evans M.G., Polanyi, M., 1935. Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solution. Transactions of the Faraday Society 31, 875-894.

Eyring, H., 1935. The Activated Complex in Chemical Reactions. Journal Chemical Physics. 3, 107-115.

Fabuss, B.M., Smith, J.O., Satterfield, C.N., 1964. Thermal cracking of pure saturated hydrocarbons. In: Mc Ketta J. (Ed), Advances in Petroleum Chemistry and Refining 3. Wiley and Sons, New York, pp. 156-201.

Ford, T.J., 1986. Liquid-phase thermal decomposition of hexadecane: Reaction mechanism. Industrial Engineering and Chemical Research 25, 240-243.

Frantz, J.A., Camaioni, D.M., Beishline, R. R., Dalling, D.K., 1984. Products, radical intermediates, and hydrogen production in the thermal decomposition of 1,2-dihydronaphthalene. Journal of Organic Chemistry 49, 3563-3570.

Freund, H., Olsmtead, W.N., 1988. Detailed chemical kinetic modelling of butylbenzene pyrolysis, American Chemical Society, Los Angeles meeting, 470-477.

Freund, H., Clouse, J.A., Otten, G.A., 1993. Effect of pressure on the kinetics of kerogen pyrolysis. Energy and Fuels 7, 1088-1094.

Frysinger, G.S., Gaines, R.B., 1999. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with mass spectrometric detection (GC × GC/MS). Journal of High Resolution Chromatography 22, 251-255.

Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Largeau, C., Bouloubassi, I., Saliot, A., 2000. Origin and formation pathways of kerogen-like organic matter in recent sediments of the Danube Delta (northwestern Black Sea). Organic Geochemistry 31, 1663-1683.

Grigor'eva, E.N., Panchenko, S.S., Korbkov, V.Y., Kalechits, I. V., 1991. Kinetic model of liquid-phase thermolysis of tetralin. Solid Fuel Chemistry 25, 6, 101-106.

Groenendyk, H., Levy, E.J., Sarner, S.F., 1970. Controlled thermolytic dissociation of hexadecane and methyl decanoate. Journal of Chromatographic Science 8, 115-121.

Hamann, S. D., 1958. The chemical effect of pressure. Part 4 - The role of viscosity in bimolecular reaction at high pressure. Transactions of the Faraday Society 54, 507-511.

Hill R.J., Tang Y., Kaplan I.R., Jenden P.D., 1996. The influence of pressure on the thermal cracking of oil. Energy and fuels 10, 873-882.

Hill, R.J., Tang, Y., Kaplan I.R., 2003. Insight into oil cracking based on laboratory experiments. Organic Geochemistry 34**,** 1651-1672.

Hinshaw, J.V., 2004. Comprehensive two-dimensional gas chromatography. LC-GC Europe 17/ 2, 2-7.

Hooper, J. R., Hendrik, A. J., Battaerd, J., Evans, D. G.,1978. Thermal dissociation of tetralin between 300 and 450 °C. Fuel 58, 132-138.

Huc, A.Y., Roucaché, J., Bernon, M., Caillet, G., Da Silva, M., 1976. Application de la chromatographie en couche mince à l'étude quantitative des extraits de roche et des huiles. Revue de l'Institut français du pétrole 31,1, 67-98.

Huc, A.Y., 1980. Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 445-474.

Hunt, J.M., 1996. Petroleum Geochemistry and Geology, 2nd Edition. Freeman, New York.

Jackson, K. J., Burnham, A. K., Braun, R. L., Knauss, K. G., 1995. Temperature and pressure dependence of n-hexadecane cracking. Organic Geochemistry 23, 941-953.

Jiang, C., Li, M., Van Duin, A.C.T., 2000. Inadequate separation of saturate and monoaromatic hydrocarbons in crude oils and rock extracts by alumina column chromatography. Organic Geochemistry 31, 751-756.

Kamiński, M., Gudebska, J. Górecki, T., Kartanowicz, R., 2003. Optimized conditions for hydrocarbon group type analysis of base oils by thin-layer chromatography. Journal of Chromatography A 991, 255-266.

Keil, R.G., Montlucon, D.B., Prahl F.G., Hedges J.I., 1994. Sorptive preservation of labile organique matter in marine sediments. Nature 370, 549-552.

Khorasheh, F., Gray, M.R., 1993. High-pressure thermal cracking of n-hexadecane. Industrial Engineering and Chemical Research 32, 1853-1863.

Kossiakoff, A., Rice, F.O., 1943. Thermal decomposition of hydrocarbons, resonance stabilization and isomerization of free radicals. Journal of the American Chemical Society 65, 590-595.

Kressmann, S., 1991. Craquage thermique de mélanges d'hydrocarbures à haute pression : Etude cinétique expérimentale et modélisation numérique, implication pour la géochimie pétrolière. Thèse, Université Paris VI.

Kuo, L.C., Michael, G.E., 1994. A multicomponent oil-cracking model for modelling preservation and composition of reservoired oil. Organic Geochemistry 21, 911-925.

Laidler, K.J., 1965. Chemical kinetics, 2nd Edition. McGraw-Hill, New York.

Largeau, C., Derenne, S., Casadevall, E., Kadouri, A., Sellier N., 1986. Pyrolysis of immature Torbanite and of the resistant biopolymer (PRBA) isolated from extant alga Botryococcus braunii. Mechanism of formation and structure of Torbanite. Organic Geochemistry 10, 1023-1032.

Leininger, J.P., 2002. Craquage thermique du naphtalène et du 1-methylnaphtalène en milieu fermé. Rapport de stage, IFP.

Lewan, M., 1993. Laboratory simulation of petroleum formation: Hydrous pyrolysis. In: Engel M.H., Macko, S. (Ed), Organic Geochemistry Principles and Applications, Plenum, New York, 419-442.

Lewan, M., 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation. Geochimimica et Cosmochimica Acta 61, 3691-3723.

Li, M., Larter, S.R., Stoddart, S., Bjorøy, M., 1992. Practical liquid chromatography separation schemes for pyrrolic and pyridinic nitrogen heterocyclic fractions from crude oils suitable for rapid characterisation of geological samples. Analytical Chemistry 64, 1337-1344.

Li, Y., Deng, X., Yu W., 1998. Group-type Analysis of heavy petroleum fractions by preparative liquid chromatography and synchronous fluorescence spectrometry: Analyses of aromatics by ring number of Liaohe vacuum gas oil, coker gas oil and heavy cycle oil. Fuel 77, 4, 277-284.

Lorant, F., 1999. Genèse tardive des gaz hydrocarbures dans les bassins sédimentaires: études cinétique et isotopique. Thèse ENSPM-Université de Strasbourg I.

Lorant, F., Behar, F., Vandenbroucke, M., 2000. Methane generation from methylated aromatics: kinetic study and carbon isotope modeling. Energy and fuels 14, 1143-1155.

Louw, R., Lucas, H.J., 1973. Vapour phase chemistry of arenes. I Thermolysis of benzene and derivatives; the effect of additives. Evidence for free radical chain processes. Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society 92, 55-71.

Matt, M., Galvez, E.M., Cebolla, V.L., Membrado, L., Vella, J., Gruber, R., 2002. Planar chromatography for the hydrocarbon group Type analysis of petroleum middle distillates and coal-derived products. Fuel Processing Technologies 77-78, 245-253.

Matt, M., Galvez, E.M., Cebolla, V.L., Membrado, L., Bacaud, R., Pessayre, S., 2003. Improved separation and quantitative determination of hydrocarbon types in gas oil by normal phase high-performance TLC with UV and fluorescence screening densiometry. Journal of Separation Science 26, 1665-1674.

