

Paléogénèse du pétrole et applications industrielles

Agnès Oberlin et Sylvie Bonnamy

Résumé

Lorsque la matière organique s'enfouit dans les sédiments, elle subit le gradient géothermique et s'enrichit en carbone jusqu'à 90 % (houillification). Au-delà, le métamorphisme agit (anthracites : 98 % C, graphite : carbone pur). La matière dispersée (algues, plancton, pollens) produit les kérogènes, générateurs du pétrole, et la matière accumulée (plantes) produit les charbons. Tous les carbones industriels sont des dérivés de ce carbone biologique. Houillification (100-200 °C, > 10⁶ ans) et carbonisation (~ 1 000 °C, quelques heures) suivent les mêmes étapes. Après ramollissement, des hydrocarbures de plus en plus légers se dégagent (formation du pétrole ou des charbons), puis des gaz. Des unités aromatiques (USB) se forment, puis s'orientent parallèlement en domaines (OML) dont la taille dépend de la composition élémentaire du précurseur (teneur en C, H, O, N, S variable). Au laboratoire, le carbone pur s'obtient vers 2 000 °C. Les différents degrés de graphitisation maximum dépendent de la composition du précurseur. La compréhension de l'évolution des matériaux carbonés durant leur houillification et carbonisation a permis de progresser dans les domaines de la prospection pétrolière, de la valorisation des produits lourds pétroliers et de l'élaboration de carbones activés ou de fibres de carbone.

Mots-clés

Kérogène, pétrole, carbonisation, houillification, unités structurales de base (USB).

Abstract

Oil paleogenesis and industrial applications

All natural or industrial carbon products derive from biological carbon by progressive burial of organic matter. Carbonaceous geoprecursors (kerogens parent-rock of oils, coals and all their derivative industrial products) are classified into three types (I, II, III) according to their elemental composition (CHONS). In nature, thermal conversion under the geothermal gradient occurs (coalification). It is equivalent to carbonization performed in laboratory: removal of more and more light hydrocarbons (catagenesis: oil window), then of gases (metagenesis: gas window), correlatively the carbon content of the residue increases. The coalification and carbonization events are the BSU formation, then their self-associations into local molecular orientation of various sizes. At solidification, the carbon content is 80-90%. In the nature, subsequent evolutions to pure carbon lead to the formation of anthracites and graphite if subsequent metamorphism or tectonic stresses occur. When carbonaceous materials are heat treated, it is only after removal of defects at the boundaries between BSU that eventual graphitization occurs (3 000 °C). Understanding of coalification and carbonization mechanisms was of significant interest in fields such as petroleum prospecting, heavy oils hydroconversion, activated carbons synthesis, carbon fibers...

Keywords

Kerogen, oil, carbonization, coalification, basic structural units (BSU).

Tous les produits carbonés naturels ou industriels proviennent du carbone biologique par l'enfouissement progressif de la matière vivante [1-3]. Lorsqu'un être vivant meurt, il sédimente et s'enfouit progressivement, d'abord en milieu aérobie (fermentation), puis anaérobie. Le travail bactérien coupe les macromolécules organiques en fragments plus petits qui se recomposent en « géomacromolécules » comportant les mêmes atomes : C, H, O, N, S. Toutefois, les pourcentages atomiques relatifs de ces « géoprécurseurs » sont extrêmement variables selon les êtres vivants et leur habitat. On les divise en trois grands groupes (séries I, II et III) dans lesquels se retrouveront tous les produits de composition voisine. La série I contient les produits très riches en hydrogène (rapport atomique : $H/C_{at} = 1,8-1,5$) et pratiquement dépourvus d'oxygène ($O/C_{at} \leq 0,1$). Ils sont issus d'organismes d'eaux douces ou saumâtres (algues, pollens...). La série II correspond au milieu marin (algues, plancton...), H/C_{at} reste élevé (1,6-1,2) et O/C_{at} varie entre 0,1 et 0,3. Les organismes terrestres issus des plantes (série III) sont pauvres en hydrogène ($H/C_{at} = 0,9-1,2$), mais très riches en oxygène ($O/C_{at} = 0,2-0,4$). Le soufre et l'azote sont

ubiquistes. Partant de ces données, il est tout à fait possible de placer le point figuratif d'un échantillon quelconque, fut-il industriel, dans un diagramme $H/C_{at} - O/C_{at}$ et/ou $H/C_{at} - S/C_{at}$, etc. (diagramme de van Krevelen [4]). Il est également possible de suivre ce point au fur et à mesure que sa composition élémentaire va changer (figure 1).

