

A scanning electron micrograph (SEM) of a plant stem, showing a dense network of fine, fibrous structures. The image is monochromatic, with a color palette ranging from dark blue to light blue. The central focus is a large, rounded, bulbous structure, possibly a flower or fruit, which is surrounded by a complex web of thin, elongated fibers. The overall appearance is that of a highly detailed, intricate biological structure. The text "Une chimie très sélective" is overlaid in white, bold, sans-serif font. At the bottom, there is a white scale bar and technical data: "X1,000 10µm WD3".

Une chimie très sélective

X1,000 10µm WD3

Systemes catalytiques MEC – pour une catalyse «sur mesure»

Rudolf A. Overbeek, Frits M. Dautzenberg, Thomas F. Kellett

Les performances des réacteurs sont actuellement limitées par l'efficacité des catalyseurs classiques sous forme de pastilles, billes ou extrudés en vrac. Avec ses nouveaux systèmes catalytiques MEC (*Micro-Engineered Catalyst*), ABB améliore notablement le contact entre les réactifs et le catalyseur, augmentant le transfert de masse et de chaleur. Constitués d'une toile catalytique de microfibrilles de forte résistance mécanique, les systèmes MEC sont conçus et configurés pour optimiser l'écoulement des fluides. La souplesse de configuration et de taille des nouveaux systèmes catalytiques – facteur clé d'un bon bilan économique du procédé – contribue pour beaucoup à leur efficacité supérieure sur les autres catalyseurs et permet de construire des réacteurs plus petits. Les qualités intrinsèques des catalyseurs MEC ont déjà donné des résultats probants à l'échelle semi-commerciale dans des applications pétrochimiques, une première application commerciale étant prévue cette année.

Les produits pétrochimiques comme l'éthylène, le propylène et le styrène sont des matières premières entrant dans la fabrication de nombreux produits plastiques (ex., bouteilles de boissons non alcoolisées, lentilles de contact, pièces de moteurs et valves cardiaques artificielles) qui font aujourd'hui partie de notre quotidien. Citons également l'essence et le gazole, tout aussi indispensables, issus du raffinage du pétrole brut. La fabrication de tous ces produits génère des émissions polluantes qu'il faut contrôler. Pour que les techniques de production soient à la fois efficaces et respectueuses de l'environnement, les procédés chimiques doivent être complexes et les réactions parfaitement maîtrisées.