Mayer, L.M., 1994. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentration in soils and sediments. Chemical Geolology 114, 347-363.

McCurry, J.D., Quimby, B.D., 2003. Two-dimensional gas chromatography analysis of components in fuel and fuel additives using simplified heart-cutting GC system. Journal of Chromatographic Science 41, 524-527.

Membrado, L., Cebolla, V.L., Matt, Galvez, E.M., Domingo, M.P., Vela, J., Beregovtsova, N., 2002. Hydrocarbon group-types analysis by thin layer chromatography and screening densiometry. Journal of Planar Chromatography-Modern TLC 15, 268-273.

Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., Torkelson, B.E., 1994. Effect of pressure on organic maturation during confined pyrolysis of Woodford kerogen. Energy and fuels 8, 741-754.

Michels, R., Landais, P., Philp, R.P., 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 and fuels 9, 204-215.

Mongenot, T., Boussafir, M., Derenne, S., Lallier-Verges, E., Largeau, C., and Tribovillard N., 1997. Sulphur-rich organic matter from bituminous laminites of Orbagnoux (France, Upper Kimmeridgian). The role of early vulcanization. Bulletin de la Société Géologique de France 168, 3, 331-341.

Mongenot, T., Derenne, S., Largeau, C., Tribovillard, N.P., Lallier-Verges, E., Dessort, D., and Connan, J., 1999. Spectroscopic kinetic and pyrolytic studies of kerogen from the dark parallel laminae facies of the sulphur-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura). Organic Geochemistry 30, 39-56.

Mongenot, T., Tribovillard, N.P., Arbey, F., Lallier-Verges, E., Derenne, S., Pichon, R., Largeau, C., Dessort, D., Connan, J., 2000. Comparative studies of a high resolution sampling of the different facies of the organic-rich Orbagnoux deposit (Upper Kimmeridgian, Jura): petrographic and bulk geochemical approach. Extent and origin of interfacies and intrafacies variations. Bulletin de la Société Géologique de France 171, 1, 23-36.

Mongenot, T., Riboulleau, A., Garcette-Lepecq, A., Derenne, S., Pouet, Y., Baudin, F., and Largeau, C., 2001. Occurrence of proteinaceous moieties in S- and O-rich Late Tithonian kerogen (Kashpir oil shales, Russia). Organic Geochemistry 32, 199-203.

Monthioux, M., Landais, P., Monin, J. C., 1985. Comparison between natural and artificial maturation series of humic coals from the Mahakam Delta, Indonesia. Organic Geochemistry 8, 275-292

Monthioux, M., Landais, P., Durand, B., 1986. Comparison between extracts from natural and artificial maturation series of Mahakam Delta Coals. Organic Geochemistry 10, 299-311.

Palmer, S.E., 1993. Effect of biodegradation and water washing on crude oil composition, Organic Geochemistry Principles and Applications, Ed. Engel M.H. et Macko S., Plenum Press, New York, 511-533

Pelet, R., 1980. Evolution géochimique de la matière organique. In Kerogen, Ed Durand B, Technip, Paris, 475-499.

Pérez-Parajón, J.M., Santiuste, J.M., Takács, J.M., 2004. Prediction of the retention indices of benzene and methylbenzenes based on their retention data-physico chemical properties Relationship. Chromatographia 60, 199-206.

Perrodon, A., 1966. Géologie du pétrole. Presses Universitaires de France, Paris.

Price, L.C., Wenger L.M., 1992. The influence of pressure on petroleum generation and maturation as suggested by aqueous pyrolysis. Organic Geochemistry 19, 141-159.

Price, L.C., 1993. Thermal stability of hydrocarbons in nature: Limits, evidence, characteristics, and possible controls. Geochimica et Cosmochimica Acta 57, 3261-3280.

Poutsma, M.L., 2002. Progress toward the mechanistic description and simulation of the pyrolysis of tetralin. Energy and Fuels 16, 964-996.

Radke, M., Willsch, H., Welte, D. H., 1980. Preparative hydrocarbon group type determination by automated medium pressure liquid chromatography. Analytical Chemistry 52, 406-411.

Radke, M., Willsch, H., Garrigues, P., Sury, R., Ewald, M., 1984. Identification of dimethyl- and ethylphenanthrenes in HPLC fractions of rock and coal extracts by capillary gas chromatography and high resolution spectrofluorometry at 15K. Chromatographia 19, 355-361.

Rebick, C., 1981. H_2S Catalysis of n-Hexadecane Pyrolysis. Industrial and Engineering Chemistry Research Fundamentals, 20, 54-59.

Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood T.K., 1977. The Properties of Gases and Liquids, 3rd Edition. McGraw-Hill, New York.

Rhoads, D.H., Morse, J.W., 1971. Evolutionary and ecology signification of oxygene-deficient marine basins. Lethaia 4, 413-428.

Riboulleau, A., Derenne, S., Largeau, C., Baudin, F., 2001.Origin of contrasting features and preservation pathways in kerogens from the Kashpir oil shales (Upper Jurassic, Russian Platform). Organic Geochemistry 32, 647–665.

Rice, F.O., 1931. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. I. Saturated hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society 53, 1959-1972.

Rice, F.O., 1933. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. III. The calculation of the products from paraffin hydrocarbons. Journal of the American Chemical Society 55, 3035-3040.

Rice, F.O., Herzefeld, K.F., 1934. The thermal decomposition of organic compounds from the standpoint of free radicals. VI. The mechanism of some chain reactions. Journal of the American Chemical Society 56, 284-289.

Sallé, C., Debyser, J., 1976. Formation des gisements de pétrole, étude des phénomènes géologiques fondamentaux. Ed. Technip Paris.

Savage, P.E., Klein, M.T., 1988. Asphaltene reaction pathways. 4. Pyrolysis of tricyclohexane and 2-ethyltetralin. Industrial Engineering and Chemical Research 27, 1348-1356.

Savage, P. E., 1995. Hydrogen-transfer mechanisms in 1-Dodecylpyrene pyrolysis. Energy and fuels 9, 590-598.

Savage, P.E., Baxter, K.L, 1996. Pathway, kinetics, and mechanisms for 2-dodecyl-9,10-dihydrophenanthrene pyrolysis. Industrial Engineering and Chemical Research 35, 1517-1523.

Savage, P. E., 2000. Mechanism and kinetics models for hydrocarbon pyrolysis. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 54, 109-126.

Šebor, G., Blažek, J., Nemer, M.F., 1999. Optimization of the preparative separation of petroleum maltenes by liquid adsorption chromatography. Journal of Chromatography A 847, 323-330.

Selley, R.C., 1998. Elements of petroleum geology, second edition, Academic press, San Diego.

Sharma, B.K., Sarowha, S.L.S., Bhagat, S.D., Tiwari, R.K., Gupta, S.K., Venkataramani, P.S., 1998. Hydrocarbon group type analysis of petroleum heavy fractions using TLC-FID techniques. Fresenius Journal of Analytical Chemistry 360, 539-544.

Sinninghe, Damsté, J.S., De Leeuw, J.W., 1990. Analysis, structure and geochemical significance of organically-bound sulphur in the geosphere: State of the art and future research. Organic Geochemistry 16, 1077-1101.

Sinninghe, Damsté, J.S., Kohnen, M.E., Horsfield, B., 1998. Origin of low-molecular-weight alkylthiophenes in pyrolysates of sulphur-rich kerogens as revealed by micro-scale sealed vessel pyrolysis. Organic Geochemistry 29, 1891-1903.

Smith, C.M., Savage, P.E., 1991. Reactions of polycyclic alkylaromatics: Structure and reactivity. American Institute of Chemical Engineers Journal 37, 1613-1624.