Parmi l'infinité de matières organiques initiales disponibles, on arrive finalement à des géoprécurseurs, soit en phase dispersée : ce sont les kérogènes générateurs du pétrole ; soit en phase accumulée : ce sont les charbons. On arrive aussi à tous les produits industriels secondaires, nécessairement dérivés des kérogènes et des charbons : produits pétroliers de toutes sortes, goudrons et brais ex-charbons, polymères organiques conduisant aux résines et aux différentes matières plastiques, etc.

Houillification et carbonisation

Le premier stade qui se produit dans la nature, dit immature, s'appelle « diagenèse » en géochimie. Ce stade, qui va fournir des macromolécules complexes, finit vers

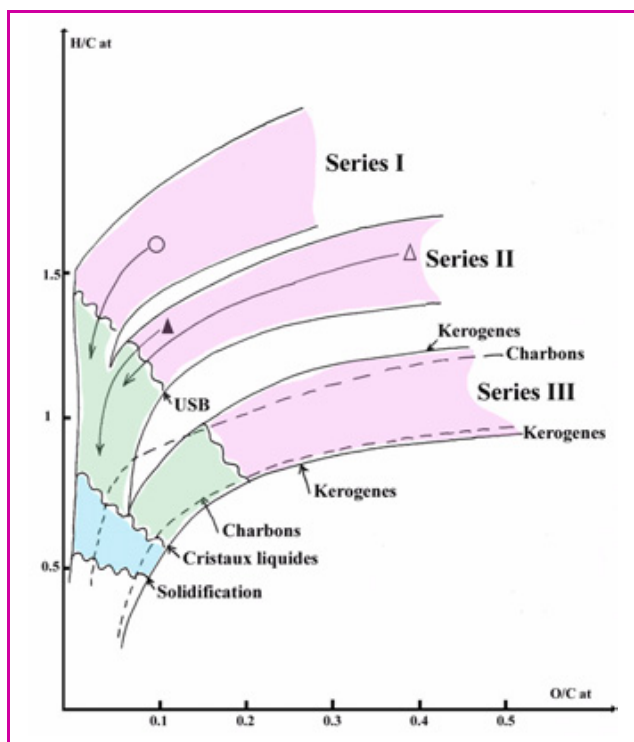


Figure 1 - Diagramme de van Krevelen montrant les chemins d'évolution des principaux types de kérogènes (roches mères des pétroles) et domaines d'existence des charbons.

1 000 m de profondeur, avec 40-60 % de carbone et un H/C_{at} de 1,4-0,9.

Lorsque le gradient géothermique (30 °C.km⁻¹) se fait sentir, la conversion thermique qui s'ensuit s'opère de façon identique à la carbonisation primaire faite en laboratoire. Elle sera fonction de la pression, de la température et du temps. La conversion naturelle souvent appelée « houillification » correspond à la catagenèse. Elle se termine vers 1 500-3 000 m avec 80-90 % de carbone, au bout de quelques millions d'années. Effectuée en laboratoire, la carbonisation primaire se produit en quelques heures (généralement avec une vitesse de 4 °C.min⁻¹) et se termine vers 600-800 °C.

Dans tous les cas, le processus est le même : le précurseur commence à perdre des hydrocarbures de plus en plus légers, puis des gaz non condensables, et s'enrichit en carbone (de 60 à 90 %). Son point figuratif se déplace dans le diagramme de van Krevelen (figure 1) vers le pôle carbone. Au départ, la macromolécule se coupe (ramollissement) et de petites unités polyaromatiques (unités structurales de base ou USB < 1 nm) se forment, en suspension dans les molécules les plus légères, qui elles-mêmes s'évacuent progressivement sous forme de volatiles (hydrocarbures). Le milieu suspensif se concentre et la vitesse de départ des hydrocarbures passe par un maximum (formation optimum du pétrole dans la nature). C'est à ce moment que les USB s'auto-associent en nuages orientés et des cristaux liquides démixent (orientations moléculaires locales ou OML). La démixtion des OML se produit pour un H/C_{at} voisin de 0,8-0,7. Ensuite, la production d'hydrocarbures (aussi bien dans la nature qu'en laboratoire) décroît puis s'annule, tandis que le liquide suspensif disparaît. Les OML croissent et envahissent toute la masse, et la matière carbonée, de moins en moins plastique, solidifie soudainement (H/C_{at} est alors toujours voisin de 0,5). Dans

la nature, la carbonisation primaire s'appelle catagenèse (fenêtre à huile). Le pétrole produit a généralement migré vers un réservoir.