La pièce maîtresse

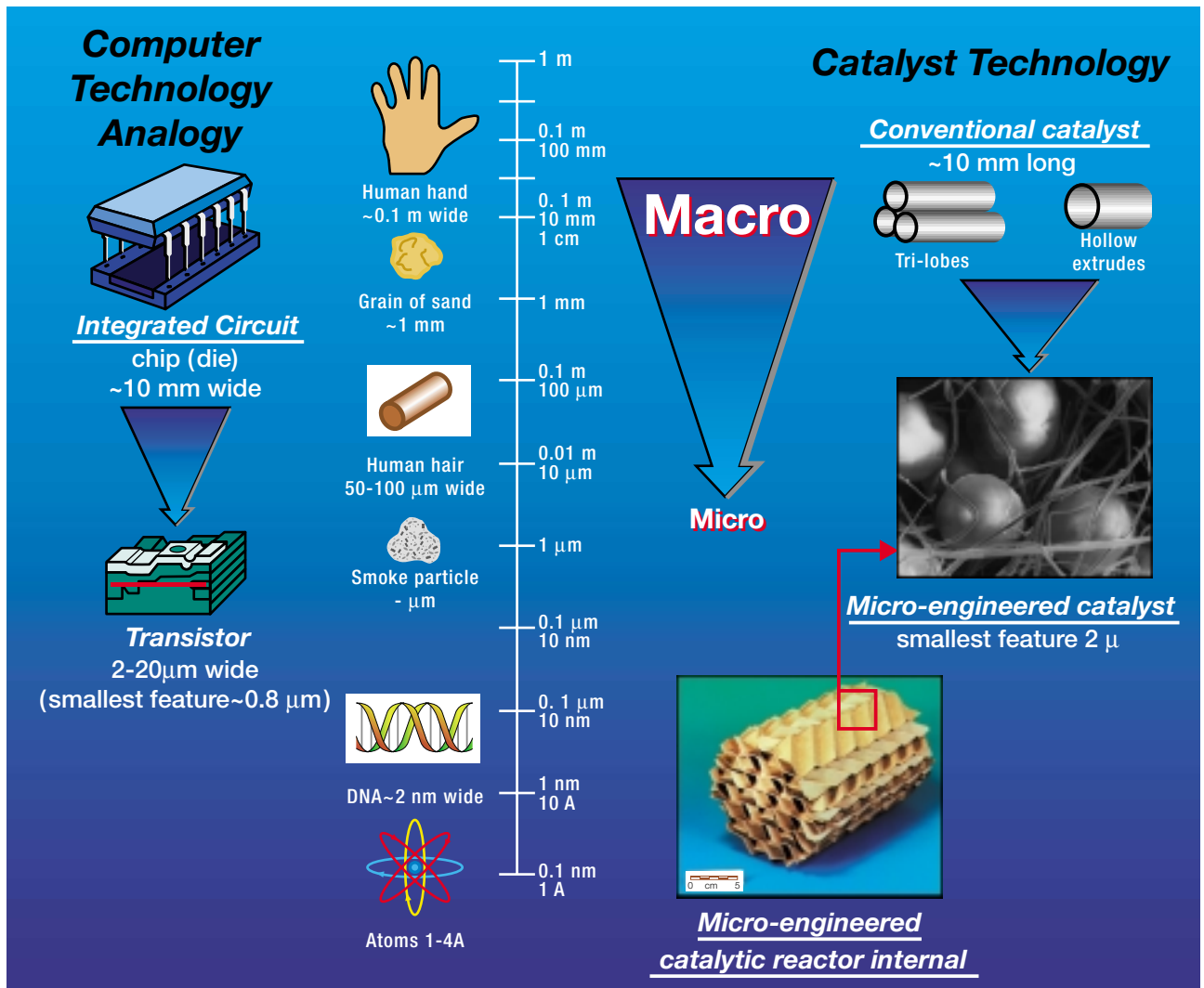
La catalyse – processus d'accélération d'une réaction chimique entre deux composés ou plus

par la présence d'un catalyseur – est au cœur de la plupart des procédés chimiques. Environ 90% des produits chimiques subissent une étape catalytique au cours de leur fabrication. En général, la clé de la rentabilité d'un procédé et du contrôle de la pollution réside dans l'étape de réaction avec une maîtrise des performances du réacteur et du catalyseur.

Le plus souvent, les catalyseurs sont des particules de la taille d'un millimètre (fabriquées sous forme de pastilles, billes ou extrudés), dans lesquelles on trouve les substances catalytiques actives. Dans un procédé catalytique classique, les réactifs circulent dans un réacteur rempli d'un catalyseur en vrac. Ce sont la disposition, la forme et la taille de ce dernier qui régissent l'écoulement des fluides et la chute de pression. Dans un lit catalytique fixe type, le comportement des écoulements est aléatoire, compliquant la prédiction et la maîtrise des écoule-

ments et des caractéristiques thermiques. L'efficacité des substances catalytiques actives peut également être faible car, bien souvent, seuls les sites actifs proches de la surface externe des particules entrent en jeu lors de la réaction. L'efficacité du catalyseur se situe alors bien en deçà du maximum théorique et son activité potentielle reste largement inexploitée. La consommation de matières premières et les coûts d'exploitation s'en trouvent accrus, de même que la production de sous-produits de faible valeur et de déchets.

Une équipe internationale d'ingénieurs chimistes ABB, en collaboration avec des chercheurs d'une université de renom, vient d'inventer un système qui améliore les performances des cycles réactionnels et catalytiques avec des particules de catalyseurs beaucoup plus petites que celles actuellement utilisées par les industriels.



1 «De macro à micro» ou les progrès de la technologie des catalyseurs ABB

Une toile catalytique de microfibrilles

La technologie des systèmes catalytiques MEC (*Micro-Engineered Catalyst*) permet d'accroître les performances des réacteurs avec des particules catalytiques extrêmement petites.

Le système MEC se compose en effet d'une structure catalytique de microfibrilles, plus fines qu'un cheveu, dans lesquelles sont emprisonnées des particules de catalyseur microscopiques. Ces particules sont environ 1.000 fois plus petites que celles actuellement utilisées dans l'industrie. Le parallèle entre cette miniaturisation et celle des composants électroniques est évident. Les transistors étaient à l'origine mille fois plus gros qu'à l'heure actuelle et, à taille égale, un circuit intégré comporte aujourd'hui

d'hui un grand nombre de transistors microscopiques 1.