Smith, C.M., Savage, P.E., 1992. Reactions of polycyclic alkylaromatics. 2. hydrogenolysis mechanisms in 1-alkylpyrene pyrolysis. Energy and fuels 6, 195-202.

Smith, C.M., Savage, P.E., 1993. Reactions of polycyclic alkylaromatics. 5. Pyrolysis of Methylanthracenes. American Institute of Chemical Engineers Journal 39, 1355-1360.

Smith, C.M., Savage, P.E., 1994. Reactions of polycyclic alkylaromatics. 6. Detailed chemical kinetic modelling. Chemical Engineering Science, 49, 2, 259-270.

Song, C., Lai, W., Schobert, H.H., 1994. Hydrogen-transferring pyrolysis of long-chain alkanes and thermal stability improvement of jet fuels by hydrogen donors. Industrial Engineering and Chemical Research 33, 548-557.

Tang, Y., Behar, F., 1995. Rate constants of *n*-alkanes generation from type II kerogen in open and closed systems. Energy and fuels 9, 507-512.

Tilicheev, M. D., 1939. Kinetics of cracking of hydrocarbons under pressure. First article. Cracking normal paraffin hydrocarbons. Foreign Petroleum Technology 7, 209-224.

Tissot, B., Welte, D.H., 1984. Petroleum Formation and Occurrence, 2nd edition, Springer Verlag Berlin.

Tomić, J., Behar, F., Vandenbrouke, M., Tang Y., 1995. Artificial maturation of montery kerogen (Type II-S) in a closed system and comparision with type II kerogen: implication on the fate of sulfur. Organic Geochemistry 23, 647-660

Troe, J., 1986. Elementary reactions in compressed gases and liquids: from collisional energy transfer to diffusion control. Journal of Physical Chemistry 90, 357-365.

Ungerer, P., 1990. State of the art of research in kinetic modelling of oil formation and expulsion. Organic Geochemistry 16, 1-25.

Ungerer, P., Behar, F., Villalba, M., Heum, O.R., 1988. Kinetic modelling of oil cracking. Organic Geochemistry 13, 857-868.

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

Van Deursen, M., Beens, J., Reijenga, J., Lipman, P., Cramers, C., 2000. Group-type identification of oil samples using comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled to time-of-flight mass spectrometer (GC × GC-TOF). Journal of High Resolution Chromatography 23, 507-510.

Van Eldik, R., Asano, T., Le Noble, W.J., 1989. Activation and reaction volumes in solution, Chemical Reviews 89, 549-688.

Van Krevelen, D. W., 1961. Coal, Elsevier Ed, Amsterdam.

Vazquez, D., Mansoori, G.A., 2000. Identification and measurement of petroleum precipitates. Journal of Petroleum Science and Engineering 26, 1-4, 49-56.

Vendeuvre, C., Bertoncini, F., Duval, L., Duplan, J-L., Thiébaut, D., Hennion, M-C., 2004. Comparison of conventional gas chromatograph and comprehensive two-dimensional gas chromatography for the detailed analysis of petrochemical samples. Journal of Chromatography A 1056, 155-162.

Voge, H. H., Good, G. M., 1949. Thermal cracking of higher paraffins. Journal of American Chemical Society 71, 593-597.

Watanabe, M., Tsukagoshi, M., Hirakoso, H., Adschiri, T., Arai, K., 2000. Comparision of

liquid-phase and gas-phase of n-hexadecane pyrolysis. American Institute of Chemical Engineers Journal 46, 843-856.

Watanabe, M., Adschiri, T., Arai, K., 2001. Overall rate constant of pyrolysis of *n*-alkanes at a low conversion level. Industrial and Engineering Chemical Research 40, 2027 -2036.

Wu, G., Katsumura, Y., Matsuura, C., Ishigure, K., Kubo, J., 1996. Comparison of liquid-phase and gas-phase pure thermal cracking of n-hexadecane. Industrial Engineering and Chemical Research 35, 4747-4754.

Yen, Y., Furlani, D.E., Weller, S.W., 1976. Batch autoclave studies of catalytic hydrodesulfurization of coal. Industrial Engineering Chemistry Product Research and Developement 15, 24.

Yu, J., Eser S., 1997-a. Thermal decomposition of C_{10}-C_{14} normal alkanes in near-critical and supercritical regions. Products distribution and reaction mechanisms. Industrial and Engineering Chemical Research 36, 574-584.

Yu, J., Eser S., 1997-b. Kinetics of supercritical-phase thermal decomposition of C_{10}-C_{14} normal alkanes and their mixtures. Industrial and Engineering Chemical Research 36, 585-591.

Yu, J., Eser, S., 1998. Thermal decomposition of jet fuel compounds under near-critical and supercritical condition. 2. Decalin and tetralin. Industrial Engineering and Chemical Research 37, 4601-4608.

Zang, X., Van Heemst, J.D.H., Dria, K.J., Hatcher, P.G., 2000. Encapsulation of protein in humic acid from a histosol as an explanation for the occurrence of organic nitrogen in soil and sediments. Organic Geochemistry 31, 679-695.

Annexes

Annexe I

Mise au point du fractionnement Sat-Aro par chromatographie liquide sur colonne préparative

Mise au point du fractionnement par chromatographie liquide sur colonne préparative

Afin de préparer une grande quantité de la fraction aromatique de Pi-250°C il fallait adapter le fractionnement par chromatographie liquide à des dimensions préparatives. La colonne utilisée est de 70 cm de longueur, 2 cm de diamètre intérieur avec un robinet en téflon et un disque en verre fritté. La colonne est remplie par 80 g de silice lavée au DCM et activée à 140 °C sous vide. Les premières expériences de fractionnement avaient pour but de mettre au point les conditions de séparation.

Première expérience

3,5 ml de la fraction Pi-250 °C (2.6 g) sont déposés en tête de colonne. Des élutions successives sont effectuées et les éluats sont recueillis dans des ballons de 100 ml (tableau 1). Les six fractions sont injectées en GC sur une colonne HP5 dans les conditions mentionnées au deuxième chapitre. Les chromatogrammes obtenus (Fig. 1) sont comparés à ceux des fractions saturées et aromatiques obtenues sur mini-colonne, ce qui montre que la fraction saturée est récupérée dans le premier éluat et la fraction aromatique dans la quatrième et la cinquième éluat.

Tableau (1) Eluats de la première expérience

Eluat	phase mobile	Volume (ml)	Composition
1	Pentane	80	Saturés
2	Pentane	80	-
3	Pentane	80	-
4	Pentane/DCM (65/35)	80	Aromatiques
5	Pentane/DCM (65/35)	80	Aromatiques
6	Pentane/DCM (65/35)	80	-

