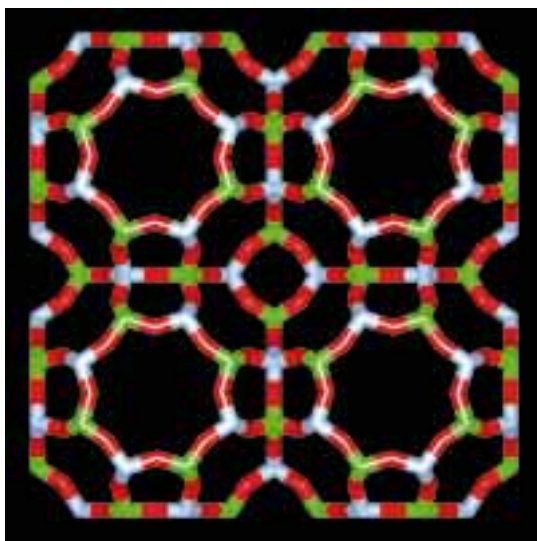


Zéolithes Tamis et pièges à molécules

Les zéolithes servent au raffinage du pétrole et à la fabrication de 80% des produits manufacturés

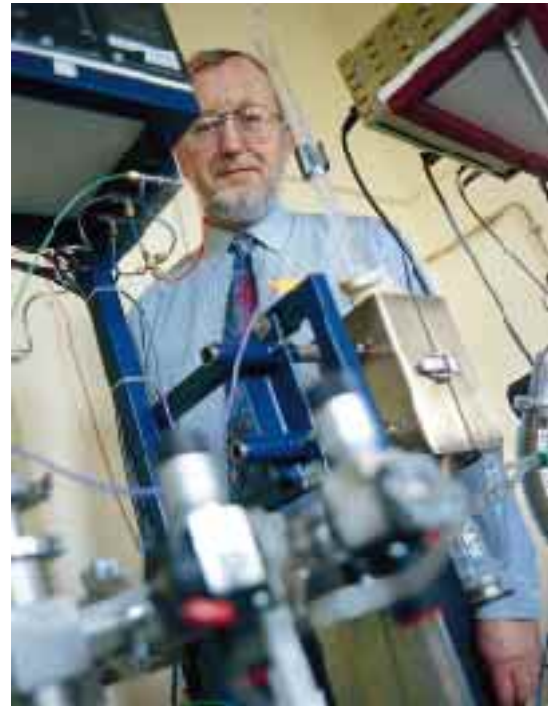
L'activité humaine des pays développés repose en grande partie sur le pétrole. Sans lui, pas de carburants automobiles, pas de polymères et plastiques pour l'isolation, l'habillement ou les véhicules automobiles. Mais cela se traduit par des effets négatifs sur l'environnement. La pollution par les oxydes d'azote, le carburant imbrûlé et les suies des gaz d'échappement pose des problèmes de plus en plus graves dans les grandes villes. Les normes anti-pollution ont toutefois amené des progrès importants avec l'amélioration des moteurs, la mise au point de carburants plus propres (sans plomb, moins de soufre, etc.) et l'introduction de pots catalytiques.

Pour ces représentations de structure de zéolithes, les atomes d'oxygène sont en rouge, ceux de silicium en vert et ceux d'aluminium en bleu clair. Pour les molécules, le carbone est en bleu foncé et l'hydrogène en violet. De gauche à droite : structure de la zéolithe A ; molécule de benzène à l'intérieur de la supercage de la zéolithe Y ; vue en perspective de la structure globale de la zéolithe ZSM-5. Ces images ont été réalisées à partir des logiciels de modélisation moléculaire Cerius 2 et WebLab Viewer (MSI) par Dominique Martin, maître de conférences.



La catalyse joue un rôle essentiel dans ces récents progrès.

«Un catalyseur, explique Michel Guisnet, professeur et chercheur au laboratoire de catalyse en chimie organique du CNRS et de l'Univer-



sité de Poitiers, est un composé qui, sans être consommé, augmente considérablement la vitesse des réactions chimiques et permet d'obtenir préférentiellement le produit souhaité.»