La structure et la forme du nouveau matériau catalytique sont entièrement adaptables aux spécificités de l'application envisagée. Son nom anglais *Micro-engineered catalyst* (MEC) évoque un produit à la double qualité:

- Des particules de catalyseur de la taille du micron offrant une efficacité jamais atteinte par les substances catalytiques coûteuses.
- Un matériau configurable «sur mesure» pour une géométrie optimale en fonction du réacteur.

En améliorant de manière significative le contact entre les réactifs et le catalyseur, le transfert de masse est excellent, le transfert de chaleur est nettement amélioré et la chute de pression est

optimale dans le réacteur catalytique. Le système est conçu et configuré pour fabriquer plus de produits, plus efficacement et avec beaucoup moins de catalyseur. En autorisant une intégration plus étroite entre la technologie du catalyseur, la réaction et le procédé, le système réactionnel est en mesure d'atteindre des niveaux de performances jusqu'à présent impossibles pour une application commerciale. Plus performant, le catalyseur permet de réduire la taille des réacteurs, abaissant le coût d'investissement du système réactionnel et, par là-même, les dépenses d'exploitation du site industriel. Il constituera pour les clients d'ABB un levier de compétitivité et les aidera à mieux contrôler leurs émissions polluantes.

Les systèmes MEC, synonymes de performances optimisées

Les systèmes catalytiques MEC pourraient être considérés comme une opération unitaire fondamentale qui, au sein de la chaîne de réaction, peut être configurée pour optimiser les performances catalytiques afin d'améliorer:

- le transfert de masse
- le transfert de chaleur
- la densité du catalyseur
- la chute de pression.

La figure 2 illustre deux concepts actuels de la technologie MEC. Dans les deux cas, une feuille métallique, extrêmement poreuse, sert de support rigide à de microscopiques particules catalytiques.

Le recours aux techniques papetières

Le concept initial de «microparticules catalytiques encapsulées» était basé sur les techniques papetières par lesquelles des microfibrilles métalliques et des particules catalytiques sont ajoutées à la pâte de cellulose pour fabriquer un

papier composite. Ensuite, la cellulose est brûlée et les fibres métalliques sont frittées pour produire une feuille métallique rigide. Ce concept a été développé jusqu'à la phase semi-commerciale en coopération avec l'université d'Auburn (USA) et les laboratoires de recherche du Groupe ABB en Suède.

Du laboratoire à la qualification

Les recherches ont porté sur la fabrication de feuilles microfibreuses de la taille d'une main pour étudier la mise en forme et la pose en milieu humide du mélange cellulose/fibres métalliques. Un équipement de mélange simple a permis d'obtenir des feuilles de bonne qualité.

Les premiers essais à l'échelle semi-commerciale ont été réalisés au Centre de formation des papetiers suédois de Markaryd pendant l'été 1997. Environ 500 mètres de papier microfibreux de différents types furent fabriqués. La figure 3 présente deux des étapes de la fabrication.

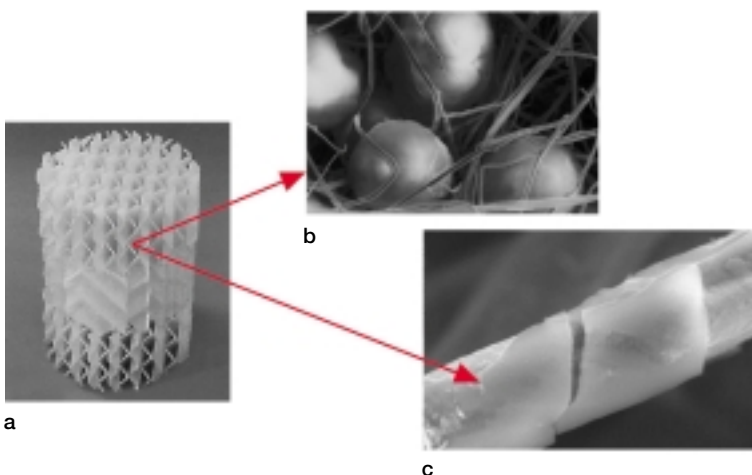
Les résultats de ces premiers essais, globalement positifs, ont démontré que les techniques

papetières pouvaient s'appliquer à la production de catalyseurs MEC. Plusieurs problèmes furent identifiés, notamment au niveau du mélange des microfibrilles métalliques/cellulosiques et du séquençement des différentes étapes. D'autres travaux de recherche, de développement et d'optimisation, au sein des laboratoires ABB en Suède et de l'université d'Auburn, ont débouché sur plusieurs solutions et innovations testées, à leur tour, lors d'une seconde campagne d'essais semi-commerciale en 1998.