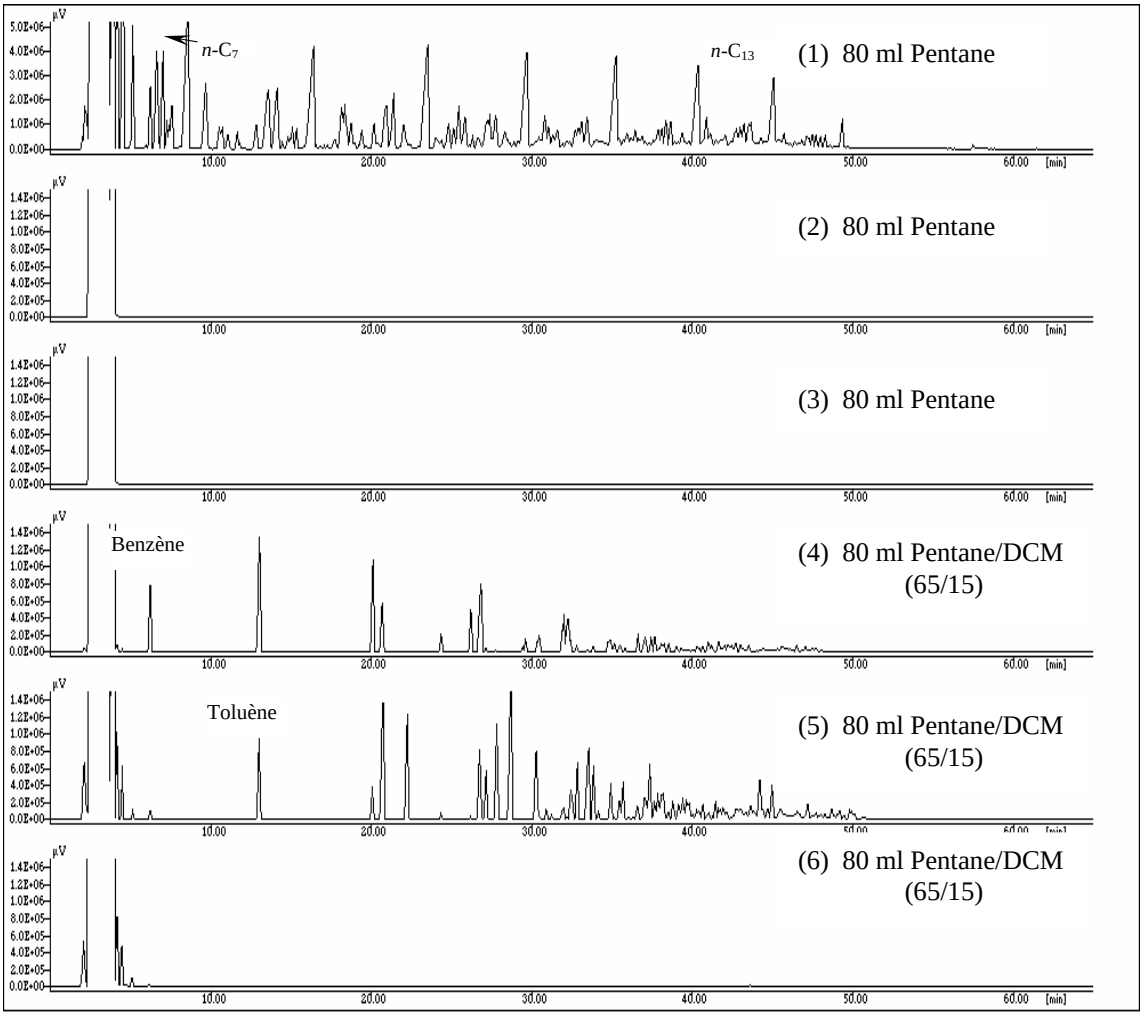


Figure (1) Chromatogrammes des éluats de la première expérience

Deuxième expérience

Dans cette expérience nous avons décidé de faire deux élutions de pentane au lieu de trois car le troisième éluat de l'expérience précédente ne contient plus aucun produit. D'autre part pour l'élution des aromatiques nous sommes retourné au mélange Pentane/DCM (85/15) utilisé en séparation sur mini colonne pour car l'élimination du pentane est plus facile que celle du DCM.

Le volume de la charge est le même (3,5 ml). Des élutions successives sont effectuées (Tableau 2) et les éluats sont recueillis dans des ballons de 100 ml.

Les six fractions sont injectées en GC dans les conditions classiques. Les chromatogrammes obtenus (Fig. 2) sont comparés à ceux des fractions saturées et aromatiques obtenues sur mini-colonne et aux chromatogrammes des éluats de la première expérience, ce qui montre

que la fraction saturée est récupérée dans le premier éluat et la fraction aromatique dans le troisième, quatrième et cinquième éluats.

Tableau (2) Eluats de la deuxième expérience

Eluat	phase mobile	Volume (ml)	Composition
1	Pentane	80	Saturés
2	Pentane	80	-
3	Pentane/DCM (85/15)	80	Aromatiques
4	Pentane/DCM (85/15)	80	Aromatiques
5	Pentane/DCM (85/15)	80	Aromatiques
6	Pentane/DCM (85/15)	80	-

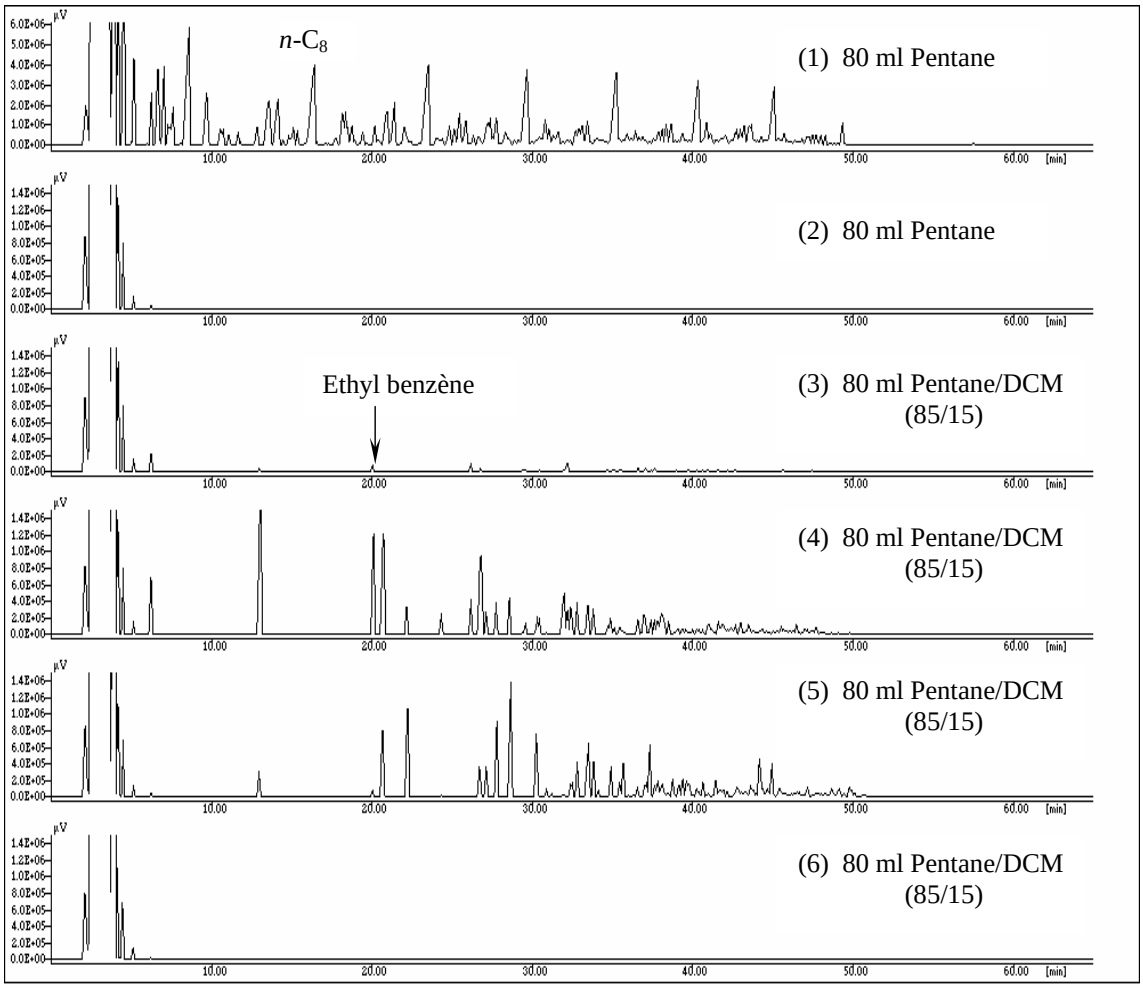


Figure (2) Chromatogrammes des éluats de la deuxième expérience

Troisième expérience

Afin de déterminer la capacité maximale de séparation de la colonne, nous avons décidé dans cette expérience de prendre une charge plus importante: 5 ml (3.8 g). Nous avons fait deux élutions au pentane et cinq au mélange Pentane/DCM (85/15).

