

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉTUDE DE LA RÉGÉNÉRATION DE CATALYSEURS REDOX POUR UNE
APPLICATION EN LIT FLUIDISÉ CIRCULANT

ANTOINE GODEFROY

DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES
(GÉNIE CHIMIQUE)

AOÛT 2008



Library and
Archives Canada

Bibliothèque et
Archives Canada

Published Heritage
Branch

Direction du
Patrimoine de l'édition

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file Votre référence

ISBN: 978-0-494-46053-5

Our file Notre référence

ISBN: 978-0-494-46053-5

NOTICE:

The author has granted a non-exclusive license allowing Library and Archives Canada to reproduce, publish, archive, preserve, conserve, communicate to the public by telecommunication or on the Internet, loan, distribute and sell theses worldwide, for commercial or non-commercial purposes, in microform, paper, electronic and/or any other formats.

The author retains copyright ownership and moral rights in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

AVIS:

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque et Archives Canada de reproduire, publier, archiver, sauvegarder, conserver, transmettre au public par télécommunication ou par l'Internet, prêter, distribuer et vendre des thèses partout dans le monde, à des fins commerciales ou autres, sur support microforme, papier, électronique et/ou autres formats.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms may have been removed from this thesis.

Conformément à la loi canadienne sur la protection de la vie privée, quelques formulaires secondaires ont été enlevés de cette thèse.

While these forms may be included in the document page count, their removal does not represent any loss of content from the thesis.

Bien que ces formulaires aient inclus dans la pagination, il n'y aura aucun contenu manquant.

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé :

ÉTUDE DE LA RÉGÉNÉRATION DE CATALYSEURS REDOX POUR UNE
APPLICATION EN LIT FLUIDISÉ CIRCULANT

présenté par : GODEFROY Antoine

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

M. FRADETTE Louis, Ph. D., président

M. PATIENCE Gregory-S., Ph.D., membre et directeur de recherche

M. KLVANA Danilo, Ph. D., membre

Remerciements

La réalisation de ce mémoire de maîtrise a été rendu possible grâce à la collaboration de nombreuses personnes. Je tiens donc à remercier tous ceux qui ont contribué à leur manière de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Je désire vivement remercier le professeur Gregory Patience, dont l'aide précieuse m'a été indispensable tout au long de mon travail. Je lui suis reconnaissant pour la confiance et la sympathie qu'il m'a témoigné au cours de ces deux années.

J'adresse mes remerciements aux trois compagnies industrielles qui ont acceptés de s'impliquer dans ce projet en fournissant les catalyseurs utilisés pour cette étude – Arkema, Haldor Topsøe et DuPont. Je remercie particulièrement Roberta Cenni d'Haldor Topsoe et Jean-Luc Dubois d'Arkema pour leur apport dans nos publications scientifiques.

Un grand merci à tous les techniciens du département de génie chimique et plus particulièrement : Martine, Jean et Carol qui ont toujours su se montrer disponibles et efficaces lorsque je faisais appel à leurs services. Également à Carole Massicote, pour sa gentillesse et sa disponibilité, Jean Phillippe Masse et Eric Duschênes pour l'utilisation des appareils du (CM)².

Un remerciement particulier au professeur Jamal Chaouki qui m'a permis de signer un contrat avec la firme de génie conseil SNC-Lavalin Devonyx durant le courant de ma maîtrise.

Un immense merci à l'ensemble des étudiants du local A-577 pour ces deux ans passés à leurs côtés. Je voudrais particulièrement rendre hommage à Ali, Alan, Raul, Rouzbeh, Gaetan, et Babak pour leur aide et leurs réponses à mes nombreuses questions.

Un grand merci à l'ensemble du personnel du département de génie chimique dont j'ai pu apprécier la gentillesse et la disponibilité.

Je tiens également à exprimer mes remerciements aux membres du jury, M. Fradette, M. Klvana, et M. Patience qui ont accepté d'évaluer le travail effectué dans le cadre de ce mémoire.

Enfin, merci à ma copine Annie qui m'a permis de ne jamais baisser les bras grâce à son soutien quotidien et sa patience lors des moments plus difficiles à surmonter.

Résumé

La technologie des lits fluidisés circulants (LFC) présente de nombreux atouts par rapport aux technologies de réacteur conventionnelles – lit fixe, lit fluidisé – notamment celui de pouvoir faire circuler le solide entre deux environnements totalement différents. Cet avantage majeur est actuellement recherché dans l'industrie et plusieurs procédés sont en cours de développement : combustion en boucle chimique, capture du CO₂, nettoyage de gaz, transformation du méthanol en oléfines et oxydation direct du propane en acide acrylique.

L'intérêt de circuler le solide entre deux zones de réaction permet de l'exposer à des conditions irréalisables dans un seul et unique réacteur, ceci permet de travailler dans des conditions plus extrêmes. De nombreux avantages reliés à ce principe de fonctionnement accentuent l'intérêt porté sur ce type de réacteur – optimisation des conditions de chaque zone, meilleures conversion et sélectivité – cependant son design engendre un certain nombre de désavantages – le catalyseur doit résister à des contraintes sévères lors de sa circulation dans le procédé et le nombre important d'unité (réacteurs, cyclones, filtres) rend plus difficile l'opération du système.

Le développement de cette technologie pour l'oxydation sélective des alcanes légers en produits oxygénés est une solution très intéressante pour permettre l'utilisation direct des ressources naturelles gazeuses. La possibilité de limiter l'impact du procédé sur l'environnement et le potentiel pour produire à moindre coût (matière première moins dispendieuse) constituent les deux intérêts principaux de ces transformations. La technologie LFC a été développée commercialement par DuPont aux débuts des années 90 pour réaliser l'oxydation partielle du butane en anhydride maléique. Le catalyseur utilisé, VPO, pour cette application présente toutes les caractéristiques requises d'un catalyseur idéal pour le réacteur LFC.

Se basant sur cette idée, Arkema a lancé un programme de recherche pour développer un catalyseur permettant de réaliser l'oxydation directe du propane en acide acrylique. La compagnie ne s'est toutefois pas limitée à la technologie LFC mais à envisager trois types de réacteurs : lit fixe, lit fluidisé et lit fluidisé circulant. Pour s'assurer de la pertinence de mener à bien ce projet, la société Arkema a réalisé et fait réaliser plusieurs études économiques. En effet, seul un procédé viable économiquement aura de l'intérêt à être commercialisé.

Pour réaliser l'oxydation sélective des alcanes, le réacteur LFC se décompose en deux zones de réactions distinctes : la réduction, où le catalyseur est réduit par l'hydrocarbure pour former le produit d'intérêt, et la régénération, zone dans laquelle est alimenté de l'air qui permet de ré-oxyder le catalyseur. Une des caractéristiques critiques d'un catalyseur pour la technologie LFC est sa capacité à stocker l'oxygène. En effet, le catalyseur permet le transfert de l'oxygène moléculaire, stocké dans son réseau lors de la régénération, vers la zone de réduction où cet oxygène adsorbé réagit alors avec l'hydrocarbure pour former le produit d'intérêt.

Le succès de la commercialisation d'un processus d'oxydo-réduction exige une étape de régénération efficace – vitesse de réaction rapide et grande capacité à stocker l'oxygène pour le catalyseur. De plus, la quantité d'espèces carbonées adsorbées lors de l'étape de réduction doit être limitée. En effet, lors de la régénération, ces espèces génèrent des CO_x qui représentent une grande partie des rejets du procédé.

L'objectif principal de cette étude est de comparer les propriétés redox de trois catalyseurs : le VPO utilisé commercialement par DuPont, un oxyde métallique (MoVSb) pour l'oxydation directe du propane préparé par Arkema, et un oxyde de molybdate de fer (FeMoO) pour la formation de formaldéhyde à partir de méthanol utilisé industriellement par Haldor Topsøe en lit fixe. Un objectif secondaire consiste en la viabilité économique du procédé d'oxydation partielle du propane en acide acrylique selon trois technologies de réacteur – lit fixe, lit fluidisé, lit fluidisé circulant.

La méthodologie utilisée consiste à simuler le comportement d'un réacteur LFC : le catalyseur est soumis successivement à une atmosphère réductrice puis une atmosphère oxydante dans un lit fixe. Les expériences sont menées dans un micro-réacteur couplé à un spectromètre de masse qui permet d'analyser les gaz en ligne. Les cycles subis par chaque catalyseur sont les mêmes (durée, concentration de gaz), seule la température peut varier d'un cycle à l'autre. La concentration d'hydrocarbure utilisé est toujours de 10%mol et celle d'oxygène de 21%mol, le débit est fixe à 25mL/min. Les températures de travail sont celles recommandées par la littérature et/ou utilisées dans des installations industrielles.

La capacité de stockage en oxygène de chacun des catalyseurs est évaluée à 105, 165, 700 mmolO₂/kgcata., pour les VPO, MoVSb, FeMoO, respectivement. Ce dernier nommé présente une impressionnante réserve d'oxygène. La demande stoechiométrique molaire en oxygène sélective de chacun des procédés n'est pas la même (4.5 – 2 – 0.5), le procédé VPO est 2 fois plus demandant que celui au propane et environ 10 fois plus que celui du méthanol. D'après ces données, la quantité de catalyseur pour le régénérateur serait d'un ordre de grandeur plus faible pour le procédé FeMoO et d'environ 30-50% moindre pour le procédé d'acide acrylique par rapport au procédé d'anhydride maléique. Le temps total de ré-oxydation est plus faible pour le MoVSb comparativement au VPO, et celui du FeMoO est le plus élevé. Cette durée plus longue s'explique par la forte conversion d'oxygène du système FeMoO. Concernant le dépôt de carbone sur le catalyseur, le comportement de chacun des systèmes est totalement différent : la quantité d'espèces carbonées adsorbées sur le VPO augmente avec la température, l'augmentation de la température diminue la quantité de carbone sur le MoVSb, enfin au-delà de 350°C la quantité de carbone adsorbé sur le FeMoO augmente considérablement mais en-dessous de cette température il n'y a que très peu de carbone adsorbé. La température joue un rôle majeur dans l'étape de régénération.

Grâce à la mesure au moyen du spectromètre de masse de la quantité d'eau produite lors de la ré-oxydation, nous avons pu déduire quelles étaient les espèces moléculaires adsorbées pour les catalyseurs VPO et MoVSb : C₄H₆ et C₃H₃, respectivement. Ces

données peuvent être considérées comme importantes pour définir le mécanisme complet de la réaction.

Sachant le catalyseur MoVSb apte au réacteur LFC, l'étude économique du procédé d'oxydation du propane en acide acrylique dans différentes technologies de réacteur prend tout son sens. Afin d'estimer son potentiel économique, les résultats sont comparés aux données économiques du procédé conventionnel de production d'acide acrylique à base de propylène. L'étude permet également de définir quels sont les points critiques du procédé de manière à pouvoir le rendre compétitif en les améliorant.

Les deux facteurs les plus déterminants liés à l'économie du procédé sont la conversion et la sélectivité. Le procédé à base de propane peut concurrencer le procédé actuel uniquement en lits fluidisés à condition d'obtenir une sélectivité d'au moins 65%, par comparaison une sélectivité de 85% est requise pour le lit fixe. Le lit fluidisé turbulent apparaît comme étant le meilleur choix. Toutefois le réacteur LFC pourrait le concurrencer si la sélectivité était augmentée de 20% par l'oxygène provenant du catalyseur. Cette donnée est essentielle pour la poursuite des études sur ce catalyseur et ce type de réacteur, en effet elle nous indique que les efforts concernant la commercialisation d'un tel procédé doit tout d'abord se faire au niveau du comportement du catalyseur.

Cette étude démontre le potentiel de ces trois systèmes redox à être utilisé dans un réacteur LFC. Chacun de ces systèmes présentent des avantages pour la technologie : une bonne capacité de stockage d'oxygène, peu de carbone adsorbé, un ratio CO/CO₂ faible, un temps de régénération acceptable. Toutefois il s'agit d'une étude exploratoire et de nombreux développements et améliorations sont envisageables comme, par exemple, le développement d'un modèle cinétique pour la régénération et l'optimisation de la température des étapes de réduction et d'oxydation.

Abstract

Circulating fluid bed (CFB) technology has many advantages over other reactor technologies – fixed bed and fluidized bed – one of them being that the solids move between two completely different environments. Using this technology, several processes are under development: chemical combustion loop, post combustion capture of CO₂, hot gas cleaning to scavenge sulphur, methanol to olefins process and propane direct oxidation in acrylic acid.

Then many advantages associated with this operating principle include - optimizing the process conditions of each vessel independently, higher conversion and selectivity together - but its design creates some disadvantages including the fact that the catalyst must attrition resistant in the process and that the large number of units (vessels, cyclones, filters) make the system operation more difficult.

Technology development for selective oxidation of light alkanes to oxygenated products is a very interesting possibility for the direct use of natural gas resources. Limiting the environmental footprint and the potential to produce at lower cost are the two main interests of these transformations. The CFB technology was commercially developed by DuPont in the early 1990's to produce maleic anhydride from butane. The catalyst used for this application, VPO, has all the required characteristics of an ideal catalyst for the CFB reactor.

Following DuPont's example, Arkema launched a research program to develop a catalyst for achieving the propane direct oxidation in acrylic acid. The company considered three types of reactors: fixed bed, fluidized bed and circulating fluidized bed. To ensure the relevance of carrying out this project, the company has produced and conducted several economic studies. Indeed, only an economically viable process would be of interest to the market.

To selectively partially oxidize alkanes, a CFB reactor is divided into two distinct reactions zones : reduction – where the catalyst is reduced by hydrocarbons to form the product of interest – and regeneration – a region in which air is fed to re-oxidize the catalyst. One of the critical characteristics for CFB catalysts is their ability to store oxygen. Indeed, the catalyst transfers molecular oxygen, stored in its lattice during regeneration, to the reduction zone where adsorbed oxygen reacts with hydrocarbons to form products.

The commercial success of such a redox process requires an effective regeneration step – fast reaction rate and high capacity to store oxygen in the catalyst. Moreover, the quantity of carbon surface species at the reduction stage should be minimized. Indeed, during the regeneration step, these species are burned to CO_x .

The main objective of this study is to compare the redox properties of three different commercial catalysts : VPO used by DuPont in a commercial plant, mixed metal oxide (MoVSb) for propane direct oxidation in acrylic acid prepared by Arkema, and a iron-molybdate oxide to form formaldehyde from methanol used commercially by Haldor Topsøe in a fixed bed. The secondary objective is to assess the economic viability of the partial oxidation process of propane in acrylic acid in three different reactor types - fixed bed, turbulent fluidized bed, circulating fluidized bed.

The methodology consists of experimentally simulating the CFB reactor : the catalyst is reduced and then oxidized in a micro fixed bed. Experiments are conducted with an on-line mass spectrometer that can measure gas concentrations at a frequency of 300 to 400 ms. Each catalyst is exposed to the same procedure (time, gas concentration), only the temperature varied from one catalyst to the other. The feed hydrocarbon concentration was always 10mol% and oxygen concentration was 21mol%. The flow rate was constant and equal to 25ml/min.

The oxygen capacity for each catalyst was estimated to be 105, 165, 700 mmolO₂/kgcata., for VPO, MoVSb, FeMoO, respectively. The VPO system has less oxygen than either of the other two. The oxygen capacity of the FeMoO is seven times that of the VPO system whereas the MoVSb is about 65% greater. The stoichiometric oxygen requirement for each process is not the same and the oxygen demand of the VPO system (4.5) is twice that of the MoVSb (2) and an order of magnitude higher than the FeMoO (0.5). The second important criterion is oxygen capacity. Regenerator residence times in the butane oxidation process varied between one to four minutes and contributed between 10 and 50% of the total oxygen demand. Based on the large oxygen capacity of the iron molybdate catalyst, the catalyst inventory on the regenerator side of the methanol-to-formaldehyde process could be on the order of 10 to 20 seconds. The re-oxidation time for the iron molybdate is reported as 2 minutes versus 1 minute for the MoVSb and 1.5 minutes for the VPO. The longer time may be attributable to the extremely high oxygen conversion: the reaction rate may be reduced by feeding either higher concentrations of oxygen or feeding at a higher flow. Temperature has a significant impact on carbon deposition but the trend for each catalyst system is unique: for VPO, carbon deposition increases with temperature; carbon on MoVSb decreases with increasing temperature; for FeMoO, after critical temperature of about 350°C carbon deposition increases considerably but at lower temperatures, there is little carbon on the surface. By monitoring water with mass spectrometer, surface carbon species have been identified for VPO and MoVSb catalysts. The molecular formulae of the species are C₄H₆ and C₃H₃, respectively. This data may be important in defining the reaction mechanism.

In studying the MoVSb catalyst, it appears that it is a good catalyst for a CFB reactor. In order to estimate the economic potential, the conventional process is used as a comparison.

The two major parameters that drive the overall economics of the propane to AA process are selectivity and conversion. Both fixed bed and fluid beds are competitive versus the current technology of propylene to AA in a multi-tubular fixed bed. The fluid bed process meets the operating costs of the propylene process at 65% selectivity. The fixed bed process requires 85% selectivity to match propylene to AA performance. The fluidized bed process seems to be the best choice. But if the lattice oxygen could improve the selectivity or conversion by 20%, then the economics of the CFB would be equivalent to that of the fluid bed. This data is essential for going on with the catalyst study and the CFB reactor; in fact it indicates that such a process should first improve the catalyst behaviour to have a chance to be commercialized.

This study confirms the potential of the three redox systems to be used in a CFB reactor. Each system possesses the advantages required for the technology : good oxygen lattice capacity, little carbon deposition, low CO/CO_2 ratio, fast regeneration time. Nevertheless, this study can be considered as an exploratory study because many developments could be realised on this subject, for example kinetics modelling for regeneration and temperature optimisation for the two steps reduction and oxidation.

Table des matières

Remerciements	iv
Résumé.....	vi
Abstract	x
Table des matières	xiv
Liste des figures	xvii
Liste des tableaux	xix
Liste des Annexes	xx
Liste des sigles et abréviations	xxi
Introduction.....	1
Chapitre I : Revue de la littérature	5
I.1. Caractéristiques des lits fluidisés circulants (LFC)	5
I.1.1. Introduction à la technologie.....	5
I.1.2. Principe de fonctionnement	6
I.1.3. Intérêts de l'utilisation – Avantages	7
I.1.4. Limites – Désavantages.....	8
I.1.5. Profil du catalyseur pour un réacteur LFC.....	9
I.2. Vanadyl Pryrophosphate Oxyde : VPO	11
I.2.1. Utilisation (butane en anhydride maléique).....	11
I.2.2. Fonctionnement conventionnel.....	11
I.2.3. Caractéristique du catalyseur VPO	13
I.2.4. Études sur la ré-oxydation.....	14

I.3. Oxydes métalliques mélangés : MoVSb	15
I.3.1. Utilisation (propane en acide acrylique)	15
I.3.2. Fonctionnement conventionnel	15
I.3.3. Caractéristiques du catalyseur MoVSb	18
I.3.4. Études sur la ré-oxydation	18
I.4. Molybdate de Fer oxyde : FeMoO	19
I.4.1. Utilisation (methanol en formaldéhyde)	19
I.4.2. Fonctionnement conventionnel	20
I.4.3. Caractéristique du catalyseur FeMoO	20
I.4.4. Études sur la ré-oxydation	21
Chapitre II : Études sur la régénération de catalyseurs redox	23
II.1. Présentation de l'article et informations additionnelles	23
II.1.1. Objectif	23
II.1.2. Détails sur la partie expérimentale	23
II.2. Regeneration Studies of Redox Catalysts	32
II.2.1. Abstract	33
II.2.2. Introduction	33
II.2.3. Experimental	34
II.2.4. Results	37
II.2.5. Discussion	45
II.2.6. Conclusions	49
II.2.7. References	49
Chapitre III : Différentes technologies de réacteur pour l'oxydation	
partielle du propane en acide acrylique	52
III.1. Présentation de l'article	52
III.1.1. Objectif	52
III.1.2. Contexte	52
III.1.3. Intégration des résultats dans l'article	53

III.2. Reactor Technologies for Propane Partial Oxidation to Acrylic Acid.....	54
III.2.1. Abstract.....	54
III.2.2. Introduction.....	54
III.2.3. Reactor Technologies	56
III.2.4. Process Description.....	60
III.2.5. Catalysts Performance.....	61
III.2.6. Process Economics	63
III.2.7. Conclusions	67
III.2.8. Notation.....	68
III.2.9. References	69
Chapitre IV : Résultats complémentaires sur les catalyseurs	71
IV.1. Analyse au diffractomètre à rayons X (DRX)	71
IV.1.1. Méthode d'analyse.....	71
IV.1.2. Résultats / analyses.....	72
IV.2. Images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB)	75
IV.2.1. Présentation.....	76
IV.2.2. Résultats	76
Chapitre V : Discussion générale.....	81
V.1. Comparaison des trois systèmes redox.....	81
V.2. Faisabilité économique du procédé LFC pour l'oxydation partielle du propane en acide acrylique	82
Conclusion et recommandations.....	84
Liste des références	88

Liste des figures

Figure I-1 : Schéma de réacteurs LFC conventionnels.....	6
Figure I-2 : Schéma du lit fluidisé utilisé par Dupont (Contractor, 1999).....	12
Figure II-1 : Photo du montage expérimental	24
Figure II-2 : Schéma du montage expérimental	24
Figure II-3 : Partie mobile du réacteur (porte échantillon)	25
Figure II-4 : Photo du bain thermostaté utilisé pour l'injection de méthanol	26
Figure II-5 : Schéma du bain thermostaté de méthanol	27
Figure II-6 : Spectromètre de masse QIC-20 de Hiden	28
Figure II-7 : Grandes étapes de fonctionnement d'un spectromètre de masse.....	29
Figure II-8 : Spectre du méthanol détecté au spectromètre de masse.....	30
Figure II-9 : Cycle de réduction/ré-oxydation complet	31
Figure II-10 : Experimental Set-up.....	36
Figure II-11 : VPO reduction/re-oxidation cycle	38
Figure II-12 : MoVSb reduction/re-oxidation treatment.....	40
Figure II-13 : FeMoO reduction treatment at 325°C	42
Figure II-14 : FeMoO re-oxidation at 325°C	44
Figure II-15 : FeMoO re-oxidation at 375°C	44
Figure II-16 : Circulating Fluid Bed Main Elements.....	46
Figure III-1 : Reactor temperature profile (propylene oxidation to acrolein)	58
Figure III-2: Regime of fluidization	59
Figure III-3: The two different oxidation pathways	60
Figure III-4: Propane to acrylic acid process flowsheet	61
Figure III-5: Operating costs breakdown.....	65
Figure III-6: Operating costs repartition vs plant capacity	67
Figure IV-1 : Spectre DRX du catalyseur VPO	73
Figure IV-2 : Spectre DRX du catalyseur MoVSb.....	74

Figure IV-3 : Spectre DRX du catalyseur FeMoO	75
Figure IV-4 : Vue d'ensemble des particules de VPO (x50)	77
Figure IV-5 : Particule de VPO (x600).....	77
Figure IV-6 : Vue d'ensemble des particules de MoVSb (x50).....	78
Figure IV-7 : Particule de MoVSb (x1200)	78
Figure IV-8 : Vue d'ensemble des particules de FeMoO (x50).....	79
Figure IV-9 : Particule de FeMoO (x400).....	80

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Caractéristiques opératoires pour des réacteurs catalytique ou de combustion de type LFC	7
Tableau I-2 : Liste des avantages des LFC par rapport aux technologies conventionnelles	8
Tableau I-3: Liste des désavantages des LFC par rapport aux technologies conventionnelles	9
Tableau I-4: Composition de différents catalyseurs pour l'oxydation du propane en acide acrylique	17
Table II-1: Main characteristics of catalysts	35
Table II-2 : VPO properties during the re-oxidation step	39
Table II-3 : MoVSb properties during the re-oxidation step.....	41
Table II-4 : FeMoO properties during the re-oxidation step.....	45
Table II-5 : Design criteria	47
Table III-1 : Advantages (+) and disadvantages (-) for each technology	56
Table III-2: Compositions of various propane to AA catalysts.....	62
Table III-3: Comparison between MoVSb based catalyst and VPO	62
Table III-4: Capital costs based on catalyst performance for each technology and 90 kt/y AA production	64
Table III-5: Capital cost as a function of plant capacity (10^6 \$)	66
Tableau V-1: Critère de design pour le régénérateur.....	81

Liste des Annexes

Annexe A : Distribution de tailles de particules.....	95
Annexe B : Spectromètres à rayons X à sélection d'énergie (ESD)	99
Annexe C : Méthodes d'analyse des résultats	102

Liste des sigles et abbréviations

AA	Acide acrylique
AcA	Acide acétique
AMU	<i>Atomic mass unit</i>
C ₃	Propane
C ₄	Butane
CLC	<i>Chemical looping combustion</i>
(CM) ²	Centre microscopique des matériaux
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FeMoO	Catalyseur à base de fer, molybdène et oxygène
LFC	Lit fluidisé circulant
LFT	Lit fluidisé turbulent
LFX	Lit fixe
MeOH	Méthanol
MoVSb	Catalyseur formé de molybdène, vanadium et antimoine
VPO	Vanadium pyrophosphate oxyde

Introduction

Contexte

L'oxydation sélective des alcanes légers ($C_2 - C_4$) en des produits oxygénés à haute valeur ajoutée est une solution très intéressante pour permettre l'utilisation directe des ressources naturelles gazeuses. L'intérêt de cette transformation réside en la possibilité de réduire l'impact sur l'environnement et de produire à moindre coût. À l'heure actuelle, la seule réaction qui a été commercialisée est celle de la production d'anhydride maléique par l'oxydation du butane. L'augmentation constante et rapide du prix des produits reliés au pétrole, l'intérêt pour des procédés utilisant directement les alcanes comme matière première s'est accru au cours des dernières années. De façon à concurrencer les procédés actuels formant les produits oxygénés recherchés, le développement de nouvelles technologies ou l'utilisation de technologies alternatives existantes sont obligatoires. Deux options principales se dégagent pour atteindre cet objectif :

- Le développement d'un catalyseur plus actif que les catalyseurs actuels permettant de concurrencer le procédé conventionnel
- L'utilisation d'un nouveau système permettant d'optimiser et d'améliorer le rendement global du procédé

Dans chaque cas de figure, la faisabilité technologique doit s'accompagner d'un potentiel économique viable.