Si les USB sont sensiblement les mêmes, quel que soit le précurseur (naturel ou industriel), elles sont constituées d'un empilement de deux ou trois molécules de coronène (C₂₄H₁₂), avec un encombrement stérique infiniment variable. En effet, à leur formation, elles ont saturé leurs liaisons de bord avec les groupes fonctionnels disponibles : CH aliphatique, CH aromatique, fonctions oxygénées, soufrées ou azotées. Leurs modes d'auto-association, et par conséquent la taille et la forme des cristaux liquides formant les OML, vont être extrêmement variables. On trouvera depuis des sphères (mésophases de Brooks et Taylor) de taille multimicrométrique jusqu'à des ellipsoïdes micrométriques, puis des domaines à contours digités nanométriques, dont la taille décroît de 200-300 nm à 5 nm. Cette dégradation est exclusivement due à la décroissance de H/C_{at} (liquide suspensif disponible au moment où se forme l'OML) et à l'augmentation du nombre de groupes réticulants fixés sur les bords des USB. En effet, l'oxygène (fonctions éthers par exemple), comme le soufre, peuvent ponter deux USB voisines et en diminuer la mobilité dans le liquide suspensif. L'auto-association étant ainsi limitée, l'OML décroît en taille et en plasticité (sphère, ellipsoïde, contours irréguliers). A la limite, lorsque la quantité initiale de réticulants est trop grande, le matériau reste constamment formé d'USB orientées au hasard et il est solide tout au long de sa transformation (oxychar [4]).

Si l'on considère, dans la figure 1, le déplacement de tous les précurseurs possibles, les chemins suivis sont rassemblés dans trois bandes spécifiques de chaque série. Que le précurseur soit un kérogène, un charbon ou un quelconque dérivé industriel, il suivra le chemin que lui impose la composition élémentaire initiale lors de sa houillification ou de sa carbonisation. Ceci est illustré dans la figure 1 par les chemins d'évolution du cercle et du triangle plein qui représentent la carbonisation d'un échantillon naturel peu évolué, et par le chemin du triangle vide qui est la carbonisation d'une substance modèle. Il y a une complète gémellité entre houillification et carbonisation primaire, notamment pour la formation des USB, l'apparition de l'OML et la solidification.

C'est au cours de l'étape ultime vers le carbone pur que nature et industrie se séparent. Dans la nature, au stade de la métagenèse, que suivra le métamorphisme, le carbone pur n'existe pas, si ce n'est sous forme de graphite ou de « nouveaux carbones » d'origine indéterminée. La houillification s'arrête au niveau des anthracites ou des « semi-graphites », vers 98 % de carbone et un H/C_{at} de 0,3. C'est au cours de la métagenèse, et après, qu'interviennent toutes les anomalies responsables de la formation du graphite [5] (contraintes tectoniques de cisaillement), des coques naturels, etc. S'ajoutent en effet au gradient géothermique les effets de température ou de pression anormales (volcanisme, intrusions magmatiques...) [6-7], etc.

Disons seulement qu'à la solidification, les USB ont perdu la plupart de leurs groupes fonctionnels, à l'exception des CH aromatiques dont le départ subséquent produira des liaisons pendantes (maximum de spins en RPE). A la solidification même, les USB sont encore assez flexibles pour qu'une réorganisation soit possible sous forme d'un rapprochement et d'une amélioration de l'orientation préférentielle. En même temps, la recombinaison progressive des liaisons pendantes permettra la soudure latérale des USB en couches aromatiques distordues, dont

les derniers défauts s'élimineront soudainement vers 2 000 °C pour permettre la graphitisation éventuelle vers 3 000 °C. Celle-ci sera d'autant plus prononcée que l'OML initiale sera plus grande. Cependant, elle n'est complète que dans le graphite naturel, et elle est nulle pour toutes les OML de taille inférieure à quelques nanomètres (voir détails dans [2-3, 8-9]).