Les sept fractions ont été injectées en GC. Les chromatogrammes obtenus (Fig. 3) montrent que dans le premier éluat nous trouvons les saturés. Les aromatiques commencent à être élués dès le deuxième éluat alors que la phase mobile est encore le pentane. Nous n'avons donc pas de fraction intermédiaire qui marque la limite entre l'élution des saturés et des aromatiques comme dans les deux expériences précédentes, ce qui montre que la charge utilisée dépasse la capacité de la colonne.

Tableau (3) Eluats de la troisième expérience

Eluat	phase mobile	Volume (ml)	Composition
1	Pentane	80	Saturés
2	Pentane	80	Aromatiques
3	Pentane/DCM (85/15)	80	Aromatiques
4	Pentane/DCM (85/15)	80	Aromatiques
5	Pentane/DCM (85/15)	80	Aromatiques
6	Pentane/DCM (85/15)	60	-
7	Pentane/DCM (85/15)	60	-

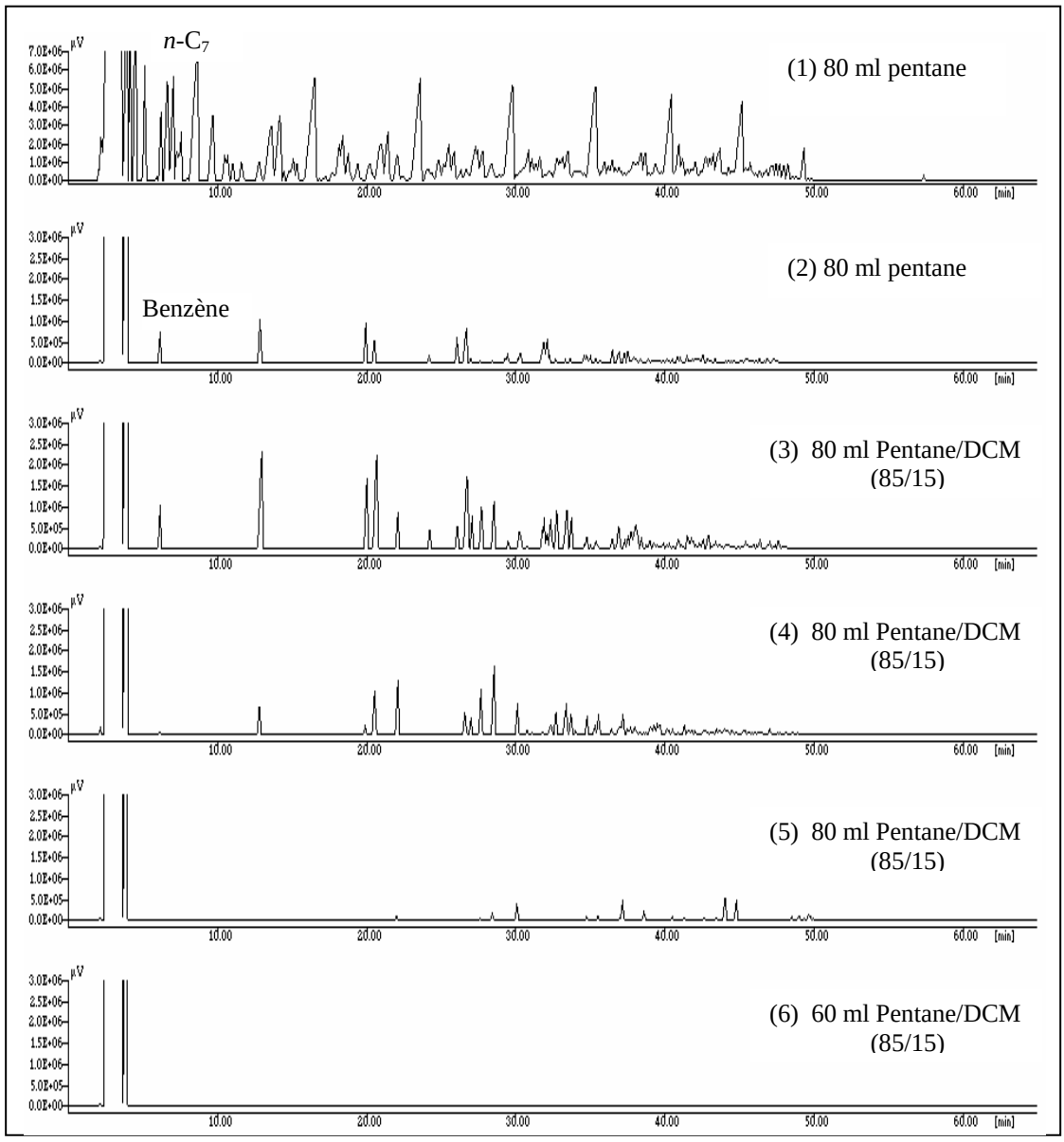


Figure (3) Chromatogrammes des éluats de la troisième expérience

Quatrième expérience

Dans cette expérience npus avons repris les conditions de la deuxième avec quelques modifications afin de réaliser le fractionnement en trois élutions et de réduire le volume de la fraction intermédiaire entre les saturés et les aromatiques. La charge est de 3,5 ml, une première élution de 100 ml de pentane est suffisante pour récupérer la fraction saturée. Une deuxième élution intermédiaire de 50 ml du mélange Pentane/DCM (85/15) est réalisée. Cet éluat est recueilli à part pour s'assurer de la fin de l'élution des composés saturés. Le mélange

Pentane/DCM est employé pour cette deuxième élution au lieu du pentane afin de faire avancer les composés aromatiques sans d'autant les faire sortir de la colonne, vu le volume mort de la colonne. La troisième élution est réalisée par 250 ml du mélange Pentane/DCM. L'analyse par GC (fig. 4) montre l'efficacité de ce fractionnement.

Tableau (4) Eluats de la quatrième expérience

Eluat	phase mobile	Volume (ml)	Composition
1	Pentane	100	Saturés
2	Pentane/DCM (85/15)	50	-
2	Pentane/DCM (85/15)	250	Aromatiques