En développant un procédé de lit fluidisé circulant (LFC) pour l'oxydation du butane en anhydride maléique, DuPont a mis en application ces deux possibilités. D'une part, le catalyseur utilisé permet de remplacer le procédé à base de benzène par celui à base de butane et d'autre part la technologie du réacteur LFC génère un avantage quand au fonctionnement du procédé vis à vis des technologies utilisées pour cette réaction.

La technologie des réacteurs à lit fluidisé circulant (LFC) est utilisée dans de nombreux domaines du génie chimique : le craquage catalytique (*Fluid Catalytic Cracking* - FCC),

la synthèse de Fisher-Tropsch, le traitement de solides, le traitement d'effluents (NO_x). Cette technologie (LFC) consiste à faire circuler le solide dans deux zones réactives différentes permettant ainsi une plus grande flexibilité opératoire.

Plusieurs procédés chimiques sont actuellement en développement pour lesquels faire circuler le solide entre deux zones de réactions est un facteur clé du procédé : la combustion en boucle chimique (*Chemical Looping Combustion* - CLC), capture de CO_2 provenant des gaz de combustion – la chaux réagit avec le CO_2 pour former CaCO_3 , nettoyage des gaz chauds – H_2S réagit avec un oxyde métallique pour former ZnS et SO_2 qui est produit lors de la phase d'oxydation du procédé, le méthanol en oléfines – le carbone s'accumule sur la zéolite lors de la réduction du méthanol puis est ensuite brûlé par l'air dans une zone distincte d'oxydation, l'oxydation directe du propane en acide acrylique.

Afin d'utiliser le LFC dans un procédé commercial, l'étape première est de déterminer les caractéristiques d'un catalyseur permettant d'obtenir des performances suffisantes pour commercialiser le procédé. Un des intérêts majeurs du LFC est d'utiliser la capacité de stockage d'oxygène du catalyseur. Cette caractéristique est notamment utile lors de la mise en place de systèmes redox tels que la production d'anhydride maléique à partir de butane. L'oxygène est alors consommé lors du passage dans la zone de réduction, et est ensuite régénérée dans la zone de ré-oxydation. L'étape de ré-oxydation du catalyseur est également l'étape du procédé qui génère une quantité non négligeable de CO_x .

But de l'étude

Le sujet du présent mémoire consiste à évaluer la possibilité d'utiliser différents systèmes redox dans un réacteur de type LFC. Seule la phase de régénération du système LFC est étudiée. Trois réactions impliquant des matières premières de base différentes sont étudiées :

- Butane en anhydride maléique (VPO – DuPont)
- Propane en acide acrylique (MoVSb – Arkema)
- Méthanol en formaldéhyde (FeMoO – Haldor Topsøe)

Les différents catalyseurs utilisés lors de cette étude ont été fournis par les compagnies industrielles citées (l'abréviation permet de mentionner le catalyseur correspondant utilisé pour la réaction).

Problématique

Le réacteur LFC permet de travailler dans différentes zones de réactions distinctes (réduction/oxydation) ce qui génère de nombreuses possibilités. La problématique de ce travail consiste à évaluer les performances de ré-oxydation de trois catalyseurs industriels de manière à évaluer la possibilité d'utilisation de ces systèmes dans un réacteur LFC. Connaître l'étape de ré-oxydation du catalyseur et pouvoir l'optimiser permet d'anticiper les problèmes de traitement des rejets. En effet le carbone absorbé sur le catalyseur est oxydé en CO et CO₂ dans la zone de ré-oxydation (régénérateur).

En plus de s'intéresser à la performance catalytique, la viabilité économique de la technologie LFC est un élément clé afin de poursuivre les recherches dans ce domaine.

Objectifs

La problématique posée dans le paragraphe précédent amène à poser comme objectif principal le point suivant :

- Étude des caractéristiques des trois catalyseurs industriels lors de leurs ré-oxydations

Il s'agit de comparer les performances de deux de ces catalyseurs avec le catalyseur VPO de DuPont qui est utilisé de manière commerciale. En plus de comparer les performances des catalyseurs, l'étape de ré-oxydation de chacun des systèmes est étudiée en détail afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu.

Seules les performances du catalyseur ne suffisent pas à commercialiser un procédé. L'étude économique est un passage obligé de manière à évaluer la rentabilité du projet. Un objectif secondaire consiste donc en une :

- Étude de la viabilité économique de l'oxydation du propane en acide acrylique dans trois type de réacteurs (lits fixe, fluidisé turbulent et fluidisé circulant)

Plan du mémoire

Le présent mémoire a été divisé comme suit :

Au chapitre I est présentée une revue critique de la littérature du sujet abordé.

Le chapitre II présente l'article principal du mémoire qui traite de la ré-oxydation de catalyseurs de type redox lors de leur utilisation dans un lit fluidisé circulant. Ce chapitre constitue la base principale du travail effectué.

Le chapitre III intègre le second article qui aborde l'aspect économique de la mise en place d'un nouveau procédé – propane en acide acrylique – en évaluant quelle technologie de réacteur serait la plus approprié : lit fixe (LFX), lit fluidisé turbulent (LFT) et lit fluidisé circulant (LFC). Cet article reprend une partie des résultats obtenus dans le cadre du premier article qui sont associés à une étude économique réalisée en 2005 pour le compte de la société Arkema.

Ensuite le chapitre IV regroupe différents résultats complémentaires non mentionnés dans les articles. La discussion générale se situe dans le chapitre V. Et enfin la conclusion et les recommandations sont présentées en dernière partie.

Chapitre I : Revue de la littérature

Le sujet abordé peut se décomposer en deux sujets principaux distincts : la technologie des lits fluidisés circulant (LFC) et les systèmes réactionnels de type redox (3 catalyseurs différents). La partie spécifique du travail consiste en deux étapes : la réduction dans un environnement sans oxygène, et la ré-oxydation dans un environnement très oxydant (avec oxygène). Cette partie sera traitée de manière indépendante pour chacun des systèmes réactionnels.

La revue critique de la littérature de ce sujet a donc été divisée en 4 grandes parties :

- la technologie des lits fluidisés circulants (LFC)
- le catalyseur VPO
- le catalyseur MoVSb
- le catalyseur FeMoO

I.1. Caractéristiques des lits fluidisés circulants (LFC)

I.1.1. Introduction à la technologie

La technologie des LFC est utilisée depuis le début des années 40 dans les réacteurs de type FCC (cf Figure I.1), il s'agit de la première application commerciale développée (Squires, 1986). Elle est encore à l'heure actuelle la plus utilisée (Yan & Zhu, 2005). Depuis cette application, 4 autres applications majeures ont été développées (Berruti et al., 1995) : la synthèse Fischer Tropsch dans les années 50, le traitement des solides, incluant la calcination de l'alumine dans les années 70, les opérations à haute température parmi lesquelles la combustion dans les années 80, et l'oxydation partielle pour la production de produits chimiques dans les années 90.

L'utilisation de cette technologie pour l'oxydation partielle a été mise en place par la compagnie DuPont qui a développé un réacteur LFC pour la synthèse d'anhydride maléique à partir de butane (Contractor et al., 1994).

I.1.2. Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement du LFC est basé sur la circulation du solide entre deux zones réactionnelles. La figure I.1 présente deux schémas de réacteurs LFC : celui de gauche est un réacteur LFC (réacteur type DuPont), quand à celui de droite il représente un réacteur LFC utilisé pour le craquage catalytique des coupes lourdes de pétrole.

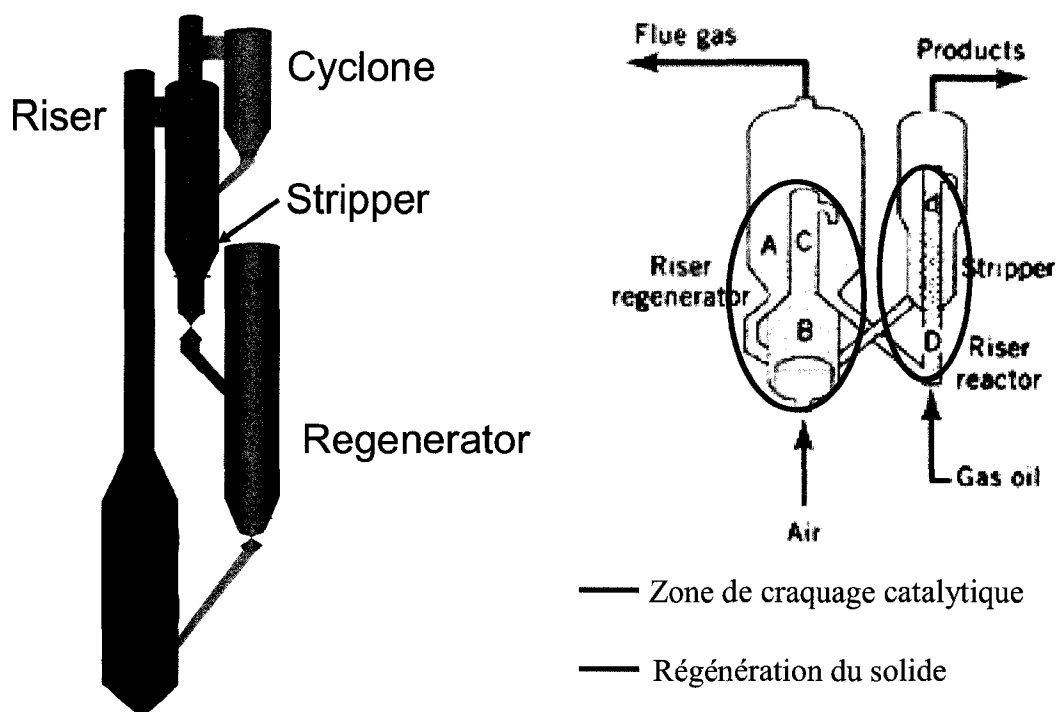


Figure I-1 : Schéma de réacteurs LFC conventionnels

Le réacteur LFC peut se décomposer en différentes zones (Figure I.1 de gauche) :

- Le solide est emporté dans le lit (« riser ») et le gaz réagit alors en consommant l'oxygène du catalyseur (zone rouge).
- Le solide et le fluide sont séparés grâce à plusieurs opérations unitaires – cyclones, filtres et stripper – qui permettent une séparation complète du solide et des gaz de réduction (zones orange et verte).
- Le solide s'écoule du stripper au régénérateur (« regenerator ») dans lequel de l'air est alimenté de manière à ré-oxyder le catalyseur (zone bleu).

- Le solide s'écoule alors du régénérateur au lit emporté pour recommencer un cycle complet.

Dans chacune des zones se déroulent une opération spécifique. Les deux zones réactionnelles sont le lit emporté et le régénérateur. La séparation de ces compartiments permet d'exposer le catalyseur à des conditions de fonctionnement inaccessibles aux réacteurs conventionnels.

Les conditions opératoires d'un réacteur LFC varient d'une application à l'autre. Berruti et al. (1995) propose toutefois quelques caractéristiques générales pour l'opération d'un LFC suivant l'application envisagée – réaction catalytique ou réaction de combustion – présentées dans le tableau I.1.

Tableau I-1 : Caractéristiques opératoires pour des réacteurs catalytique ou de combustion de type LFC

Caractéristique	Réacteur Catalytique	Réacteur de Combustion
Vitesse superficielle	4-10 m/s	2-6 m/s
Taux de circulation de solide	$> 250 \text{ kg/m}^2.\text{s}$	$5-100 \text{ kg/m}^2.\text{s}$
Diamètre de particules	50-150 μm	250-500 μm
Classification de Geldart	A	B
Température	250-650°C	$> 800^\circ\text{C}$
Diamètre du lit emporté	1-2 m	8-10 m
Pression	$\geq 100 \text{ kPa}$	100 kPa
Système de ré-injection du solide	mécanique	valves non-mécanique
Géométrie de la sortie	doux, abrupt	abrupt

I.1.3. Intérêts de l'utilisation – Avantages

Comme le décrit le principe de fonctionnement du LFC, la circulation du solide entre 2 zones d'atmosphère distincte est un atout majeur comparativement aux 2 autres technologies conventionnels de réacteur que sont les lits fixes et les lits fluidisés. Plusieurs auteurs proposent une liste des avantages des réacteurs LFC comparativement

aux technologies courantes (Contractor & Chaouki, 1991; Grace & Bi, 1997). Le tableau I.2 regroupe une liste de ces avantages.

Tableau I-2 : Liste des avantages des LFC par rapport aux technologies conventionnelles
Avantages :

-
1. Amélioration du contact gaz-solide en raison de l'absence de bulles
 2. Réduction de la dispersion axiale du gaz
 3. Diminution de la section transversale du fait des vitesses de gaz très élevées
 4. Potentiellement plus de contrôle sur le transfert de chaleur à la paroi car le taux de circulation du solide est contrôlé
 5. Aucune zone du réacteur avec de faibles vitesses qui pourraient générer des gradients de température comme dans la zone de désengagement du lit fluidisé
 6. Tendance moindre à la ségrégation et l'agglomération des particules
 7. La boucle de recirculation fournit une zone dans laquelle une opération spécifique peut être effectuée (régénération, transfert de chaleur)
 8. Débit de solide beaucoup plus élevé dans le réacteur
 9. Contrôle du taux de reflux – permettant une plus grande flexibilité opérationnelle
 10. Possibilité de travailler à des pressions partielles plus élevées – pas de limitations liées à la limite d'inflammabilité
 11. Pas de limitations du à la taille – si un taux de production élevé est désiré
-

1.1.4. Limites – Désavantages

L'utilisation de nombreuses colonnes, la circulation du solide entre différentes zones imposent certaines conditions d'opérations plus strictes que pour les réacteurs conventionnels. Une des principales limitations se situe au niveau du catalyseur utilisé dans ce type de réacteur. En effet le solide – catalyseur – subit de nombreuses contraintes au cours de sa circulation dans le dispositif. Il faut également mentionner la complexité d'une telle technologie comparativement aux lits fixes et fluidisés qui sont constitués d'un seul compartiment dans lequel se déroulent les réactions. La conception et l'exploitation de l'unité globale est rendu plus délicate par la présence de plusieurs

unités (lit emporté, stripper, cyclones, filtres, régénérateur). De nombreuses boucles de contrôle et capteurs doivent être ajoutés pour s'assurer du bon fonctionnement du système. Une liste exhaustive des principales limitations est présentée dans le tableau I.3 (Grace & Bi, 1997).

Tableau I-3: Liste des désavantages des LFC par rapport aux technologies conventionnelles

Désavantages :
1. Augmentation de la hauteur global du réacteur
2. Coût d'investissement plus élevé (par rapport au lit fluidisé)
3. Diminution du taux de transfert au paroi pour les particules
4. Restriction plus importante sur les propriétés des particules
5. Augmentation de l'attrition des particules
6. Ajout de complexité dans la conception et l'exploitation du système (cyclones – filtres – boucles de recirculation)
7. Difficulté de mise à l'échelle à partir de modèle de laboratoire

I.1.5. Profil du catalyseur pour un réacteur LFC

Une des limitations du réacteur LFC est la conception du catalyseur. Ce dernier doit présenter des caractéristiques spécifiques qui lui permettent d'être utilisé dans un lit circulant. Les différentes caractéristiques nécessaires pour avoir un catalyseur apte à être utilisé dans un lit LFC sont regroupées ci-dessous :

a. Taille des particules

La distribution de taille des particules est un élément important des LFC. Berruti et al. (1995) suggère une taille de particules de l'ordre de 50 à 150 μm pour des réactions catalytiques. La circulation du solide peut engendrer des pertes lors des opérations de séparation (cyclones – filtres) et la quantité de particules globale doit être maintenue constante afin de maintenir la productivité. Il est donc important de pouvoir contrôler la taille des particules au cours des opérations afin de limiter le coût d'opération du procédé.

b. Résistance à l'attrition

De part le design du LFC, les particules subissent de nombreuses contraintes qui peuvent les détériorer. Les particules subissent une forte attrition qui les rend plus petites. Ces particules n'ont plus les mêmes propriétés diffusionnelles que les plus grosses particules et peuvent être facilement emportées au-delà des cyclones. Pour remédier à ces problèmes, la principale solution est d'utiliser un inerte pour solidifier la particule sans modifier sa phase active (Contractor & Sleight, 1997; Kababji & Wolan, 2005).

c. Activité/performance

Le catalyseur doit avoir une activité intéressante pour le produit d'intérêt recherché. Il est difficile de spécifier un taux de rendement idéal car il faut également prendre en compte le côté économique du procédé afin de pouvoir juger de la rentabilité du système. Toutefois, dans le cas du VPO, le rendement est de l'ordre de 30 % (conversion de 40-50% et sélectivité de 60%).

La capacité de stockage en oxygène du catalyseur a besoin d'être relativement élevée de manière à pouvoir fournir l'oxygène nécessaire à la réduction des hydrocarbures. Il convient également que l'étape de ré-oxydation – réaction de l'oxygène avec le catalyseur – s'effectue de manière rapide. Les cinétique de réduction et de ré-oxydation sont deux éléments critiques de l'utilisation du catalyseur dans un LFC. Sans de bonnes réactivités, il n'est pas nécessaire de considérer la mise en forme du catalyseur pour résister à l'attrition.

d. Durée de vie

Il est intéressant que le catalyseur possède une bonne activité uniquement si celui-ci maintient ces performances au cours du temps. Le principe de fonctionnement du LFC est basé sur une succession de cycles de réactions de type redox. Le catalyseur doit pouvoir subir plusieurs dizaines de milliers d'heures afin d'être économiquement rentable.

I.2. Vanadyl Pryrophosphate Oxyde : VPO

I.2.1. Utilisation (butane en anhydride maléique)

Le catalyseur VPO est utilisé pour l'oxydation sélective du n-butane en anhydride maléique. Il permet de transformer un alkane en une molécule à haute valeur ajoutée. En effet, l'anhydride maléique est utilisé dans de nombreux domaines – peintures, polymères, résines, additifs – et représente un intermédiaire majeur dans la composition des polymères (Felthouse et al., 2001).

I.2.2. Fonctionnement conventionnel

Quelque soit la technologie utilisée, les réactions mises en jeu sont toutes les mêmes, seules les conditions d'opérations peuvent varier d'une technologie à l'autre. Les réactions impliquées sont présentées ci-dessous :



Les réactions sont très exothermiques ce qui est limitant pour l'utilisation d'un lit fixe. De plus, la présence d'oxygène limite la pression partielle de butane dans le réacteur – typiquement <1.7 mol% – également dans le cas du lit fixe (Felthouse et al., 2001). Cette limitation ne s'applique pas au lit LFC qui alimente l'oxygène et le butane dans deux compartiments distincts.

La répartition de la technologie à partir de butane est essentiellement divisé entre le lit fixe et les lits fluides – qui comprend le lit fluidisé et le LFC. En 2000, la technologie du lit fixe représente 75% sur une base massique de la production mondiale d'anhydride maléique contre 25% pour les lits fluidisés (Felthouse et al., 2001).

Concernant la technologie DuPont en LFC, la Figure 1.2 représente un schéma du lit fluidisé circulant utilisé pour la production de l'anhydride maléique à partir de butane.

Ce procédé est le seul à ce jour à avoir été commercialisé pour une réaction d'oxydation d'un alkane léger. L'originalité du procédé, contrairement aux autres, est de permettre de travailler avec peu ou pas d'oxygène dans la zone de réaction du butane. Ceci permet de

fonctionner avec une pression partielle de butane plus élevée ce qui permet une meilleure productivité potentielle (Contractor & Sleight, 1987).