Les différents concepts de fabrication ont fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets. Même si ces concepts semblent très prometteurs, plusieurs barrières technologiques demeurent avant d'envisager leur commercialisation.

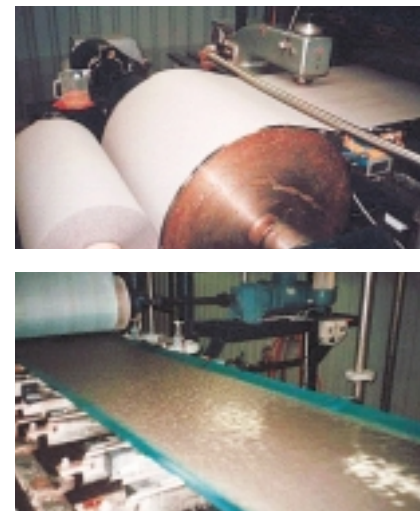
Une nouvelle technique de dépôt du catalyseur sur les microfibrilles

L'approche actuelle consiste à déposer le catalyseur sur les microfibrilles. Le matériau de support du MEC est en général une feuille métallique de microfibrilles. Les essais de revêtement de ce sup-



2 Les principaux concepts des systèmes MEC

- a Garnissage de réacteur en MEC fabriqué à partir de feuilles de fibres métalliques poreuses
- b Microparticules catalytiques encapsulées
- c Microcatalyseur enrobé



3 Lors des essais à l'échelle semi-commerciale effectués en Suède, quelque 500 mètres de papier microfibreux de différents types ont été produits. Deux étapes de la fabrication sont présentées ici.

port ont été réalisés en laboratoire suite aux développements effectués en interne à Bloomfield (USA) et dans les laboratoires du Groupe ABB à Heidelberg. En concentrant nos efforts dans cette voie, nous avons donné un réel coup d'accélérateur au programme de développement des catalyseurs MEC et avons obtenu un produit viable commercialement.

Technologies actuelles de revêtement

Pour revêtir des solides d'un matériau en poudre, plusieurs techniques économiques sont utilisées, dont les plus courantes sont le revêtement par pulvérisation, par immersion et par badigeonnage. Ces techniques présentent toutes des inconvénients qui limitent leur utilisation:

- Elles sont utilisées pour revêtir des structures simples.
- L'homogénéité du revêtement et le procédé lui-même sont intrinsèquement contrôlés par la tension superficielle et les propriétés mouillantes.
- Absence de contrôle direct efficace des propriétés du revêtement.

Un besoin technologique réel

Du fait de ces inconvénients, les technologies de revêtement actuelles se sont avérées inadaptées pour revêtir de manière uniforme chacune des microfibrilles. Le revêtement de la structure complexe tridimensionnelle de microfibrilles exigeait donc une technologie innovante plus performante. On désirait par ailleurs utiliser un paramètre de contrôle du procédé (ex., une grandeur électrique) pour maîtriser l'épaisseur du revêtement. Enfin, la technique devait être aussi économique que la technique par immersion ou badigeonnage.

Revêtement par électrophorèse

La technique du revêtement par électrophorèse fut étudiée pour voir si elle permettrait d'at-

teindre les objectifs de qualité définis. Cette technique, utilisée par ABB Flexible Automation pour le traitement de surface des carrosseries automobiles, est plus connue sous le nom de cataphorèse ou de peinture par électrophorèse. Elle repose sur des particules colloïdales (comme celles d'un microcatalyseur en poudre en suspension dans un fluide), mises en mouvement par l'action d'un champ électrique. En principe, ces particules, sous l'effet des charges électriques opposées de deux électrodes, migrent vers l'une d'elles. En l'atteignant, elles perdent leur propre charge et se déposent à sa surface. Ce procédé s'apparente à l'électrodéposition. Dans le cas des systèmes MEC, cependant, deux procédés entièrement nouveaux sont réalisés: revêtement d'un réseau fibreux tridimensionnel et revêtement contrôlé de chacune des fibres.