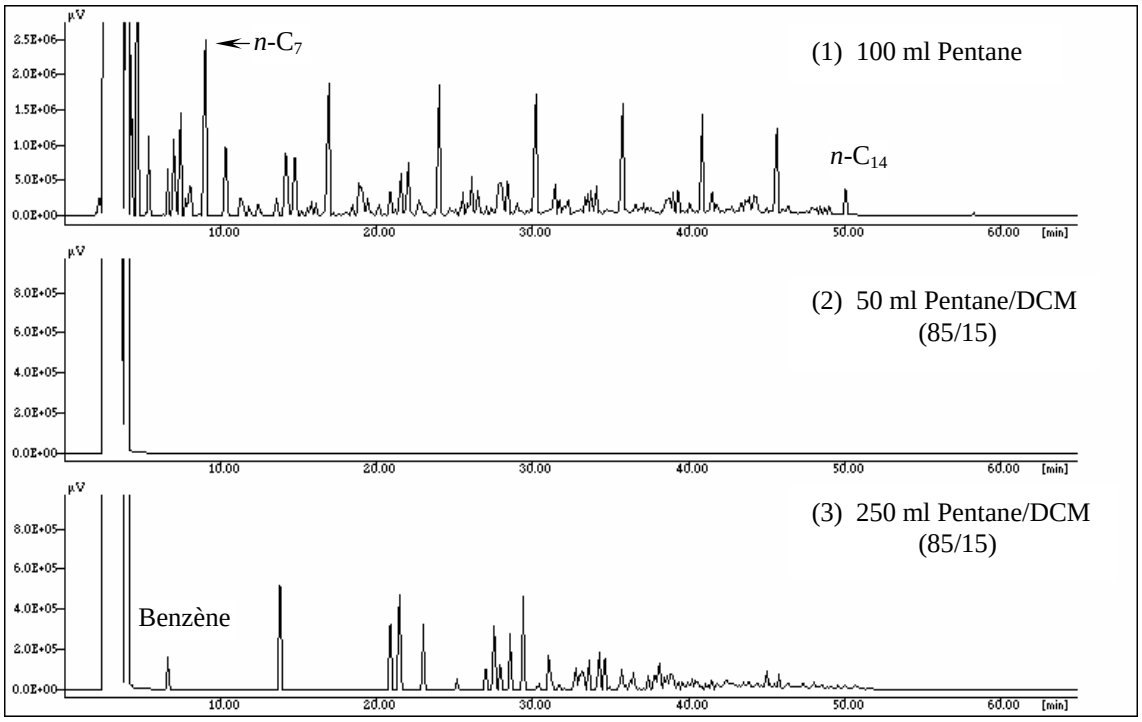


Figure (4) Chromatogrammes des éluats de la quatrième expérience

La pureté des fractions saturée et aromatique est vérifiée par des analyses en chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). Nous avons employé la détection sélective d'ions (SID) pour chercher les ions caractéristiques des composés saturés (m/z = 57, 71, 85) dans la fraction aromatique et les ions caractéristiques des composés aromatiques (m/z = 78, 91, 105, 119, 133) dans la fraction saturée. L'absence de ces ions dans les deux cas, nous a confirmé la récupération de la totalité de la fraction aromatique et sa pureté.

Préparation de la fraction aromatique

Nous avons retenu les conditions de la quatrième expérience afin de préparer une quantité de la fraction aromatique, suffisante pour effectuer toutes les pyrolyses de cette étude. Une séparation permet d'obtenir environ 300 mg de la fraction aromatique dans un volume de solvant de 250 ml. Afin de préparer 10 g de la fraction aromatique pure, 28 fractionnements ont été réalisés. Les fractions aromatiques ainsi préparées sont rassemblées dans un volume total de 7 litres du mélange *n*-C_5/DCM. Un solvant qu'il faut éliminer sans perdre les composés aromatiques légers.

L'élimination du solvant est réalisée en deux étapes:

- 80 % du solvant est éliminé par l'évaporateur rotatif à 37 °C sous pression atmosphérique.
- Le reste est éliminé par distillation fractionnée. Le point d'ébullition des solvants est 36 °C pour le pentane et 40°C pour le DCM, tandis que celui du benzène, qui est le constituant le plus volatil dans la fraction aromatique est de 80°C. L'écart entre les points d'ébullition des solvants et des constituants aromatiques permet d'obtenir une fraction aromatique pure. L'absence des traces du pentane et du DCM est vérifiée par GC en diluant la fraction aromatique par le disulfure de carbone (CS_2).

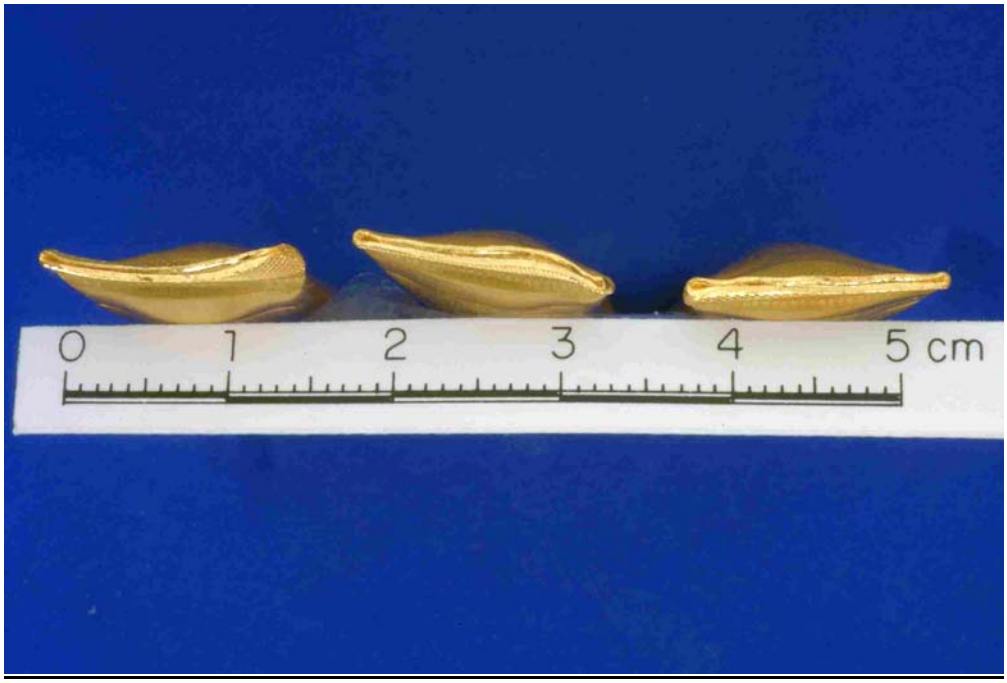
Afin de conserver la fraction aromatique à l'abri des sources de décomposition (l'oxygène et la lumière), elle sera stockée dans des flacons hermétiques et sous atmosphère inerte (en boite à gants, sous argon).