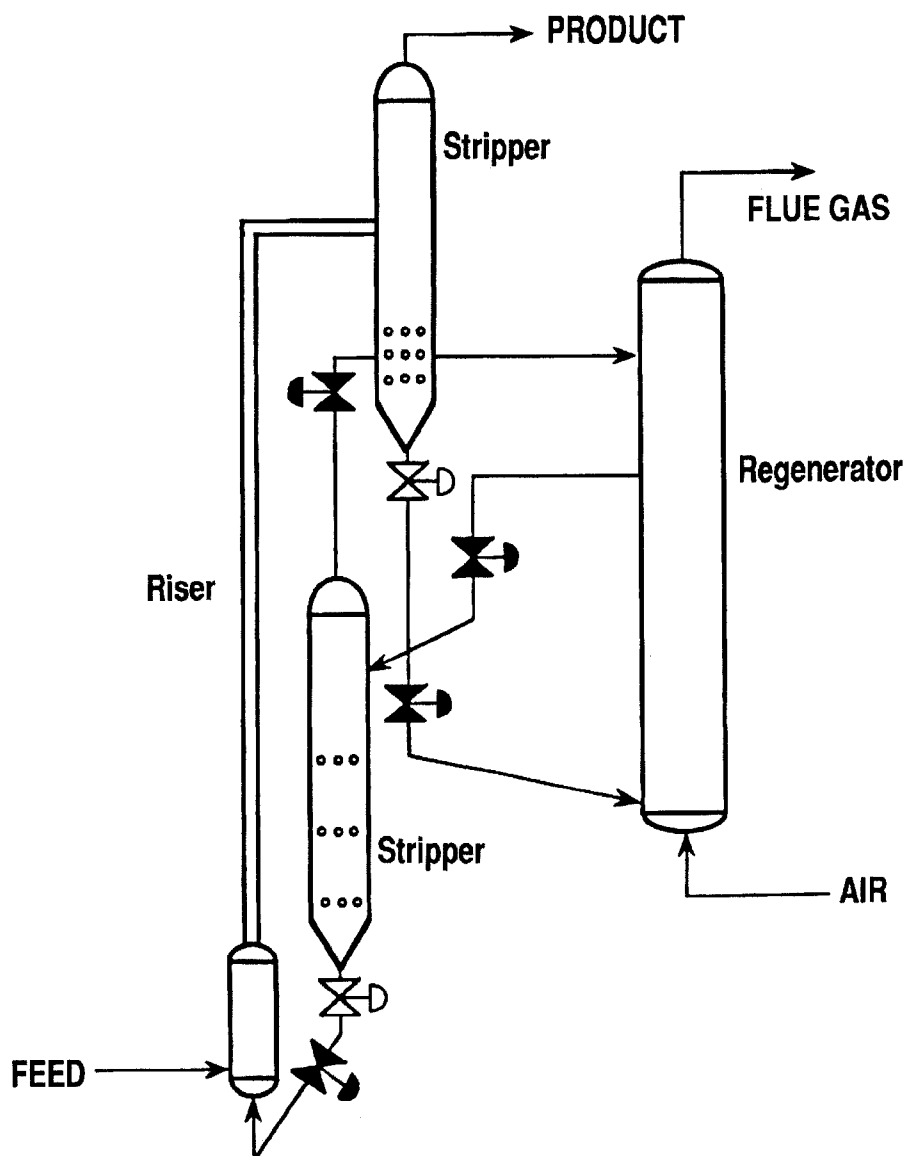


Figure I-2 : Schéma du lit fluidisé circulant utilisé par Dupont

L'intérêt du procédé en LFC est de permettre de contrôler les conditions opératoires du procédé de manière à optimiser la production d'anhydride maléique.

Depuis les années 1980, plus de 225 brevets ont été déposés traitant de la technologie de production d'anhydride maléique à partir de butane, de multiples publications ont également été écrites afin de mieux comprendre le mécanisme de réaction du VPO.

Cependant il reste encore de nombreuses interrogations; le rendement global du procédé étant fortement améliorable et la compréhension des phénomènes reste encore floue (Ballarini et al., 2006).

1.2.3. Caractéristique du catalyseur VPO

La première étape dans la formation du catalyseur VPO est la réaction entre l'oxyde de vanadium (V_2O_5) et l'acide phosphorique (H_3PO_4) pour former le vanadyl hydrogène phosphate hémihydrate – également appelé précurseur – ($VOHPO_4 \cdot 0.5H_2O$). Cette étape peut se dérouler dans un solvant organique ou dans l'eau avec un agent réducteur (Hutchings, 1991). L'utilisation d'un solvant organique conduit à une meilleure activité du catalyseur (Burnett et al., 1987). La seconde étape consiste à obtenir la phase active du VPO – vanadyl pyrophosphate ($(VO)_2P_2O_7$) – à partir du précurseur; pour se faire le catalyseur doit subir un traitement à haute température (300 – 500°C) sous atmosphère contrôlée (air, azote, butane...). Cette étape se dénomme calcination et/ou activation, elle est critique car elle permet de développer les phases actives et finales du catalyseur qui vont définir ces performances (conversion/sélectivité). Deux procédures ont été développées pour réaliser cette étape de calcination : la première consiste à chauffer le précurseur à 415°C sous un environnement contrôlé, la seconde est une procédure qui s'effectue directement au sein du réacteur dans lequel est injecté tout d'abord de l'air en chauffant progressivement puis du butane de manière graduelle. Cette dernière méthode permet de limiter la manutention du catalyseur et ainsi de limiter les coûts d'opération reliés à la calcination. Cependant, la méthode de l'environnement contrôlé permet d'obtenir un catalyseur plus homogène (Felthouse et al., 2001). Patience et al. (2007) montre le lien entre l'activité du catalyseur et les conditions de calcination, il décrit également les conditions optimales pour réaliser la calcination du VPO : la durée de calcination s'avère être un élément clé, une exposition trop longue engendre l'apparition de phase nocif aux performances du catalyseur; la pression permet de réduire le temps de calcination; la température optimale est de l'ordre de 390°C; le gaz utilisé est de l'oxygène et la présence de vapeur d'eau a un effet néfaste sur le catalyseur obtenu.

1.2.4. Études sur la ré-oxydation

Les études concernant le catalyseur VPO sont extrêmement nombreuses depuis le début des années 1990. La majorité des études sont basées sur des expériences en régime permanent avec une alimentation commune de butane et d'oxygène. L'ajout de dopant au catalyseur VPO constitue une catégorie à part entière et est très bien documenté (Hutchings, 1991). L'ajout de dopants est réalisé dans le but d'améliorer les performances du catalyseur. L'étude de la structure du catalyseur pour permettre une meilleure compréhension des phénomènes mis en jeu représente un autre type d'articles traitant du catalyseur VPO (Gulians et al, 1996; Hutchings et al., 1998). Toutes ces études s'accordent pour dire que la phase active responsable de la conversion du butane en anhydride maléique est le vanadyl pyrophosphate $(VO)_2P_2O_7$. Cependant l'impact des autres phases rencontrées au sein du catalyseur n'est pas clairement identifié (Hutchings et al., 1998).

L'étude de la cinétique et du mécanisme réactionnel représente une autre partie d'articles. Ces articles peuvent être divisés en deux catégories principales : les expériences en régime permanent avec alimentation conjointe de butane et d'oxygène, et les études en régime transitoire. Les études en régime transitoire permettent de mieux appréhender la réalité du réacteur LFC qui consiste à travailler alternativement dans deux atmosphères distinctes.

Le comportement du catalyseur diffère selon le mode d'exposition aux réactifs – co-alimentation butane/oxygène ou alimentation séparée (Wang et al., 2000). Wang et al. (2000) prétend que l'alimentation séparée conduit à une diminution de l'activité du catalyseur. Toutefois ces conditions d'opération ne semblent pas optimisées; il travaille avec une concentration en butane très faible (1,7%mol) et une concentration en oxygène lors de la ré-oxydation très élevée (33%mol). Song et al. (2006) estime qu'un catalyseur VPO standard présente des avantages à être utilisé de façon cyclique, il prétend également que le bénéfice des conditions anaérobies dépend de la nature du catalyseur VPO. Les travaux de Lorences et al. (2003, 2004, 2006) permettent de mieux appréhender le comportement du catalyseur en mode cyclique. Travailler avec une

concentration de butane plus élevée permet de produire plus d'anhydride maléique mais dans le même temps augmente la quantité de carbone adsorbé sur le catalyseur. Une alimentation conjointe d'oxygène permet de réduire ce dépôt de carbone. Concernant l'oxygène du réseau du catalyseur, Wang et Barteau (2003) avancent que tant l'oxygène du réseau que l'oxygène adsorbé sont sélectives, Huang et al. (2002) prétend, quand à lui, que l'oxygène adsorbé est responsable de la formation des CO_x donc est non sélective. Patience et Lorences (2006) affirment enfin que l'oxygène du réseau est sélectif, ce qui confirme que la capacité à consommer/recharger cet oxygène est un élément clé pour maintenir la sélectivité du catalyseur.

I.3. Oxydes métalliques mélangés : MoVSb

I.3.1. Utilisation (propane en acide acrylique)

L'acide acrylique est produite conventionnellement à partir de propylène dans un procédé en 2 étapes : oxydation du propylène en acroléine (1^{er} réacteur) puis oxydation de l'acroléine en acide acrylique (2nd réacteur). Les réactions se déroulent dans des lits fixes multitubulaires qui nécessitent de l'ordre de 30 000 tubes – les réactions étant très exothermiques afin d'évacuer la chaleur produite. L'acide acrylique est essentiellement utilisé dans la fabrication de polymères à haute valeur ajoutée.

Le procédé à partir de propane suscite un intérêt particulier depuis l'augmentation de l'écart de prix entre le propane et le propylène. Le développement d'un nouveau catalyseur étant nécessaire, plusieurs compagnies ont lancé des programmes de recherche ayant pour but d'obtenir un catalyseur aux performances pouvant permettre de concurrencer le procédé actuel à base de propylène d'un point de vue économique. Vitry et al. (2004) décrit les différents enjeux liés au développement d'un tel catalyseur.

I.3.2. Fonctionnement conventionnel

Les réactions mises en jeu dans la production conventionnelle ne sont pas les mêmes que celles de l'oxydation du propane : l'oxydation du propane s'effectue de manière direct

en acide acrylique tandis que le propylène se convertit d'abord en acroléine qui, à son tour, réagit en acide acrylique.

Réactions principales mises en jeu dans le cas du propylène :

- 1^{er} réacteur



- 2nd réacteur



Réactions principales mises en jeu dans le cas du propane :



Toutes ces réactions sont hautement exothermiques et nécessitent donc un bon transfert de chaleur pour éviter les points chauds dans un réacteur de type lit fixe. En comparant les réactions de chacun des systèmes, l'énergie libérée est plus élevée dans le cas du propane. Ceci indique que l'utilisation d'un lit fixe nécessitera plus d'investissement que dans le cas du propylène pour évacuer toute l'énergie produite. Le transfert thermique est le facteur limitant de ce procédé.

Du point de vue des unités de séparation, le catalyseur, pour la technologie à base de propane, devra respecter les objectifs suivants :

- minimum de sous produits formés (seuls ceux équivalents aux procédés conventionnels peuvent être acceptés et cela dans des proportions limitées)
- conversion la plus élevée possible (afin d'éviter le recyclage – coût plus élevé du procédé)

Ces objectifs permettent de pouvoir baser les unités de séparation sur celles déjà existantes du procédé actuel.

Différents catalyseurs multi-fonctionnels ont été testés pour accoupler l'oxydation direct du propane en acide acrylique, les principaux sont répertoriés dans le Tableau I.4.

Tableau I-4: Composition de différents catalyseurs pour l'oxydation du propane en acide acrylique

Composition	X (%)	S _{AA} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{C3H6} (%)	S _{AcA} (%)	Référence
Ni-Mo-Te-P-O (no H ₂ O)	5-10	20-45	20	13	30	<1	Kadoouri et al. (1999)
Ni-Mo-Te-P-O	8-15	30-50	15	13	35	<1	Kadoouri et al. (1999)
Mo-V-Te-Nb-O oxide	70	50-60	---	---	---	---	Lin (2003a)
Mo-V-Te-Nb-O oxide	60-70	45-55	---	---	---	---	Lin (2003b)
Mo-V-Te-O oxide	30-50	40-50	20	20	15	0	Gulians et al. (2004)
Mo-V-Te-Nb oxide	55-60	65	30	---	3-4	3	Landi et al. (2004)
VPO + activate mixture	30-40	25-30	48	28	---	---	Zhu et al. (2004)
VPO with La, Ce	50	75-85	10-15	5-10	0	5	Zheng et al. (2005)
Mo-V-Te-Nb	50-60	65-70	15-25		3	5-10	Tu et al. (2006)
Mo-V-Te& Mo-V-Te-Nb	55-65	45-65	20-40		10-15	5	Feng et al. (2007)
Mo-V-X-Z-Si-O with Z=Te or Sb & X=Nb or Ta	35-45	35-45	35-40		10	10	Dubois et al. (2006)

Comme le tableau I.4 le montre, les performances des catalyseurs restent loin de celles du procédé conventionnel (90% de rendement global). Il est cependant intéressant de réaliser une étude économique pour savoir quelles sont les performances requises pour le catalyseur afin de concurrencer le procédé conventionnel à base de propylène.

1.3.3. Caractéristiques du catalyseur MoVSb

Le catalyseur MoVSb est un mélange d'oxyde métallique constitué majoritairement des éléments Mo, V, Sb et Si (Dubois et al., 2004, 2006, 2008). Le catalyseur est préparé selon la méthode hydrothermique (Millet et al, 2003). Les différents éléments requis sont mis en présence dans de l'eau distillé, un reflux permet de former une première phase solide qui doit ensuite être calciné et activé pour la réaction de propane en acide acrylique. La calcination a lieu dans l'air pendant 20 minutes à environ 370°C puis sous atmosphère inerte (azote) pendant 2 heures à 600°C. Le catalyseur ainsi obtenu est constitué de deux phases distinctes :

- $(\text{SbO})_2\text{Mo}_{20}\text{O}_{56}$ – M1 (orthorombique)
- $(\text{Sb}_2\text{O})\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ – M2 (hexagonale)

Ces deux phases permettent au catalyseur d'être sélectif envers l'acide acrylique en présence de propane. Elles constituent les phases actives du catalyseur MoVSb.

1.3.4. Études sur la ré-oxydation

Beaucoup moins d'études ont été effectués sur ce catalyseur comparativement au catalyseur VPO. Les catalyseurs utilisés pour l'oxydation direct du propane permettent plus de flexibilité dans leurs compositions que le VPO; les deux éléments de base sont le molybdène (Mo) et le vanadium (V), d'autres éléments comme le tellure (Te) ou l'antimoine (Sb) sont également nécessaires. Toutefois ces derniers éléments ne sont pas requis de manière simultanée contrairement au molybdène et au vanadium. L'ajout de dopants est également étudié, les dopants généralement utilisés consistent en des éléments des terres rares – La, Ce, Nd, Sm (Hane et al., 2006). Ce catalyseur a également fait l'objet de nombreux brevets (Dubois et al., 2004, 2006, 2008; Hazin & Ellis, 2008). Les études concernant le catalyseur MoVSb sont plus limités que celles concernant le catalyseur constitué de Mo-V-Te-O. Concernant la structure du catalyseur, Millet et al. (2003) décrit les deux phases M1 – $(\text{Sb}_2\text{O})\text{Mo}_6\text{O}_{18}$ – et M2 – $(\text{SbO})_2\text{Mo}_{20}\text{O}_{56}$ qui constituent les phases actives du catalyseur MoVSb. Ces deux phases constituent les réservoirs d'oxygène pour le catalyseur. Leur compréhension

représente un élément clé dans la préparation du catalyseur pour conduire à un catalyseur pouvant stocker un maximum d'oxygène. Baca et Millet (2005) confirment l'importance de la structure de ces deux phases.

La cinétique et le mécanisme de l'oxydation du propane en acide acrylique via le catalyseur MoVSb n'ont pas été clairement définis. Cependant de nombreuses études réalisées avec le catalyseur à base de tellure proposent un mécanisme réactionnel (Lin et al., 2003; Botella et al., 2001). Dans ces mécanismes, la première étape consiste toujours en l'absorption du propane sur le catalyseur pour former du propylène. Le propylène réagit ensuite avec l'oxygène du catalyseur pour former divers produits variant d'une étude à l'autre (acide acrylique, acide acétique, intermédiaires oxygénés, CO_x).

L'étude du catalyseur en condition cyclique tel que requise pour le LFC n'a pas été répertoriée. Cette utilisation est mentionnée dans différents brevets (Dubois et al, 2006, 2008) mais ces derniers présentent uniquement les résultats obtenus sans analyser plus profondément les phénomènes mises en jeu.

I.4. Molybdate de Fer oxyde : FeMoO

I.4.1. Utilisation (methanol en formaldehyde)

Le catalyseur FeMoO est utilisé pour produire le formaldéhyde à partir de méthanol. Le formaldéhyde sert d'intermédiaire pour de multiples produits de l'industrie chimique : plastiques, revêtements, produits du bois (Gerberich & Seaman, 2004). La production s'effectue selon deux procédés majeurs :

- le procédé au catalyseur à l'argent
- le procédé utilisant le catalyseur d'oxyde métallique (FeMoO)

Le développement de ces deux procédés datent des années 1920, la première unité utilisant l'oxyde métallique a été mise en opération en 1952 (Gerberich & Seaman, 2004).

1.4.2. Fonctionnement conventionnel

Quelque soit le procédé utilisé, la technologie de réacteur est celle du lit fixe, mais les réactions mises en jeu sont différentes selon le procédé choisi. La réaction de formation de formaldéhyde à partir de méthanol sur l'oxyde métallique est présenté ci-dessous :



Le rendement du procédé est très élevé (90%) et le catalyseur très sélectif (95%). La réaction se déroule à pression atmosphérique à une température de 300-400°C. Cette température ne doit pas excéder 400°C de manière à préserver le catalyseur des points chauds formés en raison de l'exothermicité des réactions mises en jeu (Wachs & Briand, 2000). Le temps de vie moyen d'un catalyseur FeMoO industriel varie entre 6 et 12 mois. L'alimentation du réacteur est constitué d'air et de méthanol, elle se situe dans la limite inférieure d'inflammabilité du méthanol (<6.7%vol.), ce qui constitue une limite à l'utilisation d'un lit fixe car la productivité ne peut être améliorée en augmentant la concentration de méthanol à l'entrée.

1.4.3. Caractéristique du catalyseur FeMoO

Le catalyseur FeMoO est constitué, comme son nom l'indique, de fer (Fe) et de molybdène (Mo). La phase active du catalyseur est connue comme étant $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (Carbucicchio & Trifiro, 1976; Burriesci et al., 1980; Bart et al., 1983). La formation de cette phase s'effectue en plusieurs étapes (Soares et al., 2005) :

- mise en présence de molybdate (ammonium) et de fer (nitrate ou chlorure)
- co-précipitation des espèces dans un milieu au pH très acide contrôlé
- le précipité est filtré et lavé à l'eau acidifié puis séché à 110°C
- la calcination du solide obtenu se déroule entre 300°C et 600°C pour une période variant de 1 heure à 10 heures.

Différentes méthodes peuvent également être employées, l'important consiste à mettre en présence dans les bonnes proportions les quantités de molybdate et de fer afin d'obtenir les bonnes phases. Un excès de fer conduit à la formation de Fe_2O_3 qui forme

directement des CO_x au contact du méthanol; à l'inverse un excès de molybdate conduit à la formation de MoO_3 qui cependant ne développe pas d'effets néfastes sur la réaction. Au contraire, l'excès de MoO_3 dans les catalyseurs industriels laissent penser que cette phase permet au catalyseur de se régénérer au cours du temps et ainsi d'augmenter sa durée de vie utile (Soares et al., 2005).

La principale limitation du catalyseur FeMoO réside dans sa désactivation au cours du temps. Cette désactivation s'explique par la présence de points chauds au sein du réacteur à lit fixe (Wachs et al., 2000; Soares et al., 2005). L'élévation de température entraîne la perte de Mo essentiel dans le cycle catalytique du système. Cette perte génère la présence de fer sous la forme Fe_2O_3 qui brûle directement le méthanol en CO_x . Une possibilité pour surmonter ce problème consisterait en l'utilisation de lits fluidisés qui permettent d'avoir une température plus homogène au sein du lit catalytique (Soares et al., 2005).

1.4.4. Études sur la ré-oxydation

La réaction mettant en jeu le catalyseur FeMoO est appliquée commercialement depuis des dizaines d'années. Cependant l'intérêt porté sur ce catalyseur n'a pas diminué. Selon la majorité des auteurs, le mécanisme de la réaction suit le mécanisme de Mars-van Krevelen (Lafyatis et al., 1994; Soares et al., 2004; House et al., 2007). Toutefois, certains auteurs prétendent que ce mécanisme doit être légèrement modifié selon les conditions opératoires imposées (Bowker et al., 2008). La réaction limitante (I.16) consisterait en l'abstraction d'une molécule d'hydrogène d'un groupe méthoxy absorbé à la surface (Lafyatis et al., 1994). Le mécanisme réactionnel suivant a été proposé par Bowker et al. (2002) :





Ce mécanisme prend uniquement en compte les réactions d'oxydation du méthanol, le méthanol peut également réagir de manière anaérobie selon les réactions de déshydrogénation. Ces réactions consistent en la production de formaldéhyde et d'hydrogène selon l'équation I.22, le méthanol peut également se décomposer en monoxyde de carbone et hydrogène selon l'équation I.23.



Ces deux réactions de déshydrogénation sont endothermiques et nécessitent donc un apport de chaleur, ce dernier peut être généré par les réactions d'oxydation du méthanol. Ceci explique que les deux types de réactions peuvent se produire au sein d'un même réacteur.

D'après les équations I.14 à I.21, l'oxygène nécessaire à la réaction vient uniquement du catalyseur et l'oxygène moléculaire alimentée sert uniquement à ré-oxyder les sites d'oxygène vides du catalyseur (Bowker et al., 2002; Soares et al, 2005). Cette dernière constatation présente un intérêt certain pour l'utilisation du catalyseur dans un réacteur LFC.

Chapitre II : Études sur la régénération de catalyseurs

redox

II.1. Présentation de l'article et informations additionnelles

Cet article a été soumis pour publication au *Chemical Engineering Science* le 27 juin 2008. Il a été écrit en collaboration avec les sociétés Arkema et Haldor Topsøe.

II.1.1. Objectif

Le principal objectif de cet article est de comparer les trois systèmes redox présentés dans la revue de la littérature pour une utilisation dans un réacteur LFC. Reliés à cet objectif principal, plusieurs objectifs secondaires en découlent :

- Comportement du catalyseur lors d'un cycle d'oxydo-réduction
- Capacité de stockage en oxygène des catalyseurs
- Quantité de carbone brûlé lors de la régénération

Ces différents objectifs secondaires vont permettre de pouvoir estimer si chacun des systèmes redox présente un potentiel pour être utilisé dans un réacteur LFC.

Cet article permet également de porter une attention particulière sur la phase de régénération du catalyseur qui est souvent négligé lors de la conception d'un réacteur LFC.

II.1.2. Détails sur la partie expérimentale

II.1.2.a. Montage

L'acquisition des différents appareils utilisés dans ce montage expérimental a été rendu possible grâce aux fonds du Ministère du Développement Économique, de l'Innovation et de l'Exportation (MDEIE) du Québec et aux fonds de la Fondation Canadienne pour l'Innovation (FCI).