La double compétence des chercheurs du centre ABB d'Heidelberg (dans les procédés en question et en chimie des colloïdes) a facilité le développement de cette technologie de revêtement. Grâce à un réel travail d'équipe, un matériau doté d'une structure optimisée pour le revêtement par électrophorèse a été développé, avec volume poreux, morphologie des pores et diamètre des fibres bien définis. Parallèlement, l'équipe a développé tout un savoir-faire sur les catalyseurs en poudre et les suspensions colloïdales. La nouvelle technologie de revêtement constitue une véritable percée technologique pour les raisons suivantes:

- Elle permet le revêtement de structures complexes.
- Le procédé de revêtement est contrôlé par les grandeurs d'intensité et de tension.
- L'épaisseur du revêtement est contrôlée par les trois paramètres d'intensité, de tension et de temps.
- Le procédé est facilement automatisable.

Le résultat de l'opération de revêtement est illustré à la figure 4. Il montre clairement que chaque fibre de la structure tridimensionnelle

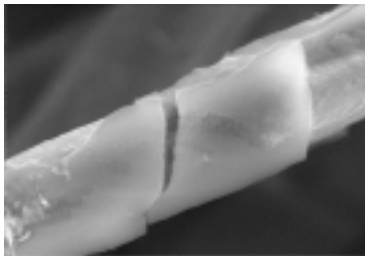
est entièrement recouverte. Cette technologie a fait l'objet de plusieurs dépôts de brevets.

Des garnissages catalytiques innovants

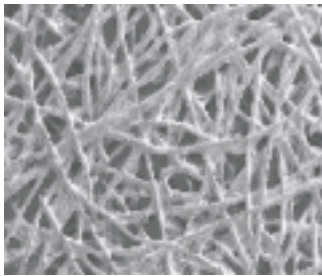
Grâce à l'étroite collaboration des différents intervenants au projet et par une utilisation spéciale de la base de connaissances des centres de recherches ABB en Suisse et en Suède, des structures catalytiques innovantes ont été conçues qui optimisent l'écoulement des fluides et le taux d'utilisation du catalyseur. Pour ce faire, ABB s'est appuyé sur son savoir-faire dans la conception des brûleurs et des turbines, exploitant largement les outils de simulation numérique d'écoulement des fluides (CFD) et les mesures détaillées d'aérodynamique pour étayer la conception des nouvelles structures.

Développement de la base de connaissances

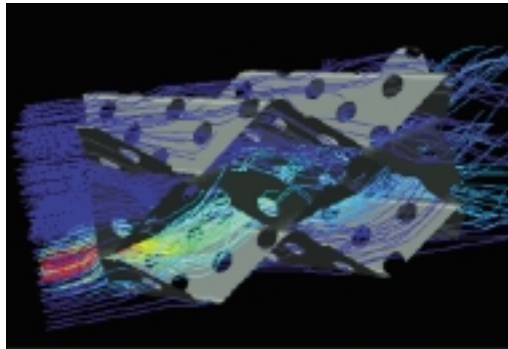
Les fondements ont été jetés par une étude détaillée des phénomènes d'écoulement et des critères de conception des lits structurés non-catalytiques. Les publications sur le sujet confirment que les phénomènes en surface, de même que la coalescence et la rupture délibérées de gouttelettes et de bulles, favorisent respectivement les transferts de chaleur et de masse à l'intérieur des lits. On a déduit de notre analyse géométrique que la solution idéale était un garnissage dont la géométrie répartirait l'écoulement des fluides de manière tridimensionnelle sans favoriser telle ou telle direction. A partir de là, l'équipe du projet développa un premier concept théorique de mélange et sa modélisation numérique où l'efficacité du mélange est définie comme une mesure du degré de mélange. Elle a également développé un algorithme de résolution des écoulements monophasique et biphasique au sein d'un réseau de fibres en utilisant des codes commercialisés de calcul CFD.