Annexes II

Photographies et schémas des dispositifs expérimentaux

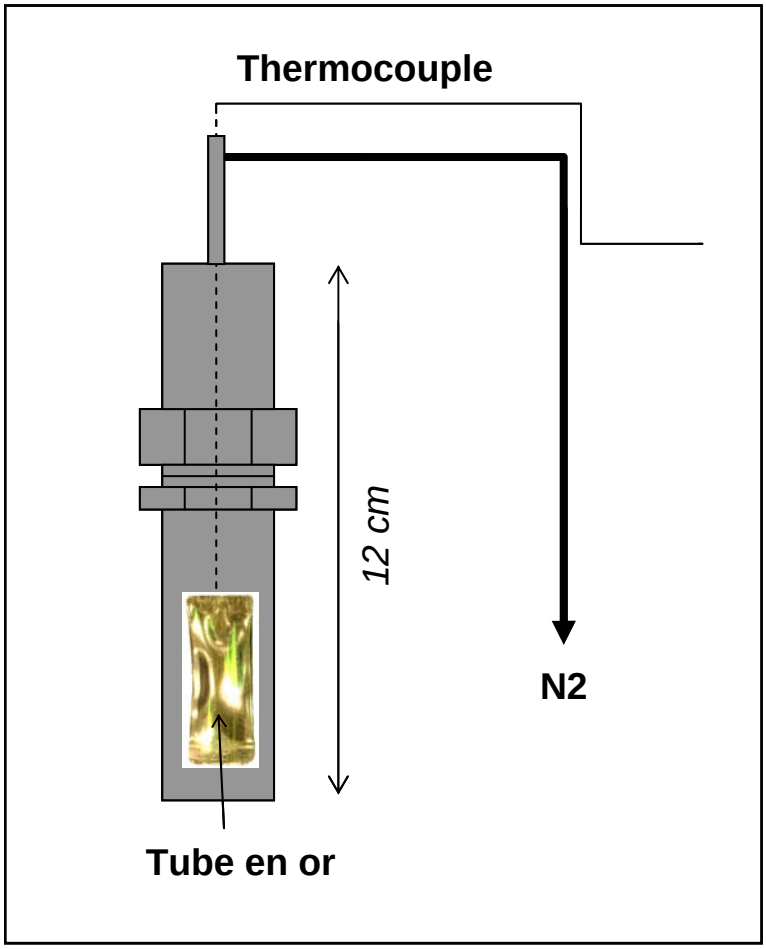
Tubes en or





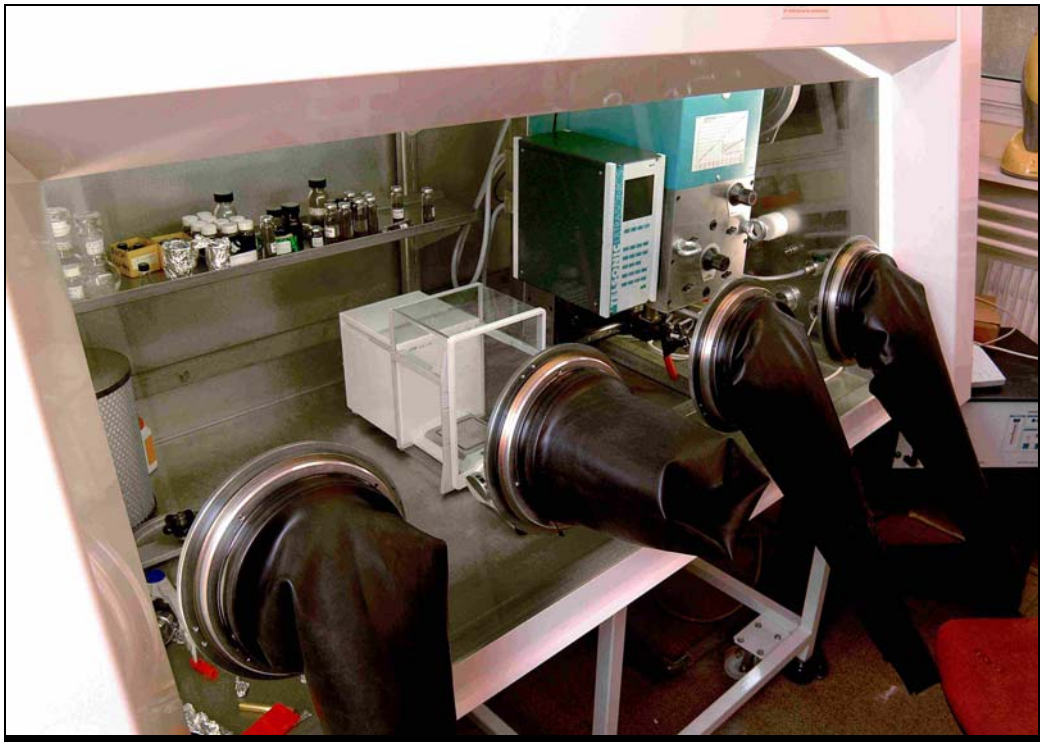
Cellules de pyrolyse





Boite à gants





Appareil de soudage Telsonic

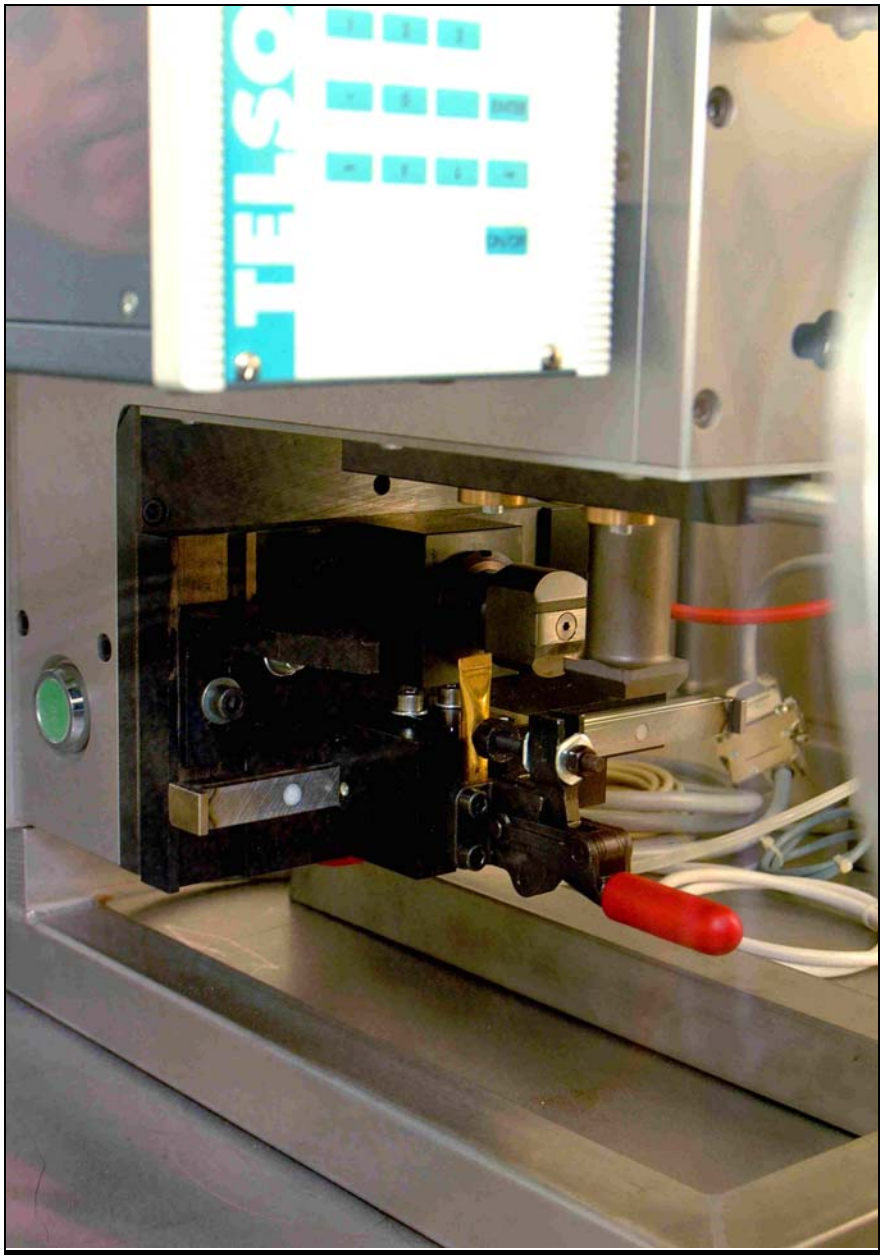
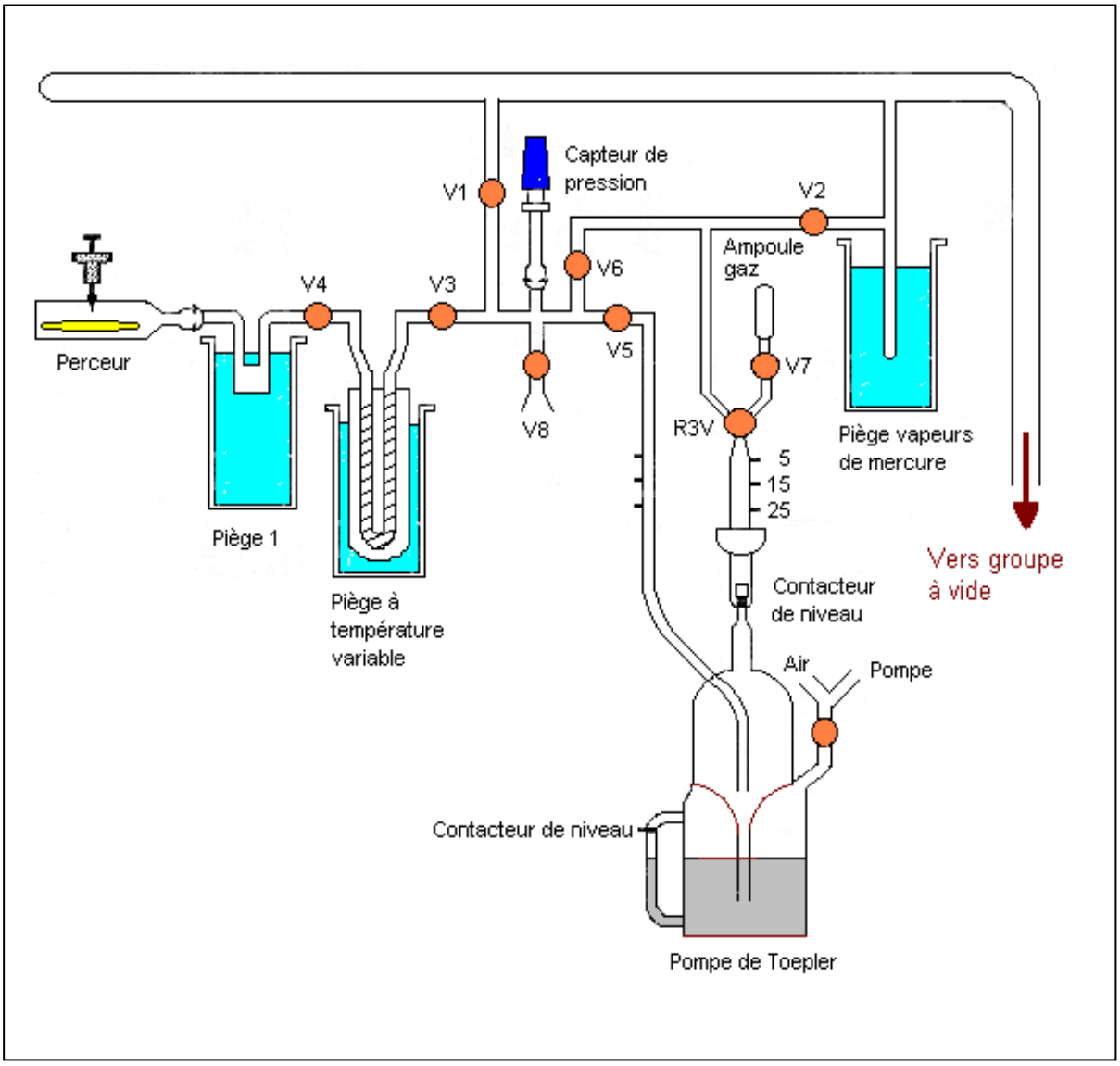