Une photo du montage expérimental ainsi qu'un schéma expérimental sont présentés dans les figures II.1 et II.2, respectivement, dans lesquels se retrouvent les deux éléments principaux :

- un micro réacteur de type Catlab
- un spectromètre de masse de marque Hiden (QIC-20)



Figure II-1 : Photo du montage expérimental

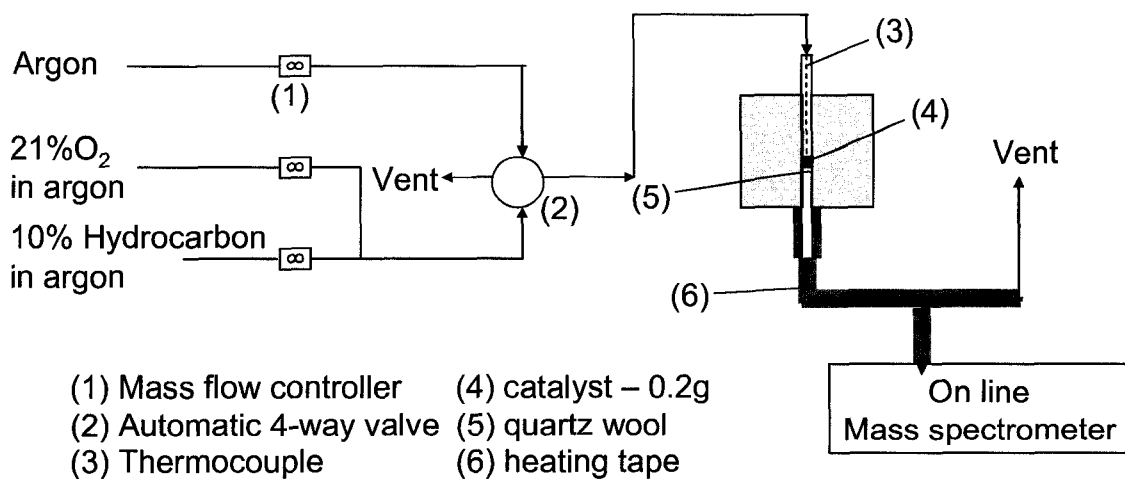


Figure II-2 : Schéma du montage expérimental

Le montage expérimental a été réalisé de façon à ce que les produits formés lors des réactions ne condensent pas dans les conduites en aval du réacteur. Lors de la première mise en place du montage, les tuyaux menant au spectromètre de masse n'était pas

chauffé et un blocage avait lieu dans cette partie du système. Une fois le système d'éléments chauffants installés sur les conduites de sortie du réacteur, aucun blocage est intervenu et il a été possible de mesurer la quantité d'eau produite lors des réactions. Le réacteur est constitué de deux parties; une partie fixe qui constitue la partie externe du réacteur dans laquelle vient s'insérer une partie mobile – porte échantillon – qui permet une manipulation simple et facile de l'échantillon de catalyseur testé. Cette partie mobile est présentée en figure II.3, le catalyseur est maintenu dans le tube grâce à de la laine de verre tassé dans le fond du tube.

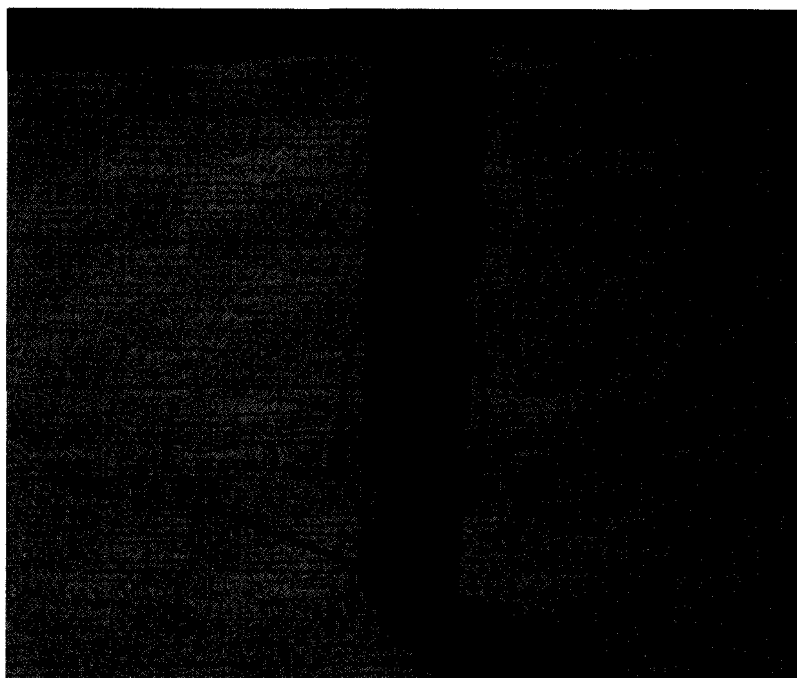


Figure II-3 : Partie mobile du réacteur (porte échantillon)

L'utilisation de ce tube permet de changer facilement les échantillons et d'optimiser le temps de manipulation entre chaque série de tests.

Un système de contrôle du débit est utilisé pour alimenter le réacteur, ce système est relié à un ordinateur qui permet de choisir les gaz et les débits souhaités. Toutefois ce logiciel ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants lors du changement d'atmosphère au sein du réacteur (passage du gaz réactionnel à un gaz inerte), une fuite d'air venant toujours perturber la procédure. Pour éliminer ce problème, l'ajout d'une

vanne à 6 voies permet de contrôler totalement l'environnement du réacteur. À noter que seules 4 des 6 voies de la vanne sont utilisées pour cette application.

Dans le cas de l'utilisation du méthanol comme gaz réducteur sur le catalyseur FeMoO , l'utilisation d'un bain thermostaté (Figures II.4 et II.5) a permis de contrôler la concentration de méthanol injecté (10%mol).

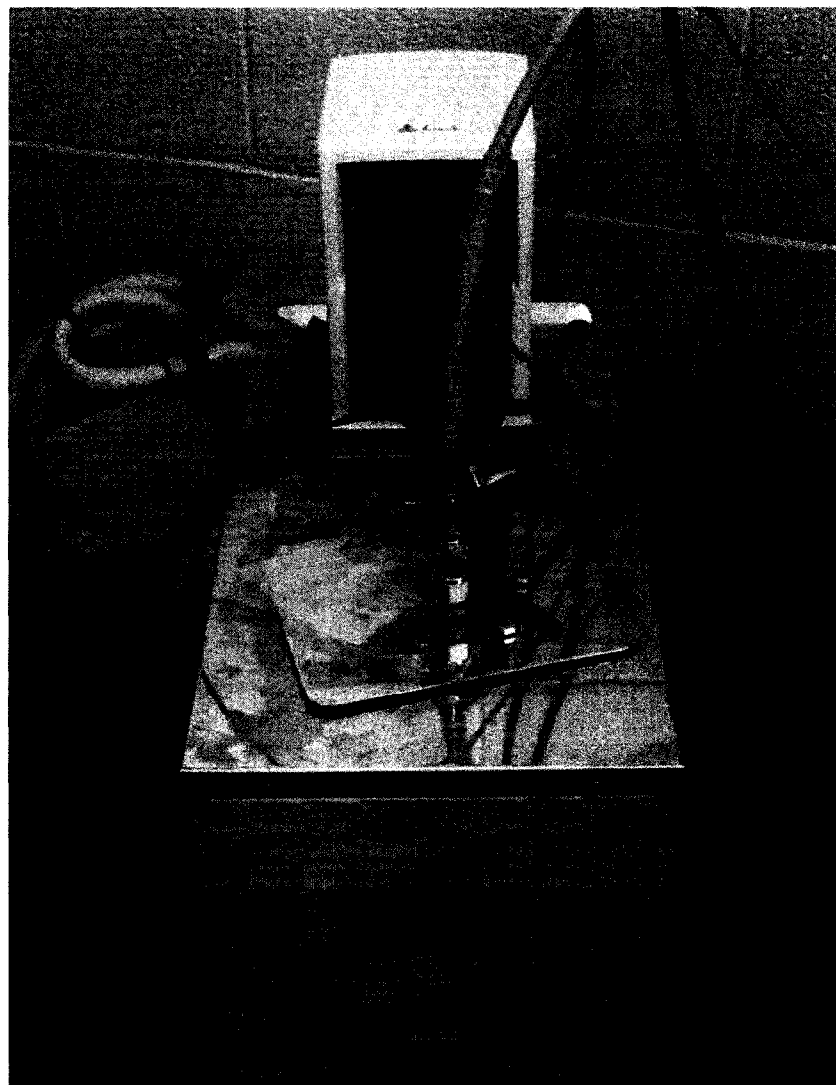


Figure II-4 : Photo du bain thermostaté utilisé pour l'injection de méthanol

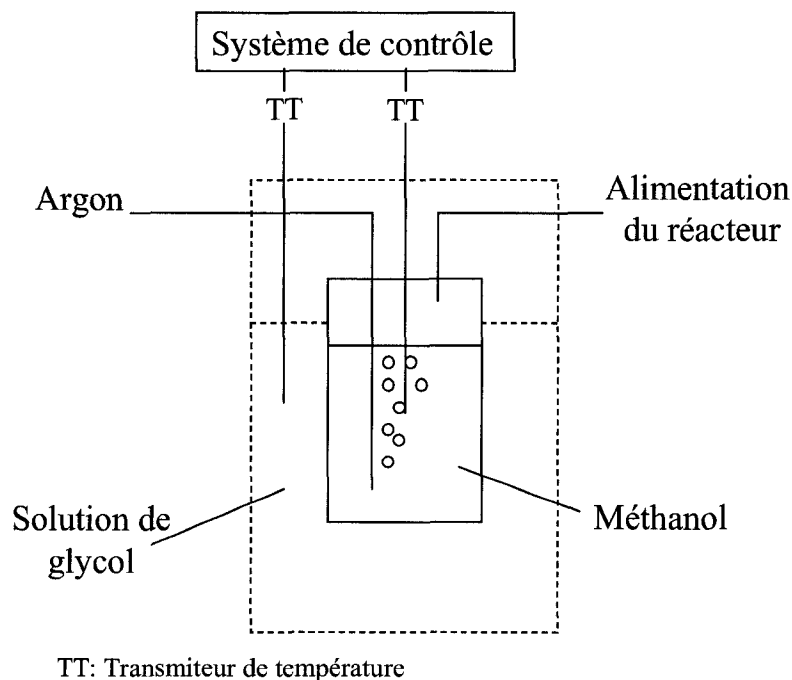


Figure II-5 : Schéma du bain thermostaté de méthanol

Le contrôle du système assure le maintien d'une température constante du méthanol qui permet d'obtenir une concentration constante de méthanol alimenté dans le réacteur. Pour obtenir 10%mol de méthanol à l'entrée du réacteur, la température est fixée à 16°C dans le bain thermostaté. Ce système permet d'obtenir une pression partielle contrôlée de méthanol qui est alors entraîné par le flux d'argon vers l'entrée du réacteur. Grâce à ce dispositif, la réalisation des cycles de réduction/ré-oxydation des catalyseurs s'effectue de manière très simple. La description d'un cycle est effectuée dans la partie II.1.2.c. procédure expérimental.

II.1.2.b. Spectromètre de masse

Le spectromètre de masse est l'appareil utilisé pour mesurer la concentration des gaz à la sortie du réacteur. L'appareil utilisé est de la marque HIDEN modèle QIC-20. Une photo de l'appareil est présentée en figure II.6 s'agit d'un spectromètre de masse quadrupole qui permet de détecter les molécules désirées sur une large gamme de concentration.

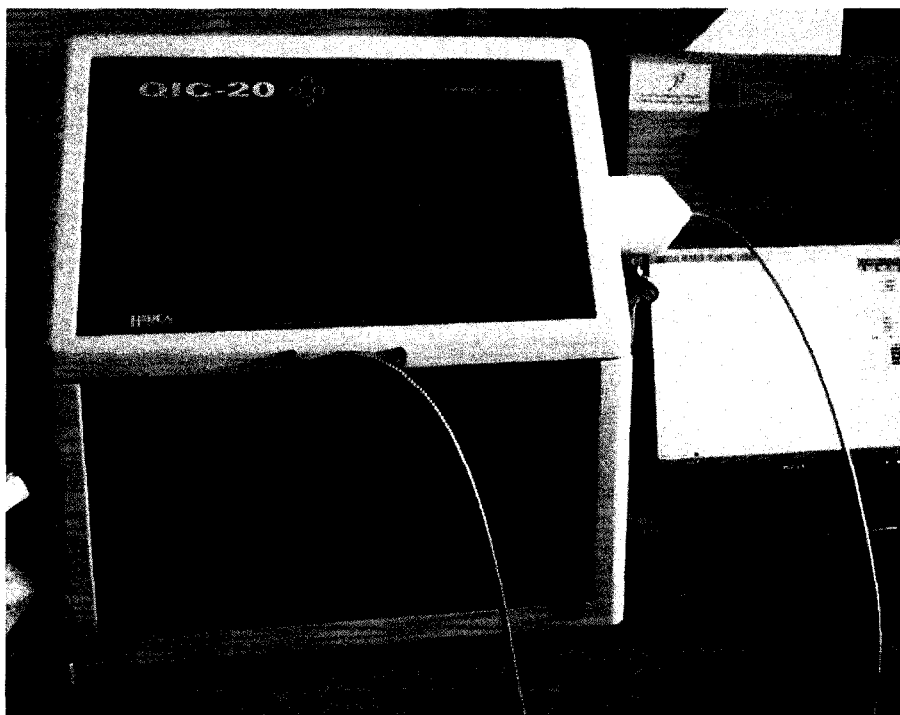


Figure II-6 : Spectromètre de masse QIC-20 de Hiden

L'utilisation du spectromètre de masse s'effectue par le biais du logiciel MaSoft® de la compagnie Hiden.

Le fonctionnement de l'appareil est relativement complexe et ne sera pas expliqué en détail ici. La figure II.7 présente un schéma permettant de visualiser les principales étapes de traitement du signal d'un spectromètre de masse.

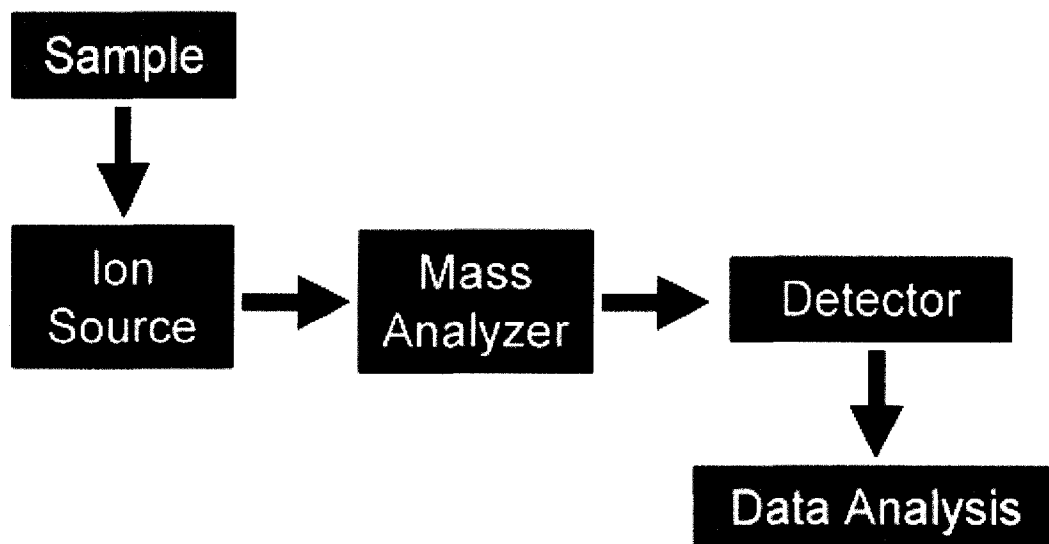


Figure II-7 : Grandes étapes de fonctionnement d'un spectromètre de masse

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse est basé sur la différence de masse des molécules analysées. Chaque molécule est ionisée et se décompose et réagit sur le filament de détection pour former un spectre donné – une molécule ionisée peut se décomposer pour former d'autres molécules ionisées au contact du filament ce qui explique que le spectre d'une molécule peut être multiple. La figure II.8 présente le spectre du méthanol obtenu grâce au spectromètre de masse. L'intensité maximale est observée pour une masse de 31, on observe également une intensité non négligeable pour une masse de 32 qui correspond également à l'intensité maximale de l'oxygène. il est alors possible lorsque plusieurs gaz sont détectés qu'il se produise des superpositions de signaux provenant de différents gaz.

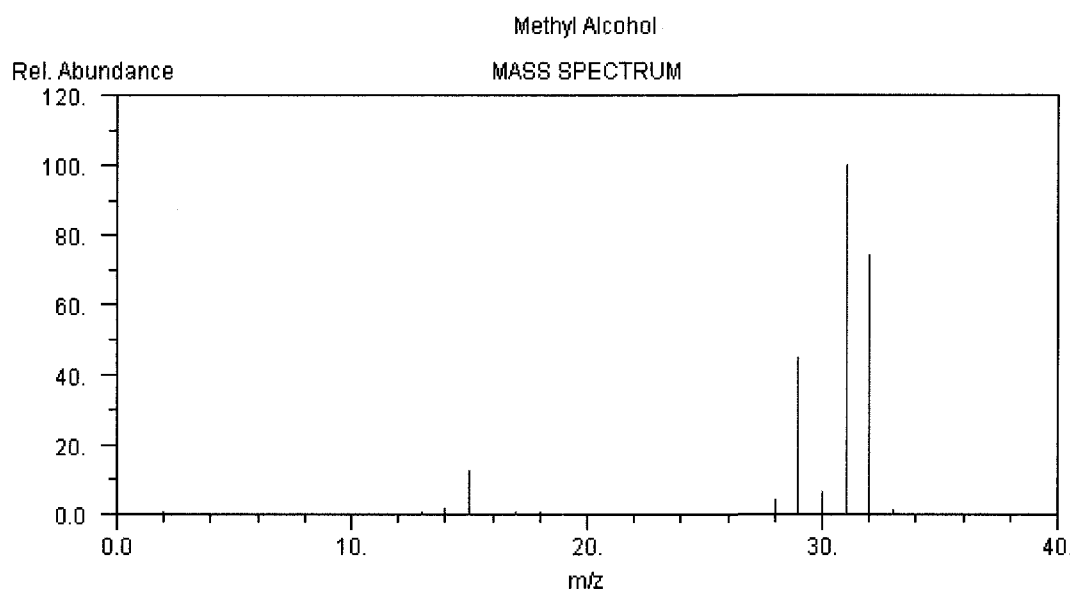


Figure II-8 : Spectre du méthanol détecté au spectromètre de masse

Connaissant la répartition et l'intensité de chaque fraction d'une molécule qu'il est possible de définir par une calibration, la concentration de la molécule peut être évaluée. Afin de limiter les problèmes de superposition des spectres des gaz utilisés, l'argon (Ar – 44 amu) a été choisi comme gaz inerte de manière à éviter la superposition de l'azote (N_2 – 28 amu) avec le monoxyde de carbone (CO – 28 amu). Réaliser la calibration de tous les gaz manipulés permet d'obtenir la matrice de calibration de tous ces gaz réunis et ainsi connaître leur concentrations exactes. Une série de calibration est effectuée avant chaque série d'expérience de manière à obtenir des coefficients de calibration les plus exacts possibles en fonction de la pression atmosphérique du jour des tests.

II.1.2.c. Procédure expérimentale

La même procédure expérimentale a été appliquée à tous les catalyseurs. Cette procédure consiste en la reproduction d'un cycle d'oxydo-réduction que le catalyseur subit dans un réacteur LFC. Le débit total utilisé pour mener les expériences est de 25 mL/min. Le cycle effectué se décompose selon les étapes suivantes :

1. 4 minutes sous atmosphère d'hydrocarbure (butane, propane ou méthanol) – à 10%mol dans l'argon – de façon à atteindre une valeur de conversion stable

2. 2 minutes environ sous atmosphère d'argon pour purger le réacteur de l'hydrocarbure, et dans le même temps changer le flux d'hydrocarbure pour un flux d'oxygène – 21%mol dans l'argon – pour purger les lignes en amont de la vanne
3. basculer la vanne pour que le flux d'oxygène soit alimenté au réacteur et que le flux d'argon soit purgé
4. après 4 minutes, changer la vanne pour remettre le réacteur sous atmosphère d'argon afin de purger le flux d'oxygène
5. de nouveau, envoyer le flux d'oxygène dans le réacteur pour évaluer les propriétés hydrodynamiques du système

Cette procédure est répétée pour chacun des tests effectués aux différentes températures. La figure II.9 montre un cycle complet réalisé dans le cas du catalyseur VPO à 400°C.

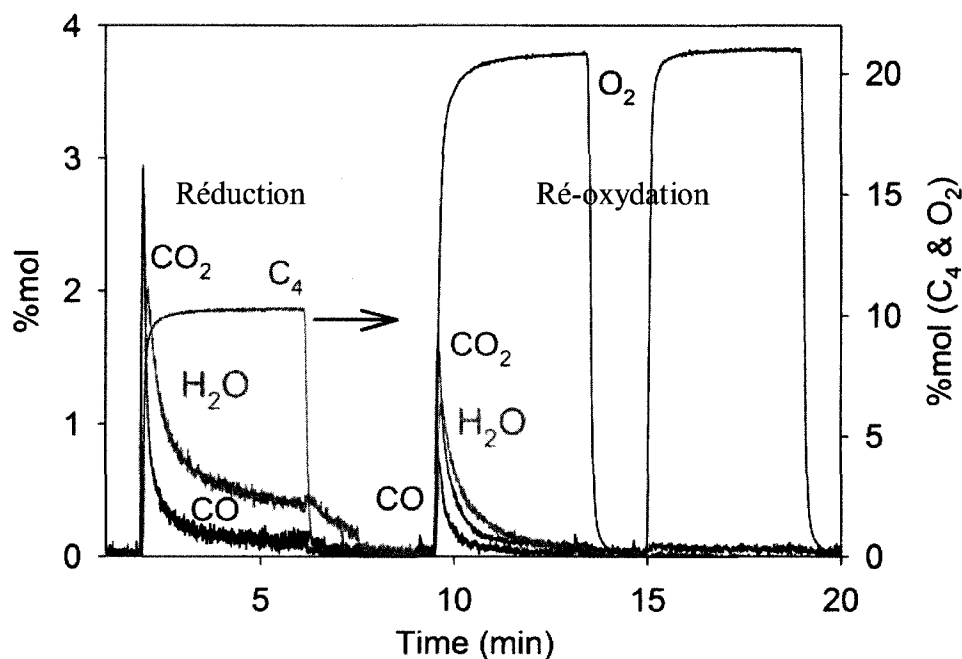


Figure II-9 : Cycle de réduction/ré-oxydation complet

L'utilisation du spectromètre de masse permet de mesurer les concentrations de CO, CO₂, H₂O, O₂ et hydrocarbure (C₃, C₄ et MeOH).

II.1.2.d. Plan experimental

Tous les catalyseurs ne fonctionnent pas de manière optimale aux mêmes températures. Chacun possède une température de fonctionnement optimale qui peut varier selon le type de réacteur utilisé conventionnellement. Les températures caractéristiques choisies pour les expériences menées sont : 370, 400 et 425°C pour le VPO; 320, 350, 375, 400, 425°C pour le MoVSb; 270, 300, 325, 350, 375, 400°C pour le FeMoO. Le domaine de température pour le VPO a été choisi en se basant sur les travaux de Hutchings (1991), Contractor (1999) et Lorences et al. (2004). Vitry et al. (2003), Védrine et al. (2003) et Dubois et al. (2008) recommandent des températures comprises entre 350 et 400°C pour le catalyseur MoVSb. Concernant le catalyseur FeMoO, il est principalement utilisé dans des lits fixes dans lesquels des points chauds de plus de 100°C sont possibles (Wachs & Briand, 2000; Patience & Cenni, 2007). De plus la température d'entrée ne doit pas être plus basse que 270°C (Bowker et al., 2002; Soares et al., 2005; Jacques et al., 2006; House et al., 2007).