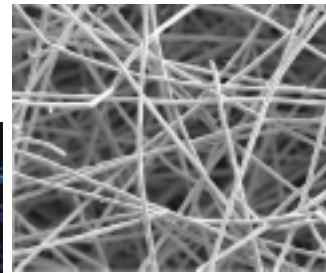
a



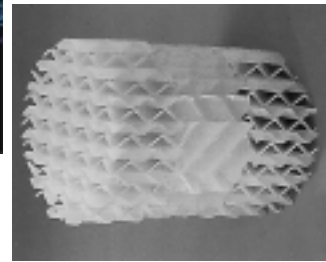
b



e



d



c

4 Le système catalytique MEC en détail

a Grossissement d'une fibre enrobée

b Toile de microfibres enrobées

c Garnissage MEC

d Toile de microfibres non enrobées

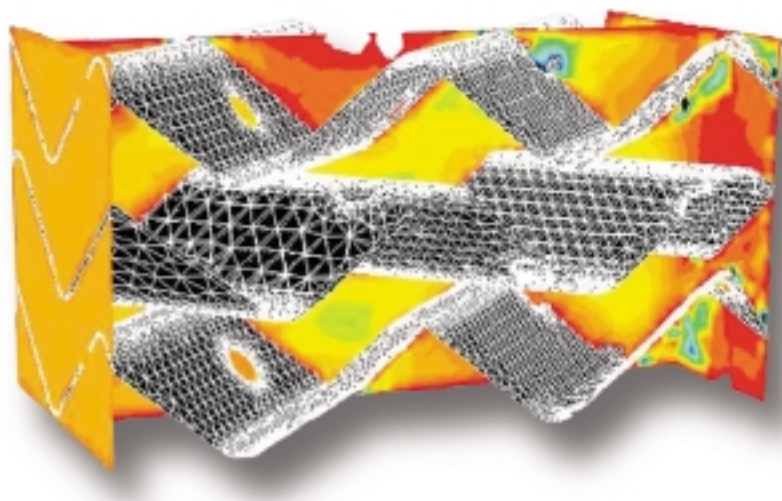
e Simulation numérique d'écoulement des fluides CFD dans une structure MEC

Etudes expérimentales

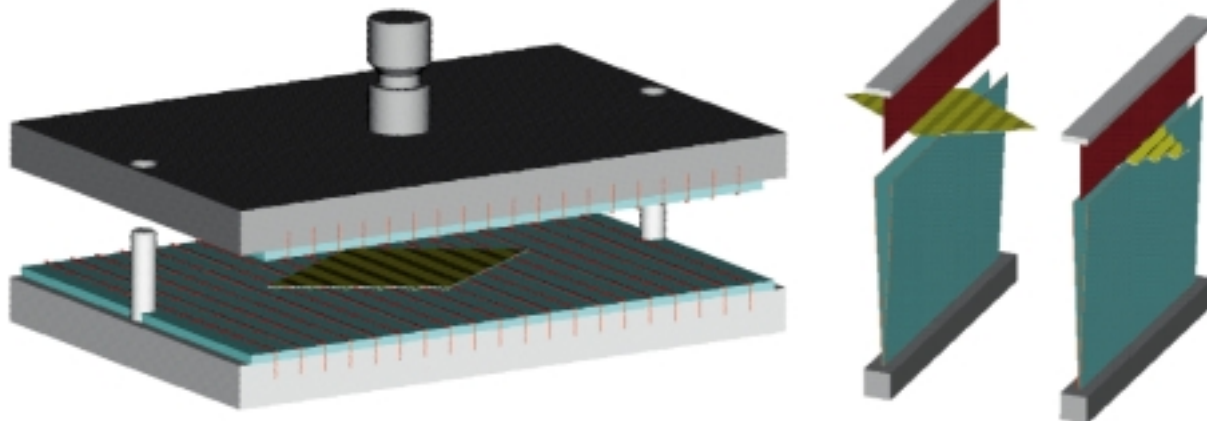
Dans le cadre du programme de développement initial, les chercheurs du centre de Baden en Suisse ont mis au point une série de techniques de comparaison des performances des garnissages disponibles sur le marché dans des environnements monophasique et biphasique. Parmi ces techniques, citons la simulation numérique des écoulements, les profils de vitesse de propagation Doppler, les mesures de chute de pression, la quantification de la répartition liquide/gaz biphasique et du transfert de masse (désorption du gaz d'un liquide). Ce travail a permis d'identifier les spécifications des garnissages structurés hautes performances dans divers milieux réactionnels. L'équipe du projet a dû concevoir des structures innovantes pour optimiser à la fois la répartition des fluides et la consommation de catalyseur. L'utilisation efficace de toute la surface de contact du substrat fibreux poreux, un des points forts des systèmes MEC, imposait des contraintes supplémentaires de conception.