Les zéolithes, des solides cristallisés sur lesquels son équipe travaille, sont les catalyseurs les plus utilisés en raffinage du pétrole et en pétrochimie. Découvertes en 1756, les zéolithes existent dans les roches volcaniques ou dans les bassins sédimentaires. Par contre, seules les zéolithes préparées industriellement peuvent être utilisées comme catalyseurs. L'introduction des zéolithes synthétiques, au début des années 1970, a révolutionné l'industrie du raffinage du pétrole.

Le pétrole est un mélange complexe d'hydrocarbures, dont certains d'entre eux contiennent des chaînes de plus de 50 à 100 carbones. Or, les carburants doivent être composés de molécules ayant de 4 à 20 carbones pour les essences et de 10 à 20 carbones pour les carburants diesel. Une des étapes essentielles du raffinage est le craquage catalytique, qui consiste à briser les chaînes carbonées du pétrole pour obtenir des hydrocarbures plus légers. La réaction se fait en quelques secondes à haute température, à l'aide de la zéolithe Y (ou Faujasite). La moitié du pétrole utilisé dans le monde subit ce craquage, ce qui correspond à environ 1,5 milliard de tonnes par an.

Pour pallier la baisse d'indice d'octane (voir encadré) due à l'interdiction progressive d'ajouts de plomb dans les essences, les raffineurs ont travaillé essentiellement à la modification de la zéolithe utilisée en craquage. La production des carburants diesel passe par un craquage en présence d'hydrogène sous pres-

● Emmanuelle Bergeron
Photo Bruno Veyssset

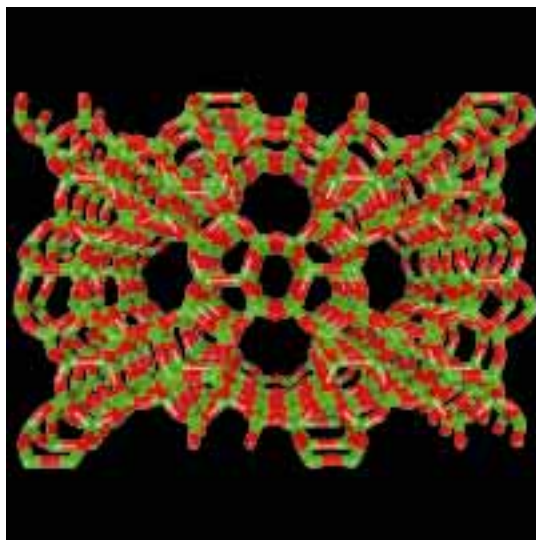
sion (hydrocraquage) et nécessite aussi une zéolithe comme catalyseur. Les zéolithes servent également à la séparation de mélanges dans la reformulation des carburants. L'une d'entre elles permet d'emprisonner les molécules d'alcanes linéaires et de laisser passer les alcanes ramifiés, qui ont un très bon indice d'octane. «*Nous travaillons beaucoup dans ces domaines de la catalyse et de la séparation sélective sur zéolithes avec l'Institut français du pétrole, ce qui nous permet de trouver des applications directes à nos recherches*», précise Michel Guisnet.

Si les zéolithes suscitent un tel intérêt, c'est qu'elles sont constituées d'un arrangement tridimensionnel de canaux et de cages. La taille des orifices, pouvant atteindre jusqu'à 50% de leur volume, voisine celle des molécules organiques, ce qui permet d'utiliser les zéolithes comme tamis moléculaires pour la séparation. Un autre intérêt des zéolithes est qu'elles contiennent une grande densité de centres acides à l'intérieur de leur structure tout en demeurant des composés non corrosifs et non polluants. Les protons, qui forment l'acidité, se situent à l'intérieur des cages, de sorte que cette poudre blanche peut être touchée sans danger mais son action est aussi forte que l'acide sulfurique. La préparation de l'éthylbenzène, précurseur du polystyrène est un procédé qui nécessite une acidité très forte, dans lequel la zéolithe ZSM-5 a remplacé des solutions acides corrosives et polluantes.