Applications industrielles

La compréhension du mécanisme commun à la houillification et à la carbonisation a déterminé ou suggéré de nombreuses applications dont l'une des premières est la prospection pétrolière. La *figure 2* montre deux kérogènes ayant atteint naturellement le stade d'OML. Le premier appartient à la série I (grandes OML), le second à la série III (petites OML). Le premier a fourni abondamment du pétrole qui a migré, pas le second. La *figure 3* montre deux kérogènes immatures (*figure 3a*) qui ont été carbonisés dans les mêmes conditions. Celui de la *figure 3b* (OML de taille moyenne) appartient à la série II et présente donc un bon potentiel pétrolier. Celui de la *figure 3c* est encore meilleur car il présente une OML de série I. Il faut noter que l'OML (démixtion des cristaux liquides) apparaissant lorsque toutes les bandes se recouvrent dans le diagramme de van Krevelen (*figure 1*), l'analyse élémentaire n'apporte aucune donnée utilisable.

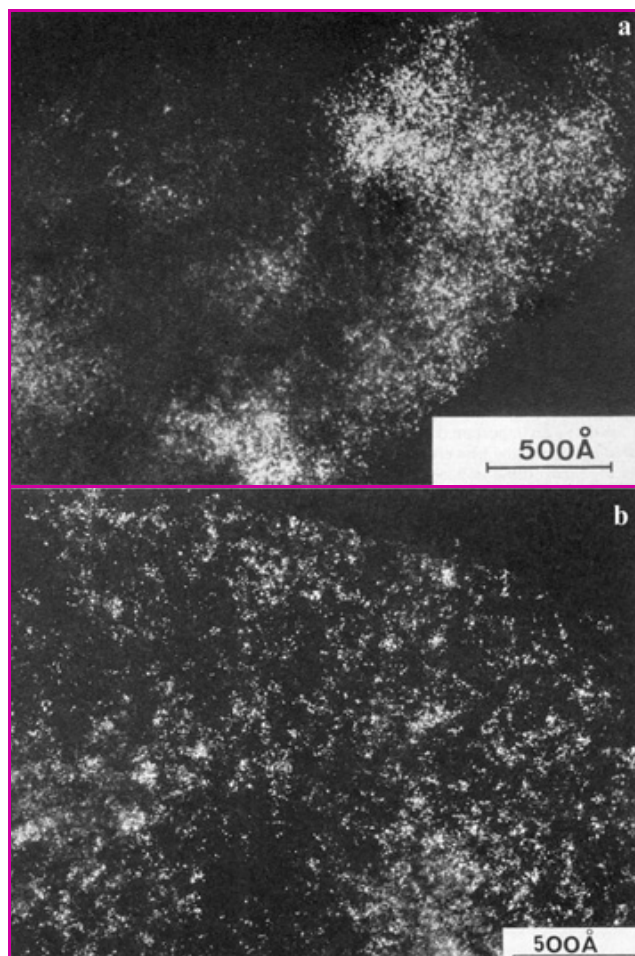


Figure 2 - Kérogènes naturellement évolués.
a) série I (grandes OML) ; b) série III (petites OML).
Images de MET, fonds noirs 002 (voir encadré).