Avec la simulation numérique CFD, les chercheurs en Suisse et en Suède ont optimisé l'écoulement des fluides dans le réseau fibreux interne tout en minimisant la chute de pression totale sur l'ensemble du garnissage. En utilisant

des mailles non-structurées pour créer rapidement le maillage, l'équipe suisse a modélisé en peu de temps des garnissages structurés disponibles dans le commerce en un écoulement monophasique et a comparé les résultats obtenus



5 Simulation numérique CFD de la nouvelle structure MEC avec les contours de vitesse des composantes de vitesse perpendiculaires à deux surfaces.



6 Des outils spéciaux ont été mis au point pour tenir compte des propriétés spécifiques du papier MEC.

A gauche, l'outil de rainage; à droite, l'outil de pliage.

nus à ceux des études expérimentales. Les simulations des calculs CFD sont illustrés en 4 et 5, et les résultats correspondent étroitement à ceux des études expérimentales.

De nouveaux types de garnissages

A partir des connaissances accumulées avec les simulations numériques CFD et les études expérimentales, les deux équipes ont développé plusieurs modèles originaux, testés et optimisés également par calculs CFD par l'équipe suisse qui a rejeté les modèles les moins performants. L'évaluation des critères de conception de base a permis aux chercheurs d'optimiser en permanence les différents modèles.

En utilisant des mailles structurées CFD, l'équipe suédoise a réalisé des simulations d'écoulements biphasiques pour bien comprendre les phénomènes d'écoulement gaz-liquide dans les garnissages structurés. Elle a ainsi remarqué deux choses: d'une part, que le liquide avait tendance à s'accumuler en certains points plutôt qu'à se répartir régulièrement et, d'autre part, qu'il était possible d'améliorer le mélange en pratiquant des trous de forme et de dimension appropriées en des points spécifiques du garnissage. Plusieurs modèles furent ainsi créés sur la base des calculs CFD. Ensuite,

l'équipe suisse a appliqué des méthodes expérimentales pour optimiser la répartition gaz-liquide en utilisant des modèles réels des structures développées. Deux nouvelles familles génériques de garnissages structurés ainsi conçues ont fait l'objet de deux dépôts de brevets. Les procédures de conception établies sont maintenant utilisées pour optimiser les structures pour différentes applications connexes exploitant les avantages des catalyseurs MEC.

Description de l'écoulement dans une structure MEC

Ultime étape, l'équipe a développé et validé un modèle de calcul d'écoulement en milieu poreux permettant de simuler un écoulement dans le matériau fibreux. Ce modèle peut servir à déterminer si le catalyseur de la structure tridimensionnelle doit être réparti à la surface du milieu poreux (ou à proximité de celle-ci), ou de manière uniforme dans le matériau. On peut alors adapter le support fibreux pour des performances réactionnelles optimales.

Fabrication de la structure à l'échelle industrielle

Après avoir identifié le meilleur modèle mécanique par des essais pilotes à petite échelle, les travaux ont porté sur la fabrication à l'échelle

industrielle avec un équipement automatisé. Au sein du centre de recherches ABB en Suisse, des outils spéciaux ont été conçus, fabriqués et testés pour produire des éléments de garnissage catalytique, prenant en compte les propriétés spécifiques du papier MEC. Ces outils ont servi à fabriquer un garnissage MEC de six mètres destiné à des essais en pilote à grande échelle effectués à Pasadena (Texas) à l'automne 1998. La figure 6 illustre deux de ces outils qui ont également fait l'objet d'un dépôt de brevet.

Etape suivante, la mise sur le marché

En phase de développement, les systèmes MEC ont montré des avantages significatifs dans une large gamme d'applications traditionnelles et autres. Plusieurs modèles de MEC ont été testés en interne et chez des clients sur différentes applications. Des résultats très probants ont été obtenus avec les applications récapitulées dans le Tableau 1. A partir des résultats de ces essais, plusieurs spécialistes applicatifs ont fait part de leur intérêt pour un développement commun. Cependant, la mise sur le marché du concept présente de nombreux défis et risques. Actuellement, l'exploitation commerciale est orientée sur la dénitrification (DéNOx) et l'hydrogénation.