En termes de quantités, ce sont les zéolithes de type A, incorporées aux lessives et aux détergents, qui sont les plus utilisées. Très éco-

nomiques à produire, elles remplacent peu à peu les phosphates, qui conduisent au développement d'algues et à l'eutrophisation des rivières. En France, les eaux sont dites dures puisqu'elles contiennent beaucoup de calcium

et de magnésium. Les zéolithes ont la propriété d'échanger les cations, ce qui permet d'adoucir l'eau et facilite l'action des agents tensioactifs des lessives qui solubilisent les salissures du linge. Les zéolithes ont été appelées «roches qui bouillent», puisque lorsqu'on chauffe ces minéraux, ils semblent bouillir. Une des propriétés essentielles des zéolithes est d'attirer très fortement les molécules d'eau. On s'en sert comme séchants pour la fabrication de doubles vitrages ou la purification (l'élimination de l'eau) du gaz naturel. Ces granulés peuvent aussi servir au traitement des déchets radioactifs. Lors de l'accident nucléaire de Three Miles Island, les ions radioactifs (césium et strontium) de l'eau contaminée ont été captés dans une zéolithe qui, par chauffage, a été transformée en verre, permettant un stockage très facile dans un volume réduit

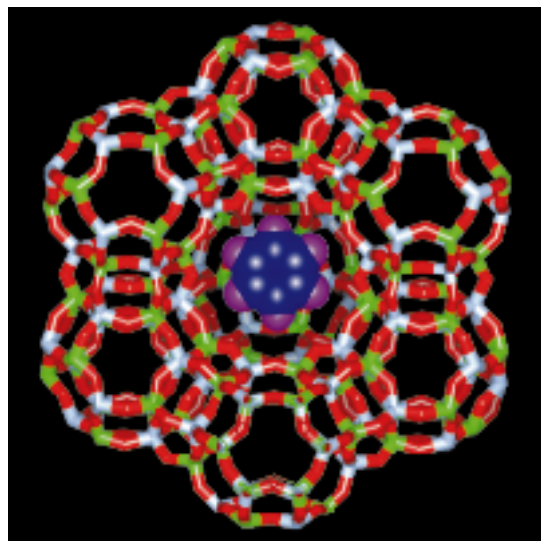


Une recherche très active a permis la synthèse d'environ 140 types de zéolithes alors que seulement une cinquantaine ont été découvertes à l'état naturel. Les zéolithes naturelles peuvent servir d'isolants thermiques. Ajoutées à la nourriture animale, elles peuvent aussi améliorer l'état de santé et la croissance des animaux en piégeant certains déchets toxiques. En aquaculture, elles permettent l'épuration de l'eau. Sur les terrains de golf, elles sont mélangées aux graines pour permettre une meilleure croissance du gazon. Elles peuvent aussi être incorporées aux essuie-mains, limitant le développement des bactéries et donc les odeurs désagréables. Ces matériaux hautement adaptables permettent des réactions chimiques plus propres et plus sélectives : 80% des produits manufacturés ont rencontré une zéolithe lors de leur préparation. Les zéolithes ne cessent de nous étonner et sont appelées à de multiples autres applications. ■

Les moteurs et les essences

Les carburants actuels comportent des différences fondamentales. Dans le cas des moteurs à essence, un piston comprime le mélange air-carburant. Le carburant doit pouvoir supporter la compression jusqu'à ce que la bougie procède à l'allumage du mélange. L'indice d'octane d'une essence mesure la résistance des carburants à l'auto-allumage. Plus les hydrocarbures qui composent le carburant ont une structure chimique ramifiée, plus leur indice d'octane sera élevé et plus faible sera la consommation du moteur. Aujourd'hui les indices d'octane se situent autour de 90 à 98. Un point d'octane peut faire gagner jusqu'à 1% de consommation.

Pour les moteurs diesels, c'est l'inverse. Le mélange carburant-oxygène doit exploser spontanément sous l'effet de la compression. Un carburant diesel se caractérise par son indice de cétane, soit son aptitude à l'auto-inflammation. L'hydrocarbure idéal pour un moteur diesel est un hydrocarbure à chaîne linéaire. Plus faible sera l'indice d'octane, plus élevé sera l'indice de cétane. Le diesel a longtemps eu une mauvaise réputation et on a tendance à croire qu'il pollue plus. En fait, il pollue différemment. Il produit trois fois moins de CO, deux fois moins d'hydrocarbures, deux fois plus d'oxydes d'azote et beaucoup de suies.



nomiques à produire, elles remplacent peu à peu les phosphates, qui conduisent au développement d'algues et à l'eutrophisation des rivières. En France, les eaux sont dites dures puisqu'elles contiennent beaucoup de calcium