Chaque expérience a été répétée au minimum deux fois et de façon aléatoire de manière à obtenir la plus grande reproductibilité possible. Ainsi certains résultats ont pu être écartés du fait de leur trop grand écart avec les expériences précédentes. Cet écart se justifie par les problèmes rencontrés lors de l'utilisation du spectromètre de masse et de la sensibilité de l'appareil d'un jour à l'autre. Les résultats présentés sont en réalité les moyennes de ces expériences réalisées à plusieurs jours (voir semaine) d'intervalles.

II.2. Regeneration Studies of Redox Catalysts

Antoine Godefroy, École Polytechnique de Montréal, Montréal Canada,

Gregory S. Patience, École Polytechnique de Montréal, Montréal Canada,

Roberta Cenni, Haldor Topsøe A/S, Lyngby Denmark,

Jean-Luc Dubois, Arkema, Pierre-Bénite France

II.2.1. Abstract

Cited advantages of Circulating Fluidized Bed reactors (CFB) include higher selectivity and conversion together with the ability to optimize the process conditions of each vessel independently – temperature, gas partial pressure and residence time. DuPont commercialized a CFB process to produce maleic anhydride in which a vanadium phosphorous oxide (VPO) was cycled between a fast bed riser and an air fed regenerator. Together with VPO, we examined two other redox catalyst systems – MoVSb (acrylic acid from propane) and FeMoO (methanol to formaldehyde).

The lattice oxygen capacity of the FeMoO catalyst was about five times higher than either the VPO or MoVSb with little adsorbed carbon but a significant quantity of chemisorbed water. Above 350°C, carbon deposition was detected and increased with increasing temperature. Carbon deposition decreased with increasing temperature for the MoVSb system and its lattice oxygen capacity was slightly higher than for VPO. The carbon deposition pattern for VPO was the opposite of the MoVSb and increased with temperature. Based on a hydrogen and carbon mass balance during the catalyst re-oxidation treatment, the molecular composition of the adsorbed species were C₄H₆ and C₃H₃ –like for the VPO and MoVSb, respectively.

Based on the high lattice oxygen capacity, the formaldehyde reaction appears to be ideally suited for development in a CFB. Whereas the lattice oxygen contribution of the MoVSb is equivalent to VPO, less oxygen is required to produce acrylic acid (compared to maleic anhydride) so the incentive of developing a CFB process should be greater than for butane oxidation to maleic anhydride.

II.2.2. Introduction

Circulating solids between two reaction zones is a key characteristic of several new processes that are at the development stages, including: methane combustion by a metal oxide (Chemical Looping Combustion), post combustion capture of CO₂ from flue gas, hot gas cleaning to scavenge sulphur, and the Methanol-to-Olefins process to combust carbon that builds up in the catalyst pores. The advantages of circulating catalyst are

related to selectivity and conversion together with the possibility of optimizing the reduction and oxidation conditions (temperature, gas partial pressures and residence time) (Patience and Lorences, 2006). However, the disadvantages must be considered and include: additional vessels (investment), catalyst cost, and operational complexity. The successful commercialization of a redox process requires an efficient regeneration step – fast reaction kinetics and a high lattice oxygen capacity. Furthermore, carryover of carbon species should be minimized.

DuPont commercialized a CFB process to produce maleic anhydride from butane in which a vanadium phosphorous oxide (VPO) was cycled between an air fed regenerator and a fast bed riser with a highly reducing atmosphere (Contractor, 1999). Two other catalytic reactions that have redox properties include propane to acrylic acid using a mixed metal oxide, MoVSb, (Dubois et al., 2006) and methanol to formaldehyde with a FeMoO (Soares-Viera et al., 2004). The objective of this work is to evaluate the redox properties of the three systems – VPO, MoVSb, FeMoO. By comparing the lattice oxygen contribution as well as carbon deposition of the MoVSb and FeMoO to VPO, we can assess their potential for success in a CFB process.

II.2.3. Experimental

II.2.3.a. Catalysts

We used three different mixed-oxide catalysts: VPO (vanadium pyrophosphate) from DuPont that was produced at a commercial scale for their n-butane to maleic anhydride CFB process; a mixed metal oxide – MoVSb – prepared by Arkema for the propane to acrylic acid process; and, an iron molybdate doped catalyst – FeMoO – fabricated by Haldor Topsøe for the methanol to formaldehyde process. Each of these catalyst systems have redox characteristics in which lattice oxygen has been identified as a prime factor in achieving high conversion and selectivity. Their bulk characteristics are summarized in Table II.1: the VPO and FeMoO have similar particle density and particle size while the MoVSb is much denser and the particle size is smaller.

Table II-1: Main characteristics of catalysts

Abbreviation used	Activate main phase	Bulk density (kg/m ³)	Average particle size (μm)
VPO	(VO) ₂ P ₂ O ₇	800	177
MoVSb	Sb ₂ Mo ₁₀ O ₃₁ /Sb ₄ Mo ₁₀ O ₃₁	1472	67
FeMoO	Fe ₂ (MoO ₄) ₃	881	176

X-ray diffraction analysis – Phillips X’Pert diffractometer equipped with a graphite monochromator, employing CuK α radiation $\lambda=1.5418$ Å – was carried out to check the crystallinity, purity and active phase of each powder. For VPO, all the main peaks were indexed to the (VO)₂P₂O₇ structure, which considered to be the main active phase for VPO catalyst (Hutchings, 1991). Concerning the MoVSb, the presence of M1 and M2 phases was confirmed, and these phases are considered to be selective for acrylic acid (Millet et al., 2003). With the FeMoO, both Fe₂(MoO₄)₃ and MoO₃ phases were detected (Soares et al., 2004).

II.2.3.b. Set-up

The experiments were carried out in a micro-fixed bed reactor coupled with an on-line Hiden quadrupole mass spectrometer (MS). Both the exit and entrance configurations were modified in order to minimize gas diffusion in the feed lines and avoid condensation in the exit lines. Figure II.10 illustrates the feed manifold together with the reactor and MS. Argon was fed continually and either went to the vent or to the reactor. The procedure was as follows:

- (1) Feed hydrocarbon during a sufficiently long period such that the hydrocarbon conversion reached a steady value;
- (2) Purge the reactor with argon for two minutes and during this time, switch the feed from hydrocarbon to a mixture of oxygen/argon;
- (3) Switch four-way valve such that the oxygen/argon mixture goes to the reactor (and the argon goes to vent);
- (4) After four minutes switch the four way valve again to purge the reactor with argon for two minutes;

- (5) Switch the four way valve to send the oxygen/argon mixture to the reactor to evaluate the gas phase hydrodynamics.

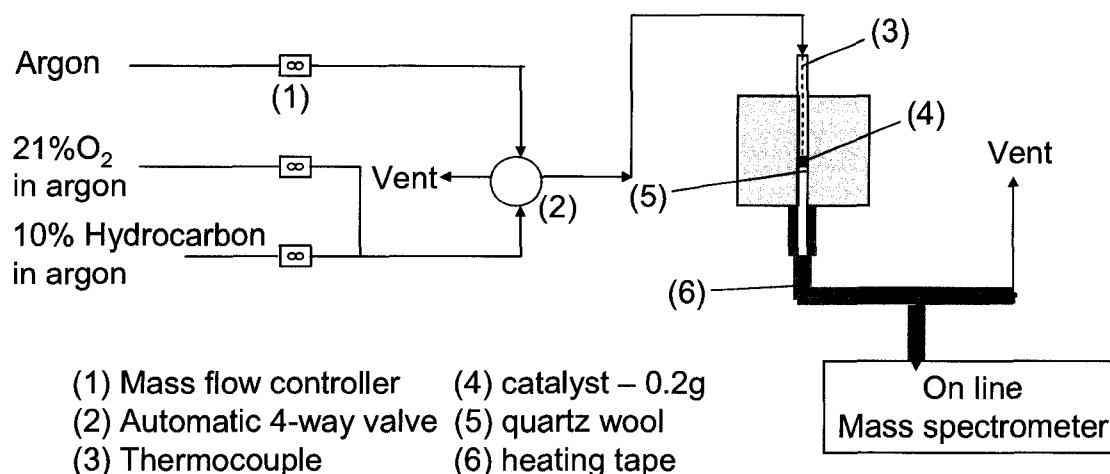


Figure II-10 : Experimental Set-up

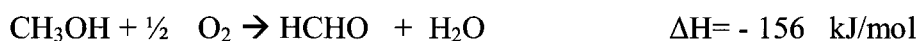
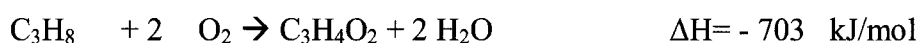
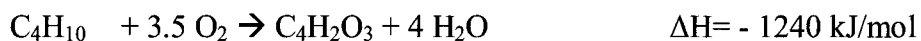
All reactants and products were detected in real time with the MS at a frequency of 400 ms. Argon was used as the inert (instead of nitrogen) to minimize the overlap at 28 amu, which allows us to follow the evolution of CO with a greater precision. The contribution from the CO₂ cracking and reaction on the filament to the 28-amu was also taken into consideration as was all other secondary cracking patterns for the hydrocarbons. Their contributions were estimated by a series of calibration in which calibration gases were injected in the MS. We monitored Ar, H₂O, CO, CO₂, O₂, H₂, and hydrocarbon. Only for the case of the methanol to formaldehyde did we detect the presence of hydrogen during the reduction step.

All experiments were conducted at a volumetric flow rate of 25 ml/min (STP) and at characteristic temperatures for each process: 370, 400 and 425°C for VPO; 320, 350, 375, 400, 425°C for the MoVSb; and, 270, 300, 325, 350, 375, and 400°C for the FeMoO. The temperature range for VPO was selected based on work by Hutchings (1991), Contractor (1999) and, Lorences et al. (2004). Vitry et al. (2003), Védrine et al. (2003), and Dubois et al. (2008) recommend temperatures between 350 and 400°C for MoVSb catalysts. FeMoO catalyst are most commonly used in fixed bed reactors in

which hot spots of over 100°C are possible (Patience and Cenni, 2006; Wachs and Briand, 2000) and the feed temperature might be as low as 270°C (Bowker et al., 2002; Soares-Viera et al., 2004; Jacques et al., 2006; House et al., 2007).

II.2.4. Results

The stoichiometry of the three reactions studied is as follows:



Butane oxidation requires significantly more oxygen to make maleic than propane requires for acrylic acid or methanol needs for formaldehyde. The trend in heat of reaction is the same as for the oxygen demand and the cooling requirements for butane oxidation are an order of magnitude greater than for methanol oxidation on a molar basis. It is about twice as much on a mass basis (assuming 100% selectivity). Multi-tubular fixed bed reactors are the standard commercial technology for both propylene oxidation to acrolein and then to acrylic acid and for methanol to formaldehyde. Both multi-tubular fixed beds and turbulent fluidized beds are now practiced commercially to produce maleic anhydride.

II.2.4.a. VPO re-oxidation

The catalyst was initially reduced by a stream of 10% butane and 90% argon at 25 ml/min in the absence of molecular oxygen. The reduction/re-oxidation cycle is presented in Figure II.11. Butane conversion was high during the first several seconds and dropped off rapidly. We attribute the drop in conversion to the loss of labile lattice oxygen and due to the blocking/chemisorptions of hydrocarbon species to the active sites. The CO₂ and CO peaks rise very rapidly during the first couple seconds of reduction and reach a peak of nearly 3% and then drop to below 0.4% after a minute. Note that the level drops slowly thereafter, indicating that the catalyst is still active. The water trace follows the same trend as the carbon oxides. During the reduction, the

CO/CO₂ ratio was close to 1 and it was about the same at each of the three temperatures tested.

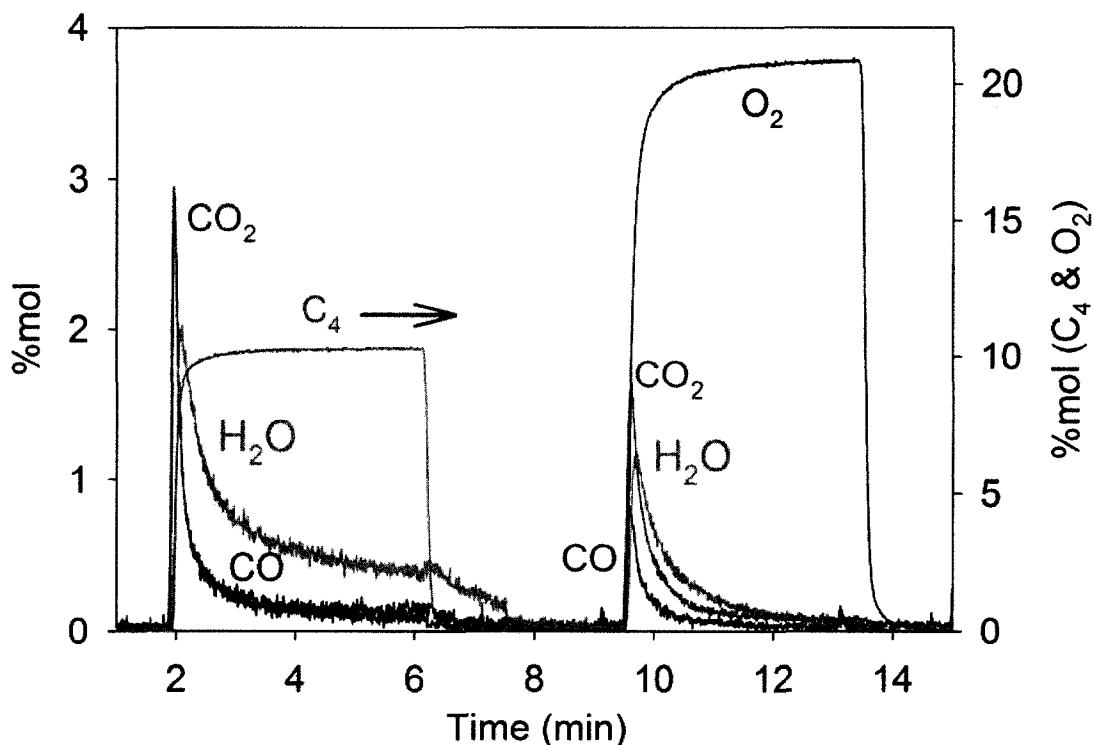


Figure II-11 : VPO reduction/re-oxidation cycle

The chemisorbed carbon (and hydrogen) from the reduction step remains on the catalyst during the four minute argon purge. As soon as we switched the feed gas from argon to the oxygen/argon mixture, significant quantities of CO₂, CO and H₂O are detected. As shown in Figure II.11, the carbon dioxide peak reaches 1.5%, the maximum water peak approaches 1.2% and the CO peak is about 40% of the CO₂ peak. The re-oxidation rate was similar to the reduction rate in that the time it takes to react the adsorbed species was approximately the same as the time it took for the carbon oxides to reach a steady value. The concentrations of the carbon oxides and water increased with temperature: for example, at 425°C, the mole% CO₂ reached 3% and it was close to 1% at 370°C. However, the quantity of adsorbed carbon was equivalent to 53 mmol C/kg VPO at 375°C and it was 73 mmol C/kg VPO at 425°C, as shown in Table 2. The CO/CO₂ ratio was invariant with temperature at about – 0.4.

Table II-2 : VPO properties during the re-oxidation step

Temperature (°C)	mmolO ₂ /kgVPO	mmolC/kgVPO	CO/CO ₂ ratio	C:H ratio
370	94	53	0.37	0.65
400	105	64	0.40	0.61
425	137	73	0.37	0.66

By monitoring the water, we were able to interpret the molecular formula of the carbon species chemisorbed to the surface. As shown in Table II.2, the ratio of carbon to hydrogen is about 0.66, which indicates that it could be a C₄H₆ species: the first step in the oxidation of butane is the abstraction of hydrogen to form water. It appears that after the second water molecule reacts, the resulting species becomes chemisorbed and will only react to form carbon oxides. Moreover, if the local lattice oxygen concentration too low, this carbon species remains irreversibly chemisorbed. Only when it is exposed to molecular oxygen does it react to form carbon oxides and water. It would appear that oxygen diffusion through the bulk plays a limited role in reacting these species.

The total lattice oxygen consumed during the reduction step equals the oxygen consumed during the re-oxidation step subtracted by the oxygen required to combust the chemisorbed species. At 370°C, this value is about 94 mmol O₂/kg VPO and it rises about 40% to 137 mmol O₂/kg at 425°C. To limit carbon deposition, minimizing the contact times in a highly reduced environment is recommended.

II.2.4.b. MoVSb re-oxidation

As for the VPO, the re-oxidation step for the MoVSb catalyst was preceded by a reduction treatment consisting of a mixture of 10% propane and 90% argon at 25 ml/min. The catalyst reduction was on the same order of magnitude as for VPO - conversion was high at the beginning and dropped off quickly.

During the reduction step, both CO_x and water evolution is linear with temperature while CO/CO₂ ratio is constant.

A typical re-oxidation step is presented in Figure II.12. The reaction of the adsorbed species is faster compared to the VPO and the concentration of CO is much lower than the CO₂.

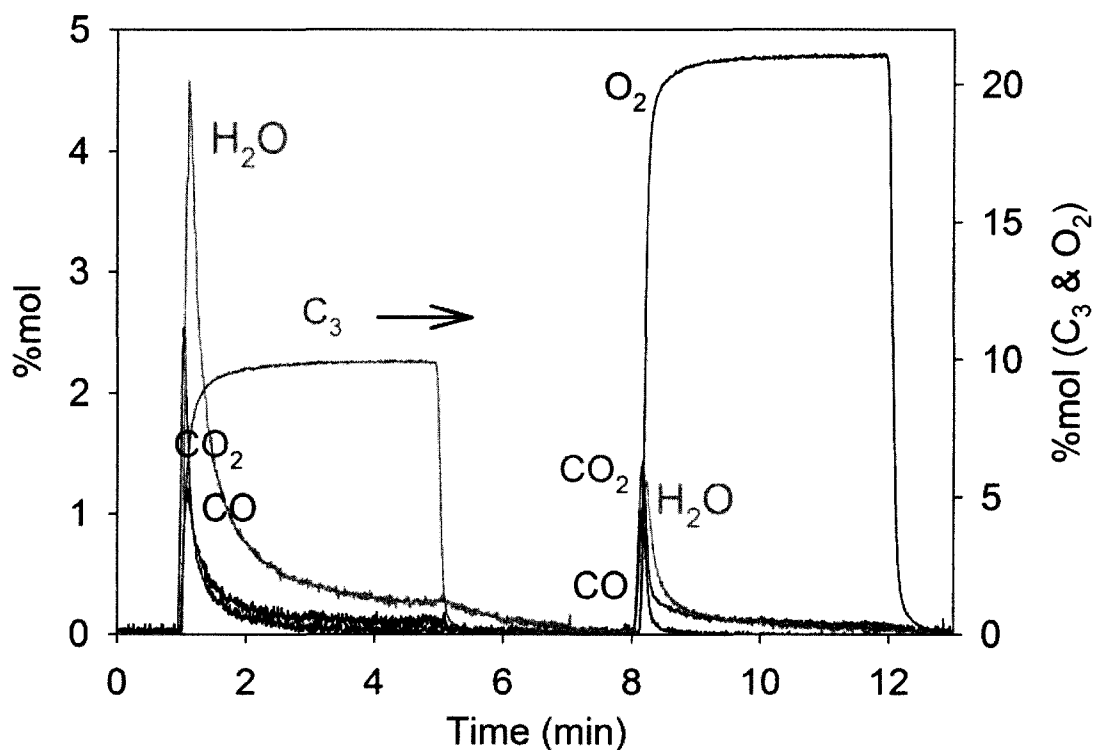


Figure II-12 : MoVSb reduction/re-oxidation treatment

The data summarizing the lattice oxygen concentration, carbon species concentration, CO/CO₂ ratio and the C:H ratio are given in Table II.3. It would appear that there are three temperature regimes; below 350°C, the lattice oxygen concentration and the C:H ratio are the lowest at about 128 mmolO₂/kg MoVSb and 0.87, respectively, and the chemisorbed carbon CO/CO₂ ratio are the highest. Between 350°C and 400°C, the lattice oxygen contribution, and CO/CO₂ ratio are constant but the chemisorbed carbon concentration decreases and the C:H ratio increases. Finally, at 425°C, we appear to change the catalyst lattice structure irreversibly because after repeating a complete cycle at the same conditions, the catalyst activity dropped by 25%.

Table II-3 : MoVSb properties during the re-oxidation step

Temperature (°C)	mmolO ₂ /kgMoVSb	mmolC/kgMoVSb	CO/CO ₂ ratio	C:H ratio
320	128	52	0.58	0.87
350	165	45	0.33	0.88
375	165	36	0.28	1.01
400	163	28	0.23	1.32
425	137	21	0.27	1.23

There is more lattice oxygen available for reaction compared to VPO and there is less adsorbed carbon. Based on a carbon and hydrogen balance, the ratio carbon to hydrogen is approximately equal to one, which suggests a molecular formula of C₃H₃. In fact at low temperature the formula would be C₃H_{3.5} and at high temperature it would be C₃H_{2.5}. This variation in composition with temperature might indicate that the reaction pathway may depend on temperature.

II.2.4.c. FeMoO re-oxidation

The commercial process to produce formaldehyde from methanol is conducted in multi-tubular fixed bed reactors with an excess of oxygen to ensure the FeMoO catalyst remains sufficiently oxidized (Soares et al., 2004). The iron molybdate is formed into hollow cylinders but in order to compare its performance with the VPO and MoVSb, we crushed these particles and then sieved the fragments to obtain an average particle size of 176 µm.