Catalyseurs d'hydrogénation

L'utilisation du système MEC comme catalyseur d'hydrogénation pour une première application commerciale devrait être relativement aisée du fait de l'expérience et de la notoriété d'ABB dans ce domaine. ABB vend également de nombreuses licences sur la technologie de l'éthylène qui recouvre plusieurs procédés d'hydrogénation sélective. Un système d'hydrogénation plus performant conforterait notre position. Le concept a été validé et testé pour une première application d'hydrogénation en 1998, d'autres applications d'hydrogénation ayant été testées depuis. Des applications d'hydrogénation spécifiques sont actuellement en cours d'évaluation.

Dans celles-ci, il a été démontré que l'utilisation de catalyseurs MEC augmente la sélectivité (minimisation de la quantité de sous-produits indésirables) et l'efficacité catalytique, améliorant ainsi la qualité des produits tout en réduisant la taille du réacteur et les investissements.

Réduction des émissions d'oxydes d'azote

La dénitrification fut également retenue comme application de base car nous pensons que les catalyseurs MEC peuvent constituer une solution économique à un besoin technologique réel. Ils ont notamment fait leurs preuves sur un créneau à potentiel non négligeable: la réduction des NO_x émis dans les applications de turbines à gaz. A ce jour, il n'existe aucune solution rentable, ni même techniquement possible, pour

La clé du succès

Une équipe de projet pluridisciplinaire internationale

La technologie des systèmes MEC (*Micro-Engineered Catalyst*) améliore les performances des réacteurs et l'efficacité catalytique avec des particules infiniment plus petites que celles utilisées actuellement dans l'industrie. Travaillant sur un projet à haut potentiel et haut risque financé par le Groupe ABB, une équipe R&D sous la direction d'ABB Lummus Global a réussi à développer une technologie innovante avec des résultats probants en deux ans seulement. La clé de ce succès? Une équipe pluridisciplinaire composée d'ingénieurs et de chimistes issus de la Division Technologie d'ABB Lummus Global à Bloomfield (New Jersey, USA), des principaux centres de recherche du Groupe ABB en Suisse, Allemagne et Suède, et de plusieurs universités, notamment celle d'Auburn dans l'Alabama (USA).

cette application qui doit se plier à la nouvelle réglementation américaine sur les émissions de NO_x fixant des seuils extrêmement bas (<2,5 ppm). Des études économiques et techniques sur la dénitrification pour des applications spécifiques au sein de centrales électriques ont été réalisées mettant en avant les avantages suivants:

- Possibilité de respecter les nouvelles réglementations d'émissions de NO_x.
- Réduction des pertes de charge du système (réduction importante des coûts d'exploitation annuels).
- Réduction de la quantité d'ammoniac injectée dans le réacteur de DéNOx SCR (dénitrification par réduction catalytique sélective).
- Réduction de la taille des réacteurs et des investissements.

Actuellement, les catalyseurs MEC font l'objet de cessions de licences à des partenaires. Cependant, s'il s'avère difficile de pénétrer certains marchés de cette manière ou si ABB ne trouve pas d'intérêt à céder des licences dans le domaine d'application en question, la commercialisation des catalyseurs MEC se poursuivra si elle s'avère suffisamment profitable. Le marché des catalyseurs visé représente un chiffre d'affaires annuel de plus de 5 milliards US\$. Si l'on tient compte des revenus des licences de la technologie, chaque point gagné représente 75 millions US\$ de recettes annuelles.

Adresses des auteurs

Rudolf A. Overbeek
Frits M. Dautzenberg
ABB Lummus Global
1515 Broad Street
Bloomfield, NJ 07003, USA
rudolf.a.overbeek@us.abb.com
frits.m.dautzenberg@us.abb.com
Fax: +1 973 893 2745

Thomas F. Kellett
ABB Lummus Global
3010 Briarpark Drive
Houston, TX 77042, USA
thomas.f.kellett@us.abb.com
Fax: +1 713 821 3587

Tableau 1: Etat d'avancement des systèmes catalytiques MEC pour les premiers domaines d'application

Application	Etat d'avancement	Date
Hydrogénation	Essais en pilote	9/98
	Démonstration commerciale en soufflerie	8/99
DéNOx SCR	Validation du principe (petite unité pilote)	4/99
Gaz de synthèse	Validation du principe (petite unité pilote)	12/98
Oxyde d'éthylène	Validation du concept (banc d'essai à l'échelle)	3/99
Anhydride phtalique	Validation du principe (petite unité pilote)	9/99