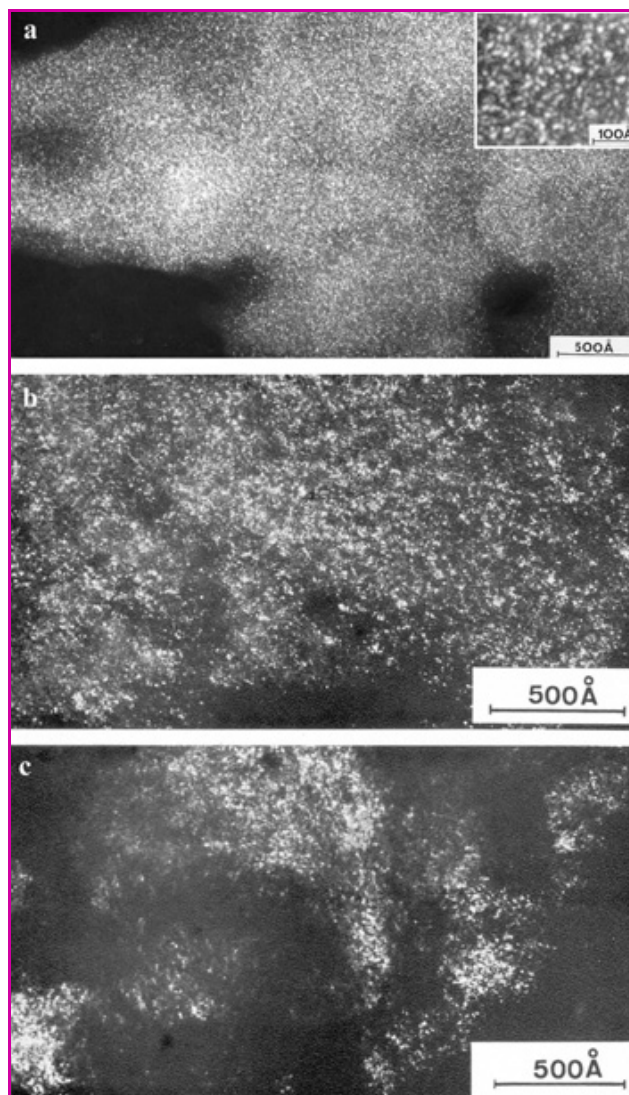


Figure 3 - a) kérogène immature ; b) kérogène de série II après carbonisation : OML de taille « moyenne », donc bon potentiel pétrolier ; c) kérogène de série I après carbonisation : grandes OML, donc meilleur potentiel pétrolier.
Images de MET, fonds noirs 002 (voir encadré).

La technique MET

Dans un microscope électronique par transmission (MET), les différents modes ne dépendent que de la lentille objectif. Le diagramme de diffraction électronique de l'objet se forme dans le plan focal de la lentille (plan d'Abbe) et l'image au plan de Gauss, de sorte que la première transformée de Fourier de l'objet est dans le plan d'Abbe (espace réciproque). La transformée de la transformée est dans le plan de Gauss (restitution de l'espace réel de l'objet). Il suffit de sélectionner un seul faisceau diffracté hkl dans le diagramme de diffraction électronique de l'objet à l'aide d'un petit diaphragme pour obtenir une image hkl brillante sur fond sombre de la région de l'objet qui a émis le faisceau hkl choisi. Si l'on sélectionne un faisceau 002 correspondant aux couches aromatiques sous l'angle de Bragg 002 (environ 0,3°), donc pratiquement vues sur la tranche, on obtiendra les images des *figures 2* et 3.

La simulation thermique, comme la carbonisation contrôlée, est un outil ubiquiste car les raffineurs cherchent toujours à valoriser leurs produits lourds pour récupérer encore et toujours des produits légers plus onéreux, de même que les industries du carbone cherchent des matières premières de plus en plus sophistiquées pour des applications de plus en plus pointues.

Nous choisirons l'hydroconversion catalytique comme exemple du premier cas [10] et les carbones activés pour le second cas [9]. Le principe de l'hydroconversion est de produire, à partir d'un résidu de distillation du pétrole (qui a déjà donné de l'essence et divers produits légers) et à l'aide d'un catalyseur, un produit liquide contenant tout l'hydrogène encore disponible dans le résidu de distillation, et de rejeter un solide déshydrogéné, le « coke », définitivement irrécupérable. Puisque nous venons de montrer que l'étendue de l'OML, c'est-à-dire la taille des cristaux liquides démixés, est l'empreinte digitale du potentiel pétrolier, le catalyseur optimum fournira un produit liquide à taille d'OML maximum et un « coke » idéal dépourvu d'OML. C'est ce qui a été réalisé à partir d'un résidu de distillation sous vide de l'huile Safaniya et le catalyseur le plus efficace : le napté-nate de molybdène, sous 7,5 MPa de pression d'hydrogène entre 400 et 500 °C. Le « coke » résiduel est dépourvu d'OML et contient tout le catalyseur. Après carbonisation, le produit liquide montre des OML d'étendue maximum (texture fibreuse grossière). Le rapport H/C_{at} passe de 1,5 pour le résidu initial à 1,6-1,7 pour le produit liquide.

Un carbone activé est un carbone microporeux [9] dont on a amélioré au maximum l'accessibilité des pores à divers gaz ou liquides. Lorsque l'on carbonise un précurseur, celui qui fournit de grandes OML est macroporeux. Plus la taille de l'OML décroît, plus les pores sont petits. Un matériau de série III par exemple, après traitement thermique (figure 3a) sera microporeux, un matériau de série II (figure 3b) sera mésoporeux et un brai sera macroporeux (pores millimétriques). On aura donc tendance à préparer des carbones activés à partir de précurseurs fortement oxygénés (tissus végétaux essentiellement).