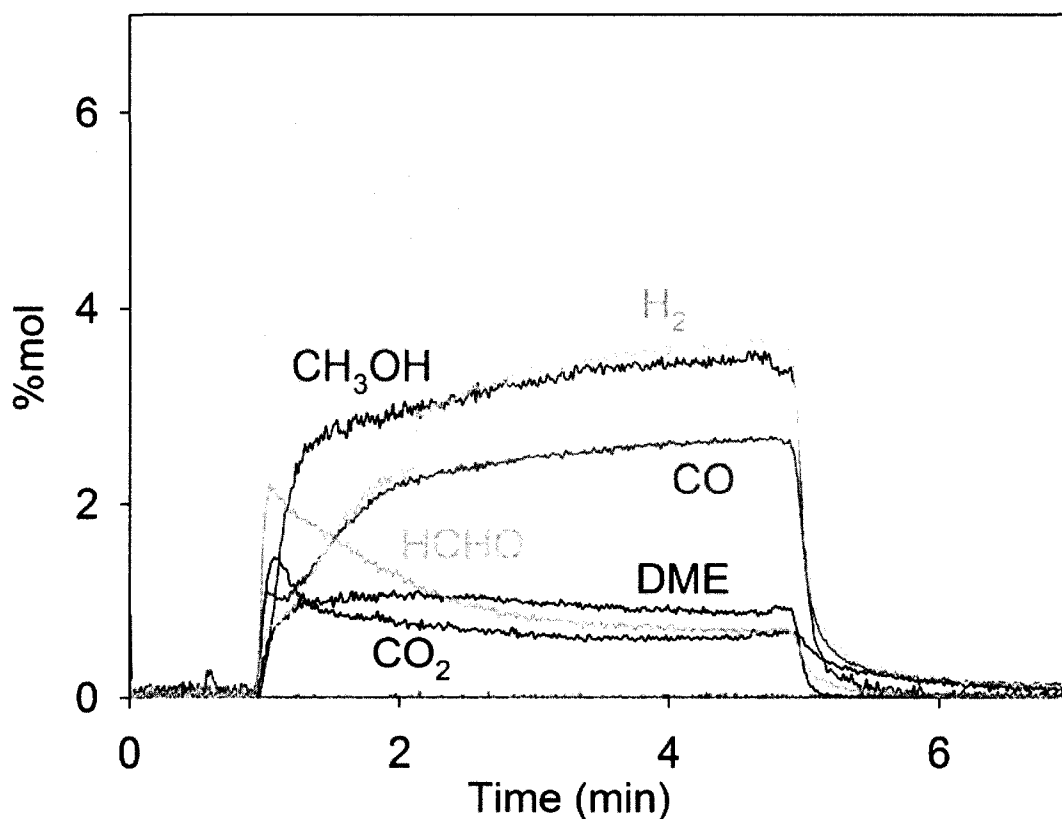


Figure II-13 : FeMoO reduction treatment at 325°C

Whereas the butane and propane conversion approached zero in a very short time, the methanol conversion was reasonably constant during the entire reduction period of four minutes. The major difference is that the products distribution changed with time. Figure II.13 illustrates the product distribution at 325°C. The concentrations of formaldehyde, water and CO₂ rise rapidly in the initial stages of reduction and then after about a minute drop to the steady state values. The CO₂ concentration reaches the steady value before the other two. At the point where the CO₂ reaches its maximum concentration, the CO concentration reaches a local minimum; thereafter, as the CO₂ concentration drops the CO concentration rises. At the end of the four minutes reduction period, the concentrations of DME, formaldehyde and CO₂ are about 1% and the CO concentration is above 2%. In our experiments, operating under anaerobic conditions,

the concentration of CO_x and hydrogen were higher at high temperature (above about 350°C) and at low temperatures, there were more oxygenates and water.

High methanol conversions are readily achieved under aerobic conditions at relatively moderate temperature but, under anaerobic conditions, higher temperatures are required to reach high conversion (Bowker et al., 2002; House et al., 2007).

The methanol to formaldehyde reaction is considered to follow the Mars Van Krevelen mechanism (Lafyatis et al., 1994; Soares et al., 2004; House et al., 2007) and we confirm that the lattice oxygen contribution is much greater for the iron molybdate compared to either VPO or MoVSb. Figure II.14 illustrates the evolution of water, CO, CO_2 and oxygen consumption during after the catalyst was exposed to 10% methanol for 4 minutes at 325°C . The very surprising feature of this data is the tremendous amount of water that is detected: its concentration exceeds 12%. Both the carbon oxide concentrations are very low with CO_2 reaching about 0.3% and the CO on the order of 0.1%. In contrast, after four minutes at 375°C there is much less water with a maximum concentration at about 2%, as shown in Figure II.15 and significantly more CO_2 and CO, at 2% and 0.5%, respectively.

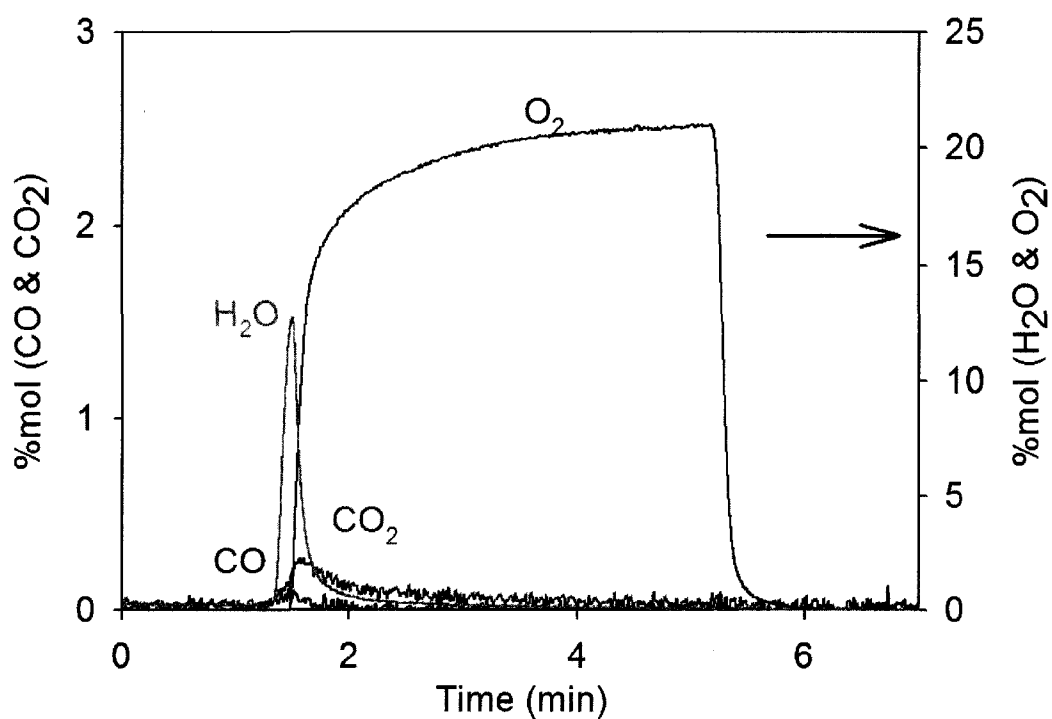


Figure II-14 : FeMoO re-oxidation at 325°C

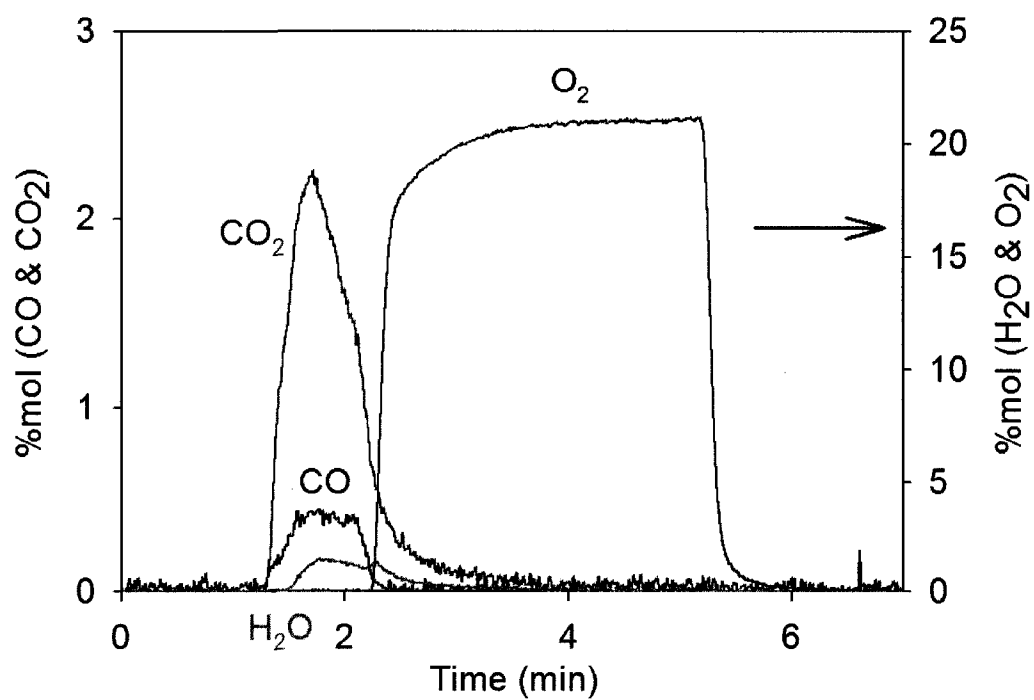


Figure II-15 : FeMoO re-oxidation at 375°C

Catalyst oxygen availability has been estimated considering the stoichiometry of the CO_x combustion and the data are summarized in Table II.4. A significant change occurs at temperature superior to 325°C , carbon deposition increases due to higher rates (adsorption – reaction – desorption). High temperatures also favour the formation of coke from methanol. The lattice oxygen availability is much greater for the FeMoO catalyst compared to either the VPO or MoVSb, which makes it a very attractive candidate for CFB technology.

Table II-4 : FeMoO properties during the re-oxidation step

Temperature ($^\circ\text{C}$)	mmol O_2 /kgFeMoO	mmolC/kgFeMoO	CO/ CO_2 ratio	C:H ratio
270	367	21	0.27	0.06
300	344	24	0.31	0.07
325	451	21	0.40	0.07
350	695	52	0.13	0.20
375	898	86	0.16	0.62
400	881	90	0.12	0.90

II.2.5. Discussion

The principal elements of a Circulating Fluidized Bed reactor (CFB) are illustrated in Figure II.16. The oxygenated catalyst drops down a standpipe from the regenerator to an up-flow transport bed reactor. In this vessel, reaction gases – hydrocarbon, recycle gas, additional oxidants – are introduced. The bed operates at gas velocities of 1-2 m/s, which is sufficiently high to maintain a dense bed but also to carry the catalyst at high mass flux to the riser. Vertical cooling coils are installed to maintain isothermal conditions. The solids accelerate in the riser with suspension densities about 20-40% lower than the transport bed. They exit at the top of the riser and enter a gas-solids stripper. The gas continues to cyclones to capture the fines and return them to the stripper and the solids descend into a dense fluidized bed stripper equipped with horizontal coils. The coils serve to increase the contact efficiency between the interstitial gas rich in hydrocarbon going down and the stripping gas going up.

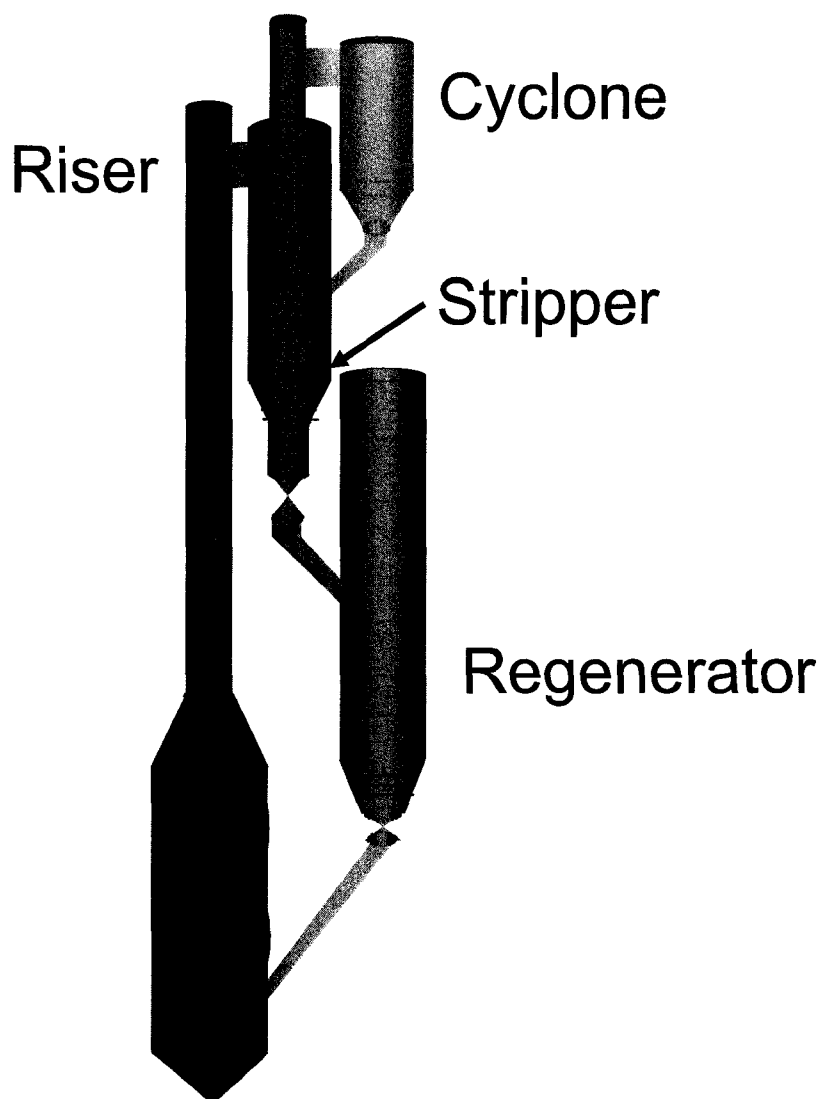


Figure II-16 : Circulating Fluid Bed Main Elements

Leakage of hydrocarbon gases to the regenerator from the riser/stripper is a critical design parameter: if the stripping efficiency is poor, hydrocarbon and CO (and CO₂) are carried to the regenerator and, depending on the configuration, will exit the vessel unreacted. The concentration of the hydrocarbon and CO are typically low and they must be combusted before venting to the atmosphere. Catalytic combustion is a standard option; however, if the concentration is too high the adiabatic temperature rise will exceed the allowable threshold for the metallurgy of the vessel. To minimize carry over, the two most effective operating parameters to adjust are to lower the hydrocarbon

partial pressure in the transport bed and reduce the catalyst circulation rate. Both of these options come with lower production rates.

Together with leakage of gases from the stripper to the regenerator another phenomenon that we have clearly demonstrated here but is typically neglected in the reactor design is the concentration of adsorbed carbon on the catalyst surface. The more highly reduced the catalyst becomes, the higher the concentration of chemisorbed carbon, which reacts to form CO and CO₂. The CO from the catalyst increases the load to the catalytic combustor and must be accounted for in the design!

The advantages of circulating catalyst between two reaction zones generally include higher selectivity and conversion together with the ability to optimize the process conditions of each vessel independently – temperature, gas partial pressure and residence time. These advantages should translate into an economic incentive and that is typically related to the WHSV and the overall catalyst inventory. In standard fixed bed and turbulent fluidized bed technology, the catalyst is exposed to hydrocarbon in a single vessel whereas in the CFB technology the catalyst contacts hydrocarbon in only one of the three vessels. In order to optimize the WHSV, the catalyst inventory must be minimized in both the stripper and regenerator.

Table II.5 summarizes the major design criteria for the three systems and include the oxygen demand (based on the selective reaction only and ignoring the combustion reactions), oxygen capacity, re-oxidation rate, carbon deposition and the ratio of CO to CO₂. Each of these criteria has a major impact on the regenerator catalyst inventory and thus the overall economics.

Table II-5 : Design criteria

Criteria (average value)	VPO	MoVSb	FeMoO
Oxygen demand (selective)	4.5	2.0	0.5
Oxygen capacity (mmolO ₂ /kgcata.)	105	165	700
Complete reoxidation time (min)	1.5	1.0	2.0
Carbon deposition (mmolC/kgcata.)	65	40	80
CO/CO ₂ ratio	0.4	0.3	0.1

The oxygen demand of the VPO system is twice that of the MoVSb and an order of magnitude higher for the FeMoO. This translates to either a smaller regenerator – lower solids inventory – or a lower solids circulation rate for both reaction systems compared to VPO. The second important criteria is the oxygen availability and again the VPO system has less oxygen than either of the other two. The oxygen availability of the FeMoO is seven times that of the VPO system whereas the MoVSb is about 65% greater. Regenerator residence times in the butane oxidation process vary between one to four minutes and contributed between 10 and 50% of the total oxygen demand. Based on the large oxygen capacity of the iron molybdate catalyst, the catalyst inventory on the regenerator side of the methanol-to-formaldehyde process could be on the order of ten to 20 seconds. At these low residence times, a classical regenerator may become unnecessary and alternative designs could be considered, such as an up-flow or down-flow riser. It would seem that a classical regenerator design would be suitable for the MoVSb system.

The re-oxidation times and the mass of carbon deposits are essentially equivalent for the three catalytic systems. The carbon deposition is approximately 60 mmol C/kg of catalyst. This value will vary with the severity of the reduction step – the feed concentration of hydrocarbon, residence time under reducing conditions, the efficiency of the re-oxidation treatment and concentration of molecular oxygen. The experiments were conducted under extreme conditions with 10% hydrocarbon in the feed for a period of four minutes in the absence of molecular oxygen. In a commercial process, molecular oxygen may be introduced together with the hydrocarbon and there can be a significant leakage of oxygen from the regenerator. However, in order to maximize production rates, higher mole fractions of hydrocarbons are preferred and the reactor pressure can exceed 5 bar, both of which increase the tendency for carbon deposition. The re-oxidation time for the iron molybdate is reported as 2 minutes versus 1 minute for the MoVSb and 1.5 minutes for the VPO. The longer time may be attributable to the extremely high oxygen conversion: the reaction rate may be reduced by feeding either higher concentrations of oxygen or a feeding at a higher flow.

II.2.6. Conclusions

Catalyst inventory is a key factor in determining the economic incentive of alternative reactor technologies. The Circulating Fluidized Bed has several advantages over conventional fixed and fluid beds but requires additional vessels resulting in a reduced contact time between hydrocarbon and catalyst. Five criteria are critical to minimizing the solids inventory in the stripper and regenerator: the oxygen demand (based on the stoichiometry), the oxygen capacity of the catalyst, the reaction rate, the carbon deposition and the ratio of CO/CO₂ of the carbon that reacts with the molecular oxygen in the regenerator.

We measured these properties for three catalytic systems - butane to anhydride maleic (VPO), propane to acrylic acid (MoVSb) and methanol to formaldehyde (FeMoO) – with a micro-fixed bed reactor equipped with an on-line MS. The lattice oxygen contribution of the FeMoO is significantly greater than either of the vanadium based oxides and its oxygen demand is lowest. Regenerator inventory for a formaldehyde process would be an order of magnitude smaller than for the maleic anhydride process and it would be 30-50% lower for the acrylic acid process (compared to the maleic anhydride process).

Temperature has a significant impact on carbon deposition but the trend for each catalyst system is unique: for VPO, carbon deposition increases with temperature; carbon on MoVSb decreases with increasing temperature; for FeMoO, after a critical of about 350°C carbon deposition increases considerably but at lower temperatures, there is little carbon on the surface.

By monitoring water with mass spectrometer, adsorbed species have been identified for VPO and MoVSb catalysts, molecular formula of species are C₄H₆ and C₃H₃, respectively. This data may be important in defining the reaction mechanism.

II.2.7. References

Contractor, R.M., (1999). Dupont's CFB technology for maleic anhydride. Chemical Engineering Science, 54, 5627-5632.

- Dubois, J.-L., Ueda, W., Endo, Y. (2006). Preparing catalyst for use in selective oxidation of propane into acrylic acid by synthesizing orthorhombic phase of molybdenum-vanadium(tellurium and/or antimony)-oxide mixed metal oxide, and adding doping agent to mixed metal oxide. European Patent EP1704919-A1.
- Soares-Vieira, A.P., Protela, M.F., Kiennemann A. (2004). Methanol selective oxidation to formaldehyde over iron-molybdate catalysts. *Catalysis Reviews*, 47, 125-174.
- Hutchings, G.J. (1991). Effect of promoters and reactant concentration on the selective oxidation of n-butane to maleic anhydride using vanadium phosphorous oxide catalysts. *Applied Catalysis*, 72, 1-32.
- Lorences, M.J., Patience, G.S., Diez F.V., Coca, J. (2004). Transient n-butane partial oxidation kinetics over VPO. *Applied Catalysis A: General*, 263, 193-202.
- Védrine, J.C., Novakova E.K., Derouane E.G. (2003). Recent developments in the selective oxidation of propane to acrylic and acetic acids. *Catalysis Today*, 81, 247-262.
- Vitry D., Morikawa Y., Dubois J.-L., Ueda W. (2003). Mo-V-Te-(Nb)-O mixed metal oxides prepared by hydrothermal synthesis for catalytic selective oxidations of propane and propene to acrylic acid. *Applied Catalysis A: General*, 251, 411-424.
- Dubois, J.-L., Desdevies F., Serreau S., Vitry D., Ueda, W. (2008). Process for the production of acrylic acid from propane. US Patent 7,332,625 B2.
- Wachs, I.E., Briand, L.E. (2000). In situ regeneration of metal-molybdate catalysts for methanol oxidation to formaldehyde. US Patent 6,037,290.
- Bowker, M., Holroyd, R., Elliot A., Morrall P., Alouche, A., Entwistle C., Toerncrona A. (2002). The selective oxidation of methanol to formaldehyde on iron molybdate catalysts and on components oxides. *Catalysis Letters*, 83, 3-4, 165-176.
- House, M.P., Carley, A.F., Bowker, M. (2007). Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts and the effects of surface reduction. *Journal of Catalysis*, 252, 88-96.
- Jacques S.D.M., Leynaud O., Strusevich D., Beale, A.M., Sankar G., Martin, C.M., Barnes P. (2006). Redox Behavior of Fe-Mo-O Catalysts studied by ultrarapid in situ diffraction. *Angewandte Chemie - International Edition*, 45, 3, 445-448.

- Millet, J.M.M., Baca, M., Pigamo A., Vitry, D., Ueda, W., Dubois, J.-L. (2003). Study of the valence state and coordination of antimony in MoVSbO catalysts determined by XANES and EXAFS. *Applied Catalysis A: General*, 244, 359-370.
- Patience, G.S., Lorences M.J. (2006). VPO transient oxidation kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 4 (A22), 1-18.
- Lafyatis D.S., Creten G., Froment G.F. (1994). TAP reactor study of the partial oxidation of methanol to formaldehyde using an industrial Fe-Cr-Mo oxide catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 120, 85-103.
- Bowker M., Holroyd R., House, M., Bracey, R., Bamroongwongdee, C., Shannon, M., Carley A. (2008). The selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts. *Top. Catal.*, 48, 158-165.

Chapitre III : Différentes technologies de réacteur pour l'oxydation partielle du propane en acide acrylique

III.1. Présentation de l'article

Cet article a été écrit en collaboration avec la société Arkema et a été soumis pour publication au *Chemical Engineering Technologies* le 27 juin 2008.

III.1.1. Objectif

Cet article a pour but de comparer l'impact économique de trois types de réacteurs pour l'oxydation direct du propane en acide acrylique. La technologie conventionnelle de production de l'acide acrylique – oxydation du propylène en deux étapes – sert de référence pour estimer la viabilité de chacune des technologies. L'intérêt de ce travail consiste à intégrer à la fois des considérations techniques à une analyse économique qui représente le pouvoir décisionnel.

III.1.2. Contexte

L'entreprise Arkema a mandaté l'École Polytechnique en 2005 pour réaliser une étude économique sur deux procédés de fabrication de l'acide acrylique : oxydation du propylène (développé commercialement) et oxydation direct du propane (à l'état de développement). Les accords de confidentialité adoptés entre les deux parties empêchent tout dévoilement d'information de cette étude. Toutefois avec l'accord de la société, l'article présenté ici reprend une partie de ces résultats.