Schéma de la ligne de vide



Résumé

L'évolution thermique des huiles dans les réservoirs est contrôlée par la cinétique du craquage. Cette étude traite de la stabilité thermique des composés aromatiques légers (C_6-C_{14}) des huiles brutes dans les conditions géologiques. L'objectif est de prédire cette stabilité par un modèle dérivé des expériences au laboratoire. La coupe légère de l'huile brute Safaniya < 250 °C, correspondant aux composés en C_{15-} , est séparée par distillation fractionnée. Une fraction aromatique pure est ensuite isolée par chromatographie liquide. La caractérisation moléculaire complète de cette fraction est réalisée par HPLC, GC et GC/MS. Les composés aromatiques ainsi identifiés et quantifiés sont regroupés selon leurs structures et leurs stabilités thermiques estimées dans six classes moléculaires: les BTXN, les méthylaromatiques, les alkylaromatiques, les naphténoaromatiques, les indènes et les composés aromatiques soufrés. Les pyrolyses sont effectuées en milieu fermé dans des tubes en or sous une pression de 100 bars et pour différentes conditions (température/temps) couvrant une très large gamme de conversion (1 à 93 %). Les effluents de pyrolyse sont fractionnés, analysés et regroupés en classes. L'évolution de l'ensemble des classes a été interprétée par l'élaboration d'un schéma cinétique semi-empirique composé de 13 réactions stoechiométriques qui rendent compte du craquage de la charge et du craquage secondaire des produits instables. Les paramètres cinétiques estimés de ce schéma ont été ensuite calibrés par optimisation numérique sous la contrainte des bilans de masse et de la conservation d'hydrogène.

Afin d'évaluer l'effet de la pression sur le craquage thermique, nous avons réalisé une série de pyrolyses à 375 °C sous de hautes pressions de 400, 800 et 1200 bars. La comparaison des résultats de ces expériences à ceux obtenus à 100 bars a montré que l'augmentation de la pression retarde le craquage. Nous avons également mis en évidence une certaine sélectivité dans l'action de la pression sur les différentes classes que contient la charge et sur la distribution des produits de pyrolyse. L'extrapolation du modèle construit dans cette étude aux conditions du Bassin d'Elgin (Mer du Nord) a montré que l'augmentation de la pression aurait augmenté la stabilité thermique de la fraction aromatique légère en décalant son craquage de 8 °C.

Mot-clés : Huile brute, craquage thermique, pyrolyse, système fermé, fraction aromatique, cinétique, modélisation compositionnelle, effet de la pression.

Abstract

The thermal evolution of reservoired oils is controlled by the kinetics of cracking reactions. The present work is concerned with the study of the thermal stability of the light aromatic components (C_6-C_{14}) of crude oils under geological conditions. The aim is to predict this stability through a model derived from laboratory pyrolyses. The light cut < 250 °C of Safaniya crude oil, corresponding to the C_{15-} components, was obtained by fractionated distillation; pure aromatic fraction was then separated by liquid chromatography. Detailed molecular characterisation of the aromatic fraction was acquired using HPLC, GC and GC/MS. Then, quantified individual aromatic compounds were lumped into six molecular classes: BTXN, methylaromatics, alkylaromatics, naphthenoaromatics, indenes and sulphur-containing aromatics. Pyrolyses of the aromatic fraction were performed in gold tubes at 100 bars and different temperature/time conditions in a wide range (1 to 93%) of global conversion. Pyrolysis effluents were analysed and lumped into classes. The pyrolysis data were used to elaborate a semi-empirical kinetic scheme of 13 stoichiometric reactions for the primary and secondary cracking of the unstable classes. The scheme kinetic parameters were first estimated, and then numerically optimised, with the constraints of mass balance and hydrogen conservation.

A set of pyrolysis experiments was performed at 375 °C under high pressures: 400, 800 and 1200 bars. Increasing slowing down in conversion rate with increasing pressure was thus observed compared to experiments at 100 bars. A slight selective effect of pressure on the different aromatic classes of the charge and on the product distribution was evidenced. The extrapolation of the kinetic model to the conditions of Elgin Field (North Sea) showed that pressure effect should shift the thermal cracking of light aromatics to higher temperatures by almost 8 °C.

Keywords: Crude oil, thermal cracking, pyrolysis, closed system, aromatic fraction, kinetics, compositional modelling, pressure effect.