Conclusion

On peut d'avance prévoir que la texture d'une matière carbonée, à tous les stades de son évolution naturelle ou industrielle, sera dépendante des capacités d'auto-association des unités élémentaires qui la constituent. Si ces capacités sont réduites (abondance de réticulants O ou S), les OML seront très petites, le carbone final sera micro- ou nanoporeux, fragile mécaniquement, isolant thermique et électrique. Si l'on réussit par des contraintes appropriées à lui donner une symétrie axiale (filage), la fibre carbonisée aura une excellente résistance à la rupture et un module de Young médiocre (fibres dites « haute ténacité ») [11]. Au fur

et à mesure de la croissance en taille des cristaux liquides formés, la taille des pores croîtra jusqu'à obtenir des lamelles, conductrices thermiquement et électriquement, et des fibres de très haut module.

Il résulte de toutes ces données que la matière organique, plus ou moins évoluée, qui dérive du cycle biologique de la nature, est tout à la fois omniprésente autour de nous comme constituant terrestre, mais aussi comme matière première et comme produit fini.

Références

- [1] *Kerogen*, B. Durand (ed), Éditions Technip, Paris, **1980**, p. 519.
- [2] Oberlin A., High-resolution TEM studies of carbonization and graphitization, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 22, P.A. Thrower (ed), Marcel Dekker, New York, **1989**, p. 1-143.
- [3] Oberlin A., Bonnamy S., Rouxhet P.G., Colloidal and supramolecular aspects of carbon, *Chemistry and Physics of Carbon*, vol. 26, P.A. Thrower, L.R. Radovic (eds), Marcel Dekker, New York, **1999**, p. 1-148.
- [4] van Krevelen D.W., *Coal*, 3rd ed., Elsevier, Amsterdam, **1993**, p. 979.
- [5] Bonijoly M., Oberlin M., Oberlin A., A possible mechanism for natural graphite formation, *Int. J. Coal Geol.*, **1982**, 1, p. 283.
- [6] De Fontone S., Oberlin A., Inagaki M., Characterization by electron microscopy of carbon phases in hard carbons when heat-treated under pressure, *J. Mater. Sci.*, **1980**, 15, p. 909.
- [7] Donnet J.-B., Oberlin A., Chuan X.Y., Bonnamy S., Wang T.K., Cacciaguerra T., Pineau A., Bai Z.Q., Cui R.G., Vandenbroucke M., Natural carbonaceous matters and new carbons in high maturity geological samples, *Organic Geochemistry*, soumis, **2005**.
- [8] Boulmier J.L., Oberlin A., Rouzaud J.N., Villey M., Natural organic matters and carbonaceous materials: a preferential field of application for TEM, *Scanning electron microscopy*, vol. IV, SEM Inc., AMF O'Hare Chicago, **1982**, p. 1523-1538.
- [9] Oberlin A., Microtextures et propriétés des matières carbonées, *J. Microsc. Spectrosc. Electron.*, **1982**, 7, p. 327. Le lecteur trouvera des compléments d'information sur les carbons actifs à la page 100 de ce numéro (article de X. Py, B. Cagnon et A. Guillot).
- [10] Lambert F., Études structurales et microtexturales de matériaux carbonés : application à l'hydroconversion catalytique, thèse de doctorat, Université d'Orléans, **1995**.
- [11] Delhaes P., Olry P., Fibres de carbone et matériaux composites, *L'Act. Chim.*, **2006**, 295-296, p. 42.



A. Oberlin

Agnès Oberlin

est directeur de recherche CNRS*.



S. Bonnamy

Sylvie Bonnamy (auteur correspondant)

est directeur de recherche CNRS au Centre de recherche sur la matière divisée**.

* CNRS, Mas Andrieu, 34380 Argelliers.
Tél. : 04 67 57 40 18. Fax : 04 67 57 75 59.

** CRMD, CNRS-Université d'Orléans, 1B rue de la Férollerie, 45071 Orléans Cedex 2.
Tél. : 02 38 25 53 66. Fax : 02 38 25 53 76.
Courriel : sylvie.bonnamy@cnsr-orleans.fr



ECC1
1st European Chemistry Congress
27-31 août 2006 à Budapest (Hongrie)

• <http://www.euchems-budapest2006.hu>