L'intérêt de développer un procédé différent du procédé actuel réside dans la différence de coût des matières premières – propane 900\$/t et propylène 1300\$/t actuellement. En effet cet écart permet d'envisager une économie importante sachant que le coût des

matière premières pour de tels procédés représentent environ 50% des coûts opératoires du procédé. De plus le propylène devient une molécule recherchée sur le marché et l'augmentation constante des produits pétroliers ne laisse pas envisager un changement brutal de cette tendance. Toutefois, la technologie conventionnelle à base de propylène peut être conservée si le coût de déshydrogénation du propane en propylène reste plus faible que l'écart de prix entre les deux hydrocarbures. Actuellement, le coût d'installation d'une unité de déshydrogénation du propane en propylène additionné au coût d'investissement nécessaire pour le procédé conventionnel doit être comparé au coût total d'investissement d'une nouvelle unité utilisant le propane comme matière première.

Tous ces éléments économiques varient très rapidement en raison des fluctuations du marché, il est donc très difficile de baser des décisions sur des études réalisées depuis une ou plusieurs années.

III.1.3. Intégration des résultats dans l'article

Les résultats des essais sur le VPO et le MoVSb sont utilisés dans l'écriture de cet article. Le catalyseur VPO sert de référence en tant que catalyseur utilisé industriellement dans une unité LFC. Le catalyseur MoVSb est un catalyseur envisagé pour l'oxydation directe du propane en acide acrylique et testé par la compagnie Arkema. En comparant ses performances avec celles du VPO, il est possible de déterminer si l'application au LFC est envisageable avec ce type de catalyseur.

Ces résultats apportent un plus à l'étude économique initialement réalisée sans considérer la faisabilité d'un catalyseur possédant les caractéristiques nécessaires pour une utilisation en lit LFC.

III.2. Reactor Technologies for Propane Partial Oxidation to Acrylic Acid

A. Godefroy, G.S. Patience, T. Tzakova, D. Garrait*, J.-L. Dubois*

Dept. Chemical Engineering, École Polytechnique de Montreal

*ARKEMA, Pierre-Bénite, France

III.2.1. Abstract

The two step process to produce acrylic acid from propylene is the predominant technology practiced commercially. We compare the economics of this process to the direct oxidation of propane to acrylic acid in a fixed bed, turbulent fluidized bed (TFB) and Circulating Fluidized Bed (CFB). Economies of scale are difficult to realize in fixed beds due to the limited heat transfer surface; thus, several reactors in parallel are required. Because of the excellent heat transfer characteristics of the TFB and CFB a single reactor train is possible. The economics of the TFB are superior to either the CFB or multi-tubular fixed beds. However, both investment and operating costs are sensitive to selectivity. A CFB could become the reactor of choice if lattice oxygen can be shown to improve selectivity and conversion. For propane to replace propylene as the preferred feedstock, selectivity must be at least 65%, which has yet to be demonstrated.

III.2.2. Introduction

Many processes are under development where circulating solids between two reaction zones is a key characteristic of the technology: Chemical Looping Combustion – methane combustion by a metal oxide; Post combustion capture of CO₂ from flue gas – lime reacts with CO₂ to form CaCO₃; Hot gas cleaning - H₂S reacts with a metal oxide to form ZnS and SO₂ is produced on the oxidation side of the process; Methanol-to-Olefins – carbon builds up on the zeolite in a concentrated methanol stream and is subsequently combusted by air in a separate zone; and, propane to acrylic acid (AA). A mixed metal oxide reacts selectively with propane in a reducing environment containing high

concentrations of propane. The reduced metal oxide is shuttled to an air fed regenerator where it is subsequently re-oxidized by air. This technology is similar to that commercialized to produce maleic anhydride from n-butane by DuPont.

Acrylic acid is a primary intermediate for paints and polymers and, in particular, for acrylic esters. The market continues to grow at a pace of about 3%/year. Installed capacity worldwide is on the order of 4 000 kt/y and for decades manufactures have relied on a single process for new capacity additions: the two step partial oxidation of propylene in multi-tubular fixed bed reactors with acrolein as the intermediate. Due to the projected rise in propylene price several years ago, research into alternative feedstocks was initiated. The obvious choice considered has been to substitute propane for propylene. However, the heat of reaction of propane to AA is 20% higher than propylene and high yields have been difficult to achieve with the current catalyst formulations. The combination of the higher heat of reaction and lower yield doubles or trebles the reactor trains compared to the standard technology. Therefore, the development of the propane process has been accompanied with reactor developments. Both turbulent fluidized beds (TFB) and Circulating Fluidized Beds (CFB) have been considered.

In the 3rd International Conference on Circulating Fluidized Bed technology, the advantages and the limitations of CFBs for several processes versus conventional fixed and fluid bed reactor technology were outlined [1]. For heterogeneously catalyzed gas phase reactions, some of the advantages included: reduced catalyst inventory (and thus smaller reactor volumes) improved selectivity due to the catalyst lattice oxygen [2], highly concentrated reactant concentrations, independently controllable gas and solids residence times in each vessel and a lower flammability risk. To assess these cited advantages quantitatively, we conducted a detailed economic analysis comparing a CFB reactor versus fixed and turbulent fluidized bed technology for the propane to acrylic acid process.

One of the motivations of choosing propane as a feedstock was due to its low price and its insensitivity to market conditions: essentially, we assumed that it would remain at

fuel value while the price of propylene would continue to rise. However, in the last several years, the fuel value of all hydrocarbons has increased tremendously and the net result is that the price differential between propylene and propane has remained relatively constant. Our cost estimates were based on a propane price of \$350/t and propylene at \$700/t (2005). In 2008, the price of propane is \$900/t and propylene is at \$1300/t – the price different has remained essentially constant, which would seem to favour the two-step propylene process. However, there is a severe shortage of propylene in the market and thus new acrylic acid capacity requires additional capital to install a propane dehydrogenation step.

III.2.3. Reactor Technologies

Three reactor types been considered: Fixed Bed (FXB), Turbulent Fluidized Bed (FLB) and Circulating Fluid Bed (CFB). Each has advantages/disadvantages that are summarized in Table III.1.

Table III-1 : Advantages (+) and disadvantages (-) for each technology

Criteria	FXB	FLB	CFB
Ideal gas flow	+	0	0
Scale-up	+	0	-
Heat transfer	-	+	+
Pressure drop	-	0	-
Catalyst manufacture	0	-	-
Intra-particle diffusion	-	+	+
Bulk diffusion	+	0	0
Flammability limits	-	0	+
Throughput	-	0	+
Size limitation	-	0	+
Complexity	+	0	-
Σ Advantages/Disadvantages	-2	+1	+1

III.2.3.a. Fixed bed technology

Generally, the gas flow pattern may be considered to be ideal in a fixed bed reactor as long as the rule of thumb concerning the ratio of particle diameter to tube diameter is respected. Together with ideal gas flow and high mass transfer rates between the gas

phase and the particles, fixed bed reactor scale-up is relatively straightforward: experiments are conducted on either a single reactor tube or a bundle and then the commercial reactor size is set based on the ratio of the design capacity versus that achieved in the experimental equipment.

The disadvantages of multi-tubular fixed bed reactors include poor heat transfer, high pressure drop, cost and size. Reactor vessels for propylene oxidation can reach 14 m in length with 25 000 tubes and weigh as much 570 tons. In order to minimize the pressure drop, particle diameters are typically on the order of 3-5 mm. Intra-particle diffusion limits the kinetics for fast reactions with these large particles. For catalytic process requiring molecular oxygen, an additional limitation is that the feed concentrations are limited by flammability considerations.

Figure III.1 illustrates the calculated axial temperature profile along a single tube with 1.5 kg of active catalyst, a WHSV of 1.65 h^{-1} with 6% propylene in the feed and a pressure of about 3.2 bar. The tube was divided into two zones with varying proportions of catalyst in the first zone. The catalyst is diluted with an inert in order to minimize the hot spot, which approaches 100°C when the catalyst is diluted with 55% of an inactive (inert) solid in the first zone. The hot spot in the first and second zones is about 20°C when the first zone is diluted with 60% inerts. The economic penalty of catalyst dilution is an increase in reactor size and, consequently, investment.

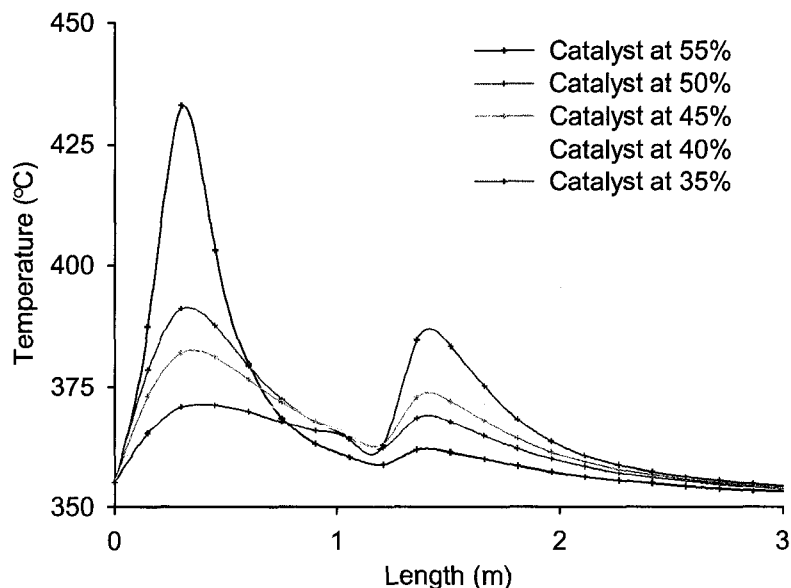


Figure III-1 : Reactor temperature profile (propylene oxidation to acrolein)

III.2.3.b. Fluid Bed and CFB technology

In contrast to fixed bed reactors, fluid beds (FLB and CFB) have excellent heat transfer characteristics such that the reactor may be operated isothermally. The mass transfer resistance due to intra-particle diffusion is negligible since the particle diameters are on the order of 70 μm . Reactant gases may be fed at different points in the reactor such that flammability concerns are minimized. The reactors are built on-site and thus, they may be scaled up to very large diameters resulting in economies of scale.

Design of turbulent fluid beds is straightforward compared to CFBs because there is only a single vessel. Flammability is less of a concern in a CFB since a large fraction of the oxygen come from the catalyst lattice and thus the molecular oxygen concentrations are lower. As a result, feed hydrocarbon concentrations (or pressure) can be higher. However, operationally, they have similar concerns – particle size management, cyclone operation, diplegs, particle agglomeration and attrition. Catalyst mechanical properties are critical and thus, at the manufacturing stage additional costs may be incurred to meet the specifications. Filters, hoppers and silos add to the overall investment compared to fixed beds. Finally, achieving intimate contact between the gas phase and catalyst is

more difficult than in fixed beds and additional catalyst may be required to achieve the desired level of performance.

At the design stage, there is a degree of uncertainty with respect to the relationship between operating gas velocity, fluidization regime and suspension density. Figure III.2 illustrates the density as a function of gas velocity and mass flux in the DuPont's VPO pilot plant [3] compared to earlier data [4]. The suspension density increases with mass flux in the fast fluidization regime and can exceed over 200 kg/m^3 at 10 m/s and a flux of $1000 \text{ kg/m}^2\text{s}$. In the turbulent and bubbling regimes, it decrease as the fines fraction (particles with a diameter between 20 and $44 \mu\text{m}$) increases.

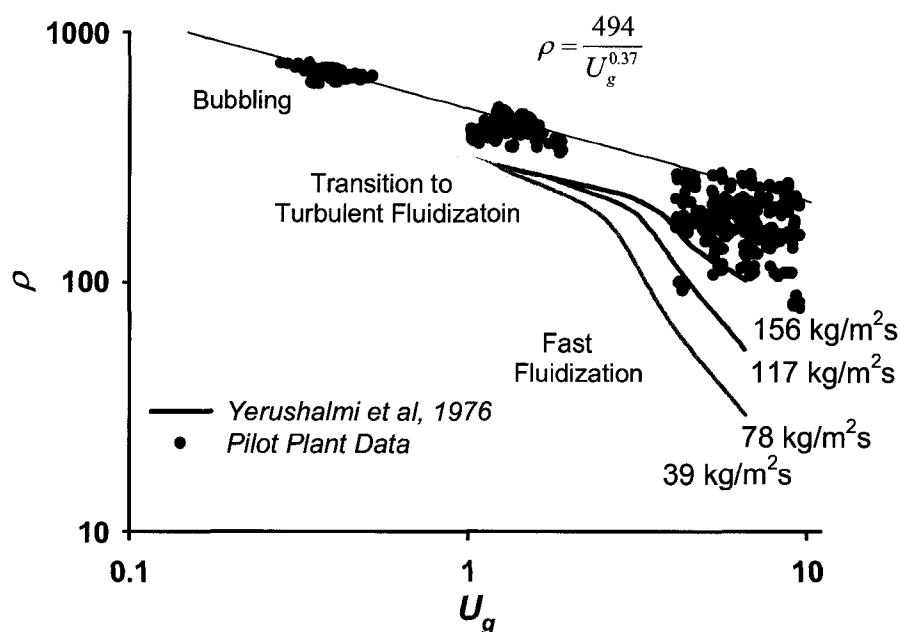


Figure III-2: Regime of fluidization

CFBs are generally operated at superficial gas velocities above 4 m/s and reach 20 m/s in FCC risers. Riser void fractions are higher compared to fixed beds and thus reactor volumes would be much greater to maintain the same catalyst inventory. Void fractions in the turbulent regime approach the fixed bed conditions; however, tall vessels are required for the particle disengagement section to reduce the solids loading to the

cyclones. Regardless of the height, the reactor vessel weight is much less than that of the multi-tubular fixed beds.

III.2.4. Process Description

AA is produced in two steps: propylene is oxidized in a multi-tubular fixed bed to form acrolein, which is subsequently oxidized further to AA in a second multi-tubular reactor. The oxidation pathway is presented in Figure III.3(a). The reactions are highly exothermic and the major by-products gas is CO_2 with a heat of reaction in the range of -1600 kJ/mol.

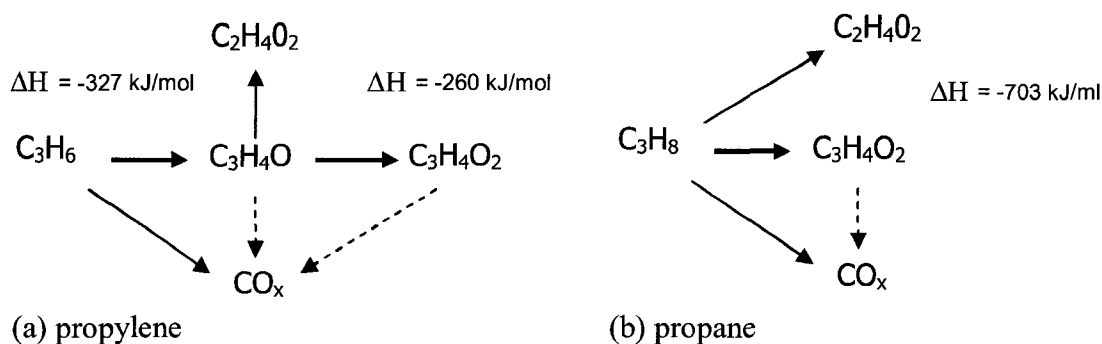


Figure III-3: The two different oxidation pathways

Figure III.3(b) shows the propane oxidation pathway. The overall heat of reaction is 20% higher than that of propylene (neglecting the non-selective reactions). Due to the lower selectivity of the propane to acrylic acid process coupled with the higher heat of reaction, four parallel reactors would be required for the same production capacity versus the propylene process.

The overall process is shown in Figure III.4. Propane and oxygen react over a mixed oxide catalyst to form AA (with propylene and acetic acid – AcA – as major by-products). A fraction of the non-condensable gases is recycled to the reactor, which increases overall conversion to 90% versus a single pass conversion of 40%. However, pure oxygen must be used to lower the purge loss.

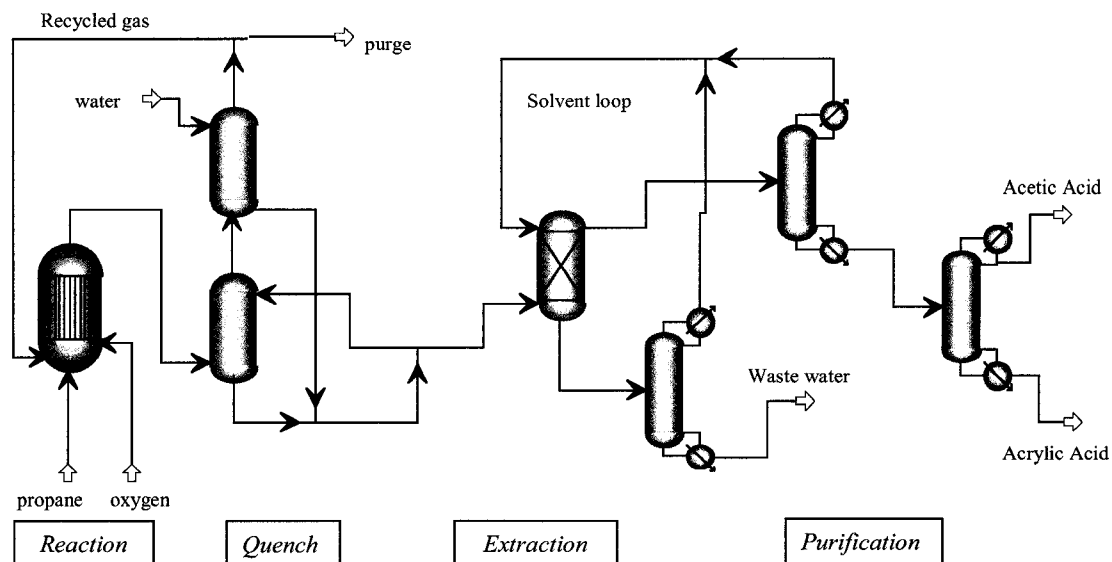


Figure III-4: Propane to acrylic acid process flowsheet

As long as the formation of undesirable by-products such as propionic acid remains at the same level as the propylene oxidation process, the downstream purification step would be the same for the propane oxidation process.

III.2.5. Catalysts Performance

The overall yield for the propylene oxidation process may exceed 90% and this is achieved with two catalysts – Mo-W-Bi-Fe-Co-Cs-Si to form acrolein from propylene and Mo-V-W-Cu-Sb-Ti to form AA from acrolein. Significant research efforts have been devoted to making highly selective and active catalyst to produce AA directly from propane. Table III.2 summarizes several developments together with typical performance levels: propane conversion as high as 70% are reported and selectivity to AA is as high as 85%. However, the maximum single pass yield is less than 50% and, therefore, un-reacted propane must be recycled to achieve high overall yields.

Table III-2: Compositions of various propane to AA catalysts

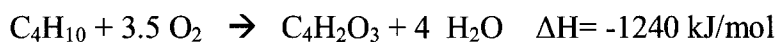
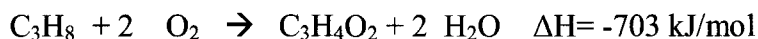
Catalyst composition	X (%)	S _{AA} (%)	S _{CO} (%)	S _{CO2} (%)	S _{C3H6} (%)	S _{AcA} (%)	Ref.
Ni-Mo-Te-P-O (no H2O)	5-10	20-45	20	13	30	<1	[5]
Ni-Mo-Te-P-O	8-15	30-50	15	13	35	<1	[5]
Mo-V-Te-Nb-O oxide	70	50-60	---	---	---	---	[6]
Mo-V-Te-Nb-O oxide	60-70	45-55	---	---	---	---	[7]
Mo-V-Te-O oxide	30-50	40-50	20	20	15	0	[8]
Mo-V-Te-Nb oxide	55-60	65	30	---	3-4	3	[9]
VPO + activate mixture	30-40	25-30	48	28	---	---	[10]
VPO with La, Ce	50	75-85	10-15	5-10	0	5	[11]
Mo-V-Te-Nb	50-60	65-70	15-25		3	5-10	[12]
Mo-V-Te& Mo-V-Te-Nb	55-65	45-65	20-40		10-15	5	[13]
Mo-V-X-Z-Si-O with Z=Te or Sb & X=Nb or Ta	35-45	35-45	35-40		10	10	[14]

The reduction kinetics are important for the fixed bed and turbulent fluid bed systems but the re-oxidation kinetics are equally important for the CFB process where catalyst is shuttled between an oxidizing and reducing atmospheres. In order to estimate the catalyst inventories required in the regenerator, we compare the oxidation kinetics of a MoVSb catalyst – selective for propane oxidation to acrylic acid – against that of a commercial VPO catalyst used for butane oxidation to maleic anhydride. The main characteristics for a CFB catalyst include the selective oxygen demand based on the reaction stoichiometry, lattice oxygen capacity, the re-oxidation rate, tendency to chemisorb carbon and the bulk density, which are summarized in Table III.3.

Table III-3: Comparison between MoVSb based catalyst and VPO

Technology	Propane - MoVSb	Butane – (VO) ₂ P ₂ O ₇
Selective oxygen demand	2	3.5
Lattice oxygen capacity, mmolO ₂ /kg	165	100
Re-oxidation time (min)	1.0	1.5
Carbon deposition, mmol C/kg	40	65
Bulk density, kg/m ³	1470	800

Both the heat of reaction and the oxygen demand is lower for propane to acrylic acid compared to butane oxidation as shown by the stoichiometric equations. Almost twice as much oxygen is required to produce maleic anhydride compared to acrylic acid, on a molar basis. However, on a weight basis, the difference is only about 28%.



The lattice oxygen capacity is higher and the re-oxidation is faster for the MoVSb compared to the VPO, which translates to a lower catalyst inventory and smaller regenerator size. The other parameter that has been neglected in this study is the possibility of increased selectivity due to the lattice oxygen. Therefore, the economic incentive of a CFB should be considered to be conservative because lattice oxygen has been shown to be more selective [2].

III.2.6. Process Economics

III.2.6.a. Capital cost

For each level of conversion and selectivity, we calculate the investment costs of three reactor technologies – Fixed Bed (FXB), Fluidized Bed (FLB) and CFB, which were based on extrapolations from quotes from vendors as well as estimates from installed plant equipment. Purification costs were estimated by summing the individual equipment costs documented in various literature sources [15]. Purification costs of each case were assumed to be the same for the three reactor technologies. An economic scale factor close to 8 was then applied to the sum of the purification and the reactor costs to give the total investment cost.

For a 90 kt/y propylene to AA plant, the estimated investment cost in 2005 was \$106 million and the values are compared against various cases in Table III.4. Compared to the fluid bed processes, the investment costs of the current technology (i.e. propylene to AA) is almost always higher. Propane to AA in a fixed bed is only competitive when selectivity exceeds 85%. The fixed bed reactors require several trains due to heat transfer limitations. The CFB reactor cost is greater than three times than that of a fluid bed due to its height and the number of vessels – regenerator, stripper, transport bed/riser and standpipes.

Table III-4: Capital costs based on catalyst performance for each technology and 90 kt/y AA production

Case Number	Purification	Reactor			Total Investment		
		FXB	FLB	CFB	FXB	FLB	CFB
X ₃₀ S ₄₅	9.6	19.7	1.0	3.6	224	93	112
X ₃₀ S ₆₅	7.8	11.4	0.8	3.1	147	73	89
X ₃₀ S ₈₅	6.5	7.1	0.7	2.7	105	60	74
X ₄₀ S ₄₅	8.5	19.6	0.9	3.3	215	84	101
X ₄₀ S ₆₅	6.9	11.4	0.7	2.9	140	66	81
X ₄₀ S ₈₅	5.8	7.1	0.6	2.6	99	54	68
X ₃₀ S ₅₅	8.8	14.8	0.9	3.4	180	83	101
X ₄₀ S ₅₅	7.7	14.7	0.8	3.1	172	74	91
X ₅₀ S ₅₅	7.1	14.4	0.8	3.0	165	70	85

III.2.6.b. Operating cost

Operating costs constitute a major parameter concerning competitiveness. Total operating costs are divided into fixed and variable. Fixed costs have been assumed as a fraction of total investment and the elements of variable costs, shown in Figure III.5, include labour, disposal, utilities and raw materials.

The major utility costs are water, natural gas, electricity and steam while the important material costs are catalyst, propane, oxygen and solvent. We have assumed 2005 pricing – the price of propane was assumed to be \$0.35/kg and propylene was \$0.70/kg (now at 0.9 vs 1.3\$/kg, respectively). Catalyst costs vary with technology, fixed bed catalyst requires less development than fluid bed catalyst, and its manufacture is also less complicated; consequently price was assumed to be \$30/kg for fixed bed and \$40/kg for fluid bed reactor.

Selectivity and conversion have the largest impact on operating cost and this is related to raw materials – accounting for over 50% of the total. Raw material costs for the CFB are lower compared to the other two technologies due to the lower oxygen requirements. Pure oxygen is fed to the reactor because of the low single pass conversion, which then necessitates gas recycling. We assume a certain fraction of the oxygen required comes from the catalyst lattice from the regenerator.

The second largest cost component is fixed cost (due to depreciation and related to investment cost). Labour costs are a minor component of total costs and are lower for the fixed bed compared to the fluid bed and CFB. In general, staffing requirements of fluid beds (and CFBs) are higher than for fixed beds much of which is due to catalyst management – cyclones, diplegs, and filters.

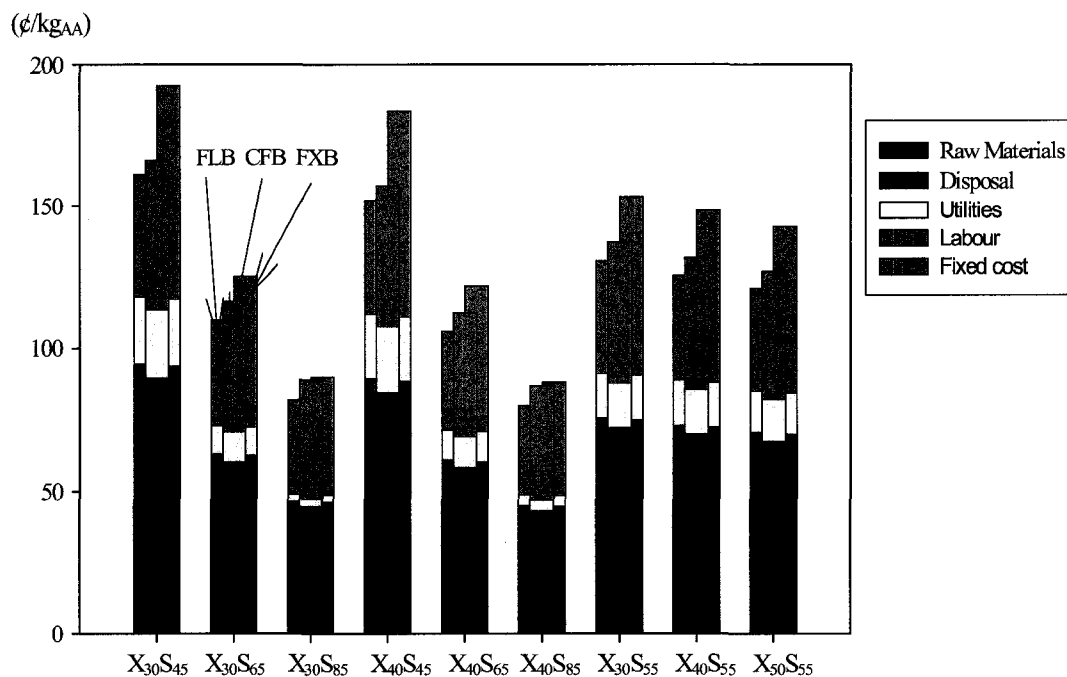


Figure III-5: Operating costs breakdown

Operating costs of the propylene to AA process are on the order of \$1.16/kg. Several cases are superior to this - high selectivity is the key and reactor technology is somewhat secondary. The fixed bed technology equals the CFB technology at high selectivity. Vitry [16] quotes a Nexant/Chem Systems study which estimates the production cost for a commercial 220kt/y propylene to AA plant to be \$0.94/kg, and production cost for a propane dehydrogenation followed by propylene to AA plant to be \$0.96/kg. These values look lower than those presented here but have been assumed 2004 pricing and the scale effect on operating costs should be considered. Furthermore, the market evolution is so fast that pricing at a certain time is very difficult. It will give a good understanding of the economics but should be considered only as a guideline.

III.2.6.c. Scale-up

One of the major advantages of CFB technology is the possibility to design a reactor with a much larger capacity compared to fixed or even fluidized beds. Fixed beds are limited by heat transfer and thus scale-up is a linear process – add another train. Catalytic fluid beds are operated in the turbulent regime with gas velocities not much greater than 0.7 m/s. Larger scale reactors are thus limited to increasing the diameter. At present, the largest diameter fluid bed catalytic reactors are on the order of 10 m. Scaling up further could include designing larger diameter but a dual train is the most likely option. CFB catalytic reactors may be operated at gas velocities above 10 m/s. The SASOL reactors are reported to be 4 m, which represents two fluid bed reactors. For this study we have considered plant capacities of 30, 60, 90 and 120 kt/y of AA. Typical commercial units produce about 90 kt/y with two reactor trains. Conversion and selectivity have been assumed at 40% and 55%, respectively. Table III.5 summarizes total investment for each reactor technology. Total investment of the fluid bed is the lowest followed by the CFB and finally the fixed bed.

Table III-5: Capital cost as a function of plant capacity (10⁶ \$)

Capacity (ton/year)	Equipment	Reactor			Total Investment		
		FXB	FLB	CFB	FXB	FLB	CFB
30 000	3.8	5.5	0.5	2.0	70	35	45
60 000	5.9	10.2	0.7	2.6	123	56	70
90 000	7.7	14.7	0.8	3.1	172	74	91
120 000	9.3	19.1	0.9	3.5	219	92	110

In order to evaluate the affect of capacity, Q , on investment, I , we adopt the Chilton scale factor correlation and calculate the value of the exponent, α

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{Q_2}{Q_1} \right)^\alpha$$

The best fit value for the exponent of the fixed bed process is 0.82 and it is 0.69 and 0.64 for the fluid bed and CFB, respectively. The CFB is incapable of matching the economics of the fluid bed based on scale. In order to reduce total cost would require higher selectivity: if the lattice oxygen were capable of improving the overall selectivity

(or conversion) by about 20% (absolute), then the investment cost of this technology would be competitive.

Operating costs of the four cases are shown in Figure III.6: they drop from about \$1.7/kg AA to around \$1.30/kg AA as the productivity increases from 30 to 120 kt/y. The fluid bed reactor has the lowest overall operating cost followed by the CFB and finally the fixed bed. Note that the current technology has the lowest operating costs, due to the price differential between propylene and propane. However, as noted above, the supply of propylene is limited (and uncertain) therefore, a dehydrogenation unit must be considered when planning for a new acrylic acid plant. This will certainly increase the operating costs.

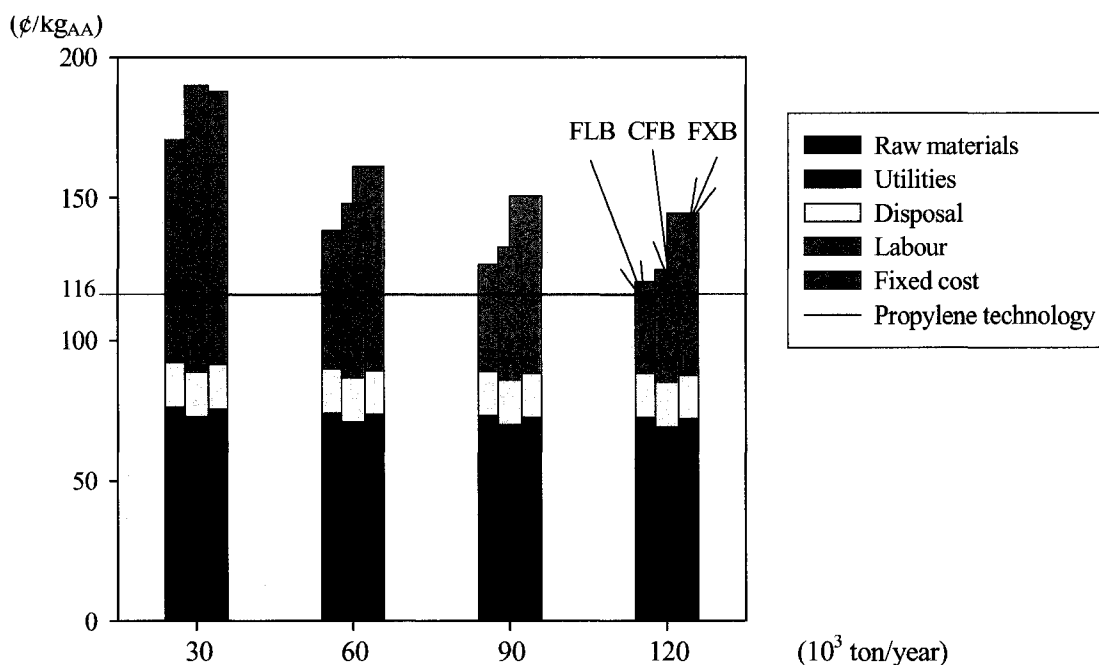


Figure III-6: Operating costs repartition vs plant capacity

III.2.7. Conclusions

The two major parameters that drive the overall economics of the propane to AA process are selectivity and conversion. Both fixed bed and fluid beds are competitive versus the current technology of propylene to AA in a multi-tubular fixed bed. The fluid bed process meets the operating costs of the propylene process at 65% selectivity. The fixed

bed process requires 85% selectivity to match propylene to AA performance. Commercialization of this technology could be delayed due to the dropping price differential between propane and propylene as well as the uncertainty with respect to new technology: matching current economic performance is insufficient to justify the investment. The financial criteria should be substantially greater than matching current performance. Among the major risks are the catalyst cost and life time as well as the price differential between propane and propylene.

At present, propylene supply is very tight and to insure a stable supply, investment in a dehydrogenation unit would be desirable. Therefore, the capital investment at \$106 million for the conventional (2 steps) technology severely underestimates the current market realities.

CFB technology has lower capital costs compared to fixed beds but is higher than fluid beds. Although the scale factor was shown to be lower for CFBs compared to fluid beds, the fluid bed process would still have superior economics even at very large scale (>200 kt/y). If the lattice oxygen could improve the selectivity or conversion by 20%, then the economics of the CFB would be equivalent to that of the fluid bed. The major uncertainty in developing a fluid bed process is the possibility of AA combustion in the freeboard region.

III.2.8. Notation

FXB	fixed bed
FLB	turbulent fluidized bed
TFB	turbulent fluidized bed
CFB	circulating fluid bed
S_{CO}	carbon monoxide selectivity
S_{CO_2}	carbon dioxide selectivity
$S_{C_3H_6}$	propylene selectivity
S_{AcA}	acetic acid selectivity
X	conversion

III.2.9. References

- [1] Contractor, R., Chaouki J.: Circulating Fluidized Technology III (Basu, P., Horio, M. Hasatani M. (Eds.)), Pergamon Press, New York (1991), pp. 39-48.
- [2] Patience, G.S., Lorences, M.J.: VPO Transient Oxidation Kinetics, International Journal of Chemical Reaction Engineering 4 (A22) 1-16.
- [3] Patience, G.S., Bockrath, R.E.: Drift Flux Modelling of Entrained Gas-Solids Suspensions, submitted to Powder Technology, May 2008.
- [4] J. Yerushalmi, N.T. Cankurt, A.M. Squires, The fast fluidized bed, I&EC Proc. Des. & Devel. 15 (1976) 47.
- [5] Kaddouri, A., Mazzocchia, C., & Tempesti, E.: The synthesis of acrolein and acrylic acid by direct propane oxidation with Ni-Mo-Te-P-O catalysts. Applied Catalysis A: General, 180(1-2) (1999), pp. 271-275.
- [6] Lin, M. M.: Complex metal oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives: II. The relationship among catalyst preparation, structure and catalytic properties. Applied Catalysis A: General, 250(2) (2003), pp. 287-303.
- [7] Lin, M. M.: Complex metal-oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives: I. Catalysts preparation and application in propane selective oxidation to acrylic acid. Applied Catalysis A: General, 250(2) (2003), pp. 305-318.
- [8] Gulianti, V. V., Bhandari, R., Al-Saeedi, J. N., Vasudevan, V. K., Soman, R. S., Guerrero-Perez, O.: Bulk mixed Mo-V-Te-O catalysts for propane oxidation to acrylic acid. Applied Catalysis A: General, 274(1-2) (2004), pp. 123-132.
- [9] Landi, G., Lisi, L., Volta, J. C.: Role of water in the partial oxidation of propane to acrylic acid. Catalysis Today, 91-92 (2004), pp. 275-279.
- [10] Zhu, B., Li, H., Yang, W., Lin, L.: Effects of reaction conditions on the selective oxidation of propane to acrylic acid on Mo-V-Te-Nb oxides. Catalysis Today, 93-95 (2004), 229-234.
- [11] Zeng, L., Jiang, H., Niu, J.: The study of L-VPO catalysts prepared by microwave methods. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 232(1-2) (2005), pp. 119-122.

- [12] Tu, X., Furuta, N., Sumida, Y., Takahashi, M., Niiduma, H.: A new approach to the preparation of MoVNbTe mixed oxide catalysts for the oxidation of propane to acrylic acid. *Catalysis Today*, 117(1-3) (2006), pp. 259-264.
- [13] Feng, R.-M., Yang, X.-J., Ji, W.-J., Zhu, H.-Y., Gu, X.-D., Chen, Y.: The study on the source of Te and the dispersion of TeO₂ in fabricating Mo-V-Te and Mo-V-Te-Nb mixed metal oxide catalysts for propane partial oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 267(1-2) (2007), pp. 245-254.
- [14] Dubois, J., Ueda, W., & Endo, Y. : EP1704919-A1; WO2006100128-A1 (2006).
- [15] Peters, M. S., Timmerhaus, K. D., & West, R. E.: *Plant design and economics for chemical engineers* (5th ed.). Boston: McGraw-Hill (2003).
- [16] Vitry, D., J.-L. Dubois, Ueda W. : Strategy in achieving propane selective oxidation over multi-functional Mo-based oxide catalysts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 220(1) (2004), pp. 67-76.

Chapitre IV : Résultats complémentaires sur les catalyseurs

IV.1. Analyse au diffractomètre à rayons X (DRX)

L'utilisation de l'analyse DRX – diffraction aux rayons X, plus connu sous l'abréviation XRD pour *X-Ray Diffraction* – permet de déterminer la structure atomique de la poudre. Elle nous renseigne sur les phases en présence.

Cette méthode a été utilisée pour caractériser les structures des trois catalyseurs utilisés dans cette étude.

IV.1.1. Méthode d'analyse

L'analyse DRX est une méthode basée sur l'utilisation de rayons X. Les rayons X sont envoyés sur l'échantillon afin d'identifier la nature cristalline de la poudre par diffraction de ces rayons. Seul la matière cristalline permet d'obtenir des résultats, la matière amorphe diffuse les rayons X donc ne permet pas une analyse de sa structure. La nature ondulatoire des rayons X fait qu'ils sont diffractés par le réseau du cristal pour générer un modèle unique de « réflexions » obtenus à différents angles et d'intensité différente. C'est ce modèle qui est enregistré et interprété pour identifier les phases du cristal.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angström), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X.

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi

de Bragg : $2d\sin\theta = n\lambda$

où

d : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;

θ : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur) ;

n : ordre de réflexion (nombre entier) ;

λ : longueur d'onde des rayons X.

L'appareil utilisé est un diffractomètre de type Philips X'Pert diffractometer équipé d'un monochromateur graphique, employant une radiation $\text{CuK}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$. Il appartient au (CM)², centre microscopique des matériaux, situé à l'école Polytechnique de Montréal.

IV.1.2. Résultats / analyses

Les figures IV.1-2-3 présentent les résultats obtenus pour chacun des systèmes, VPO, MoVSb et FeMoO , respectivement.

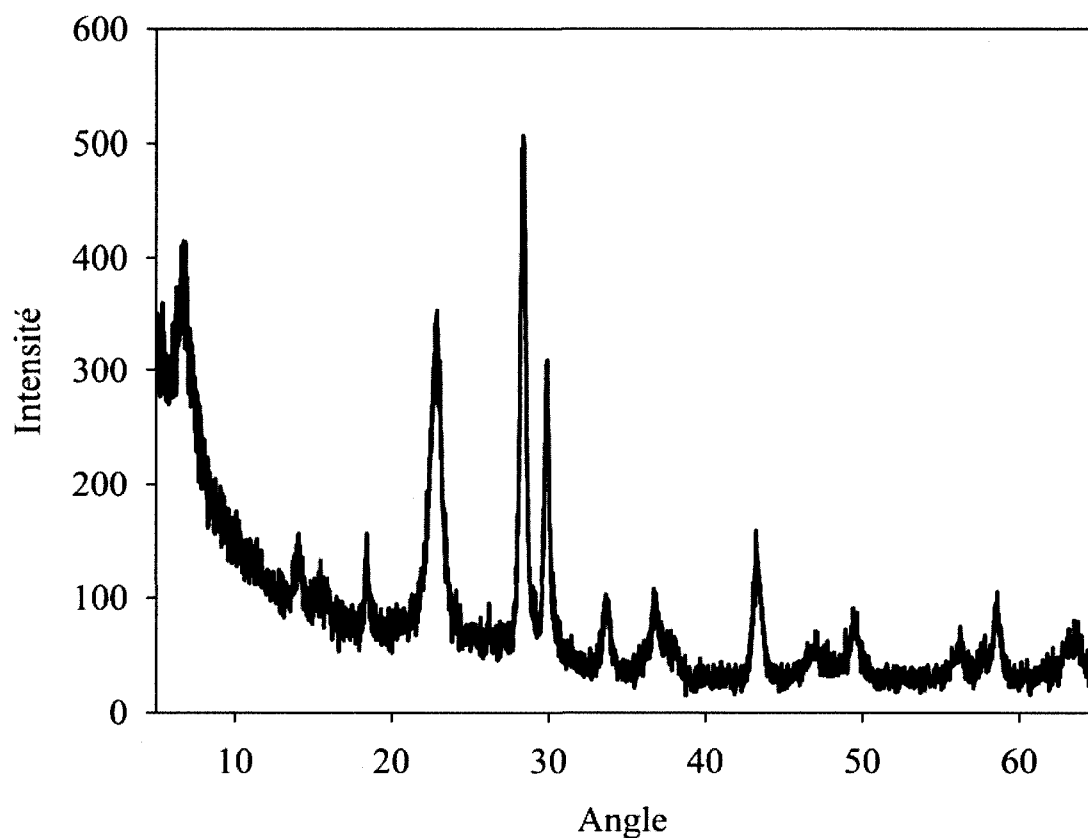


Figure IV-1 : Spectre DRX du catalyseur VPO

Les résultats de la figure IV.1 confirme la présence de la phase $(VO)_2P_2O_7$, en effet tous les pics majeurs observés peuvent lui être associés. Cette phase est considéré comme la principale phase active permettant l'oxydation partielle du butane en anhydride maléique (Hutchings, 1991; Guliants et al., 1996).

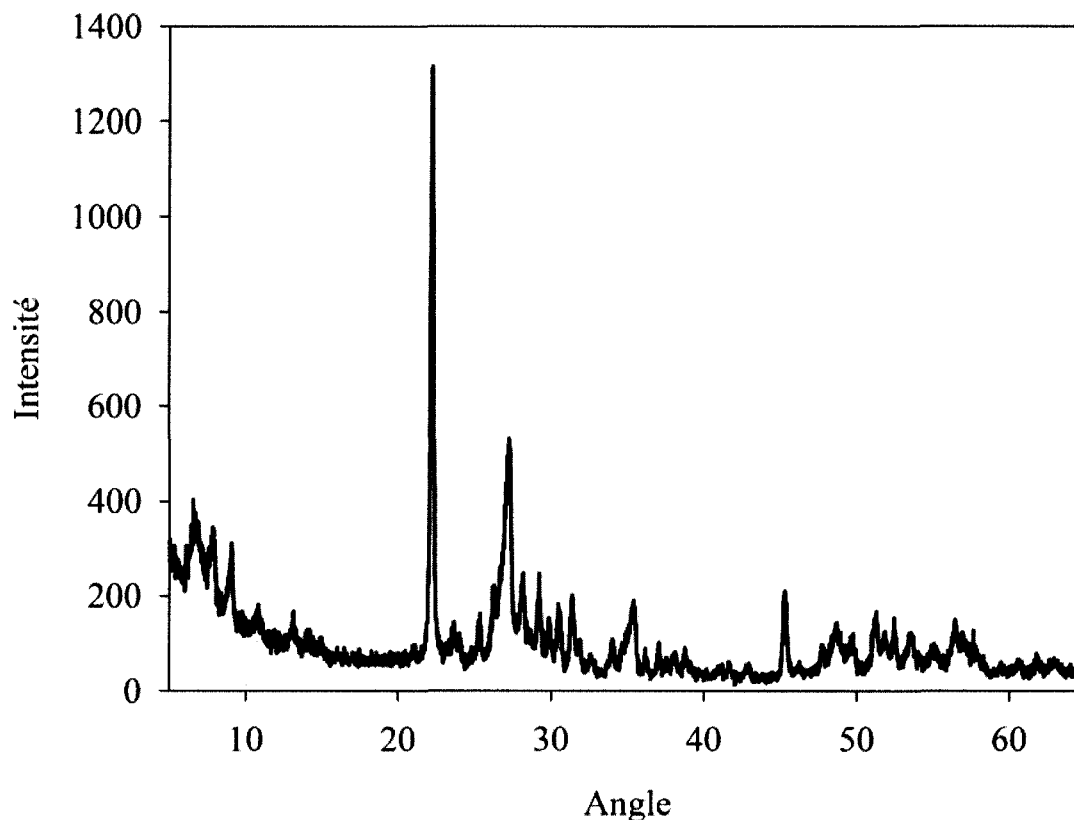


Figure IV-2 : Spectre DRX du catalyseur MoVSb

Dans le cas du MoVSb, l'analyse de la structure est rendue plus complexe par les nombreuses possibilités de phases – Mo, V, Sb, O – pouvant se former à partir des éléments présents. Toutefois, les phases $\text{Sb}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ et $\text{Sb}_4\text{Mo}_{10}\text{O}_{31}$ ont pu être clairement identifiées, elles correspondent aux phases communément dénommées par M1 et M2, respectivement; phases qui favorisent la conversion sélective du propane en acide acrylique (Millet et al., 2003; Védrine et al., 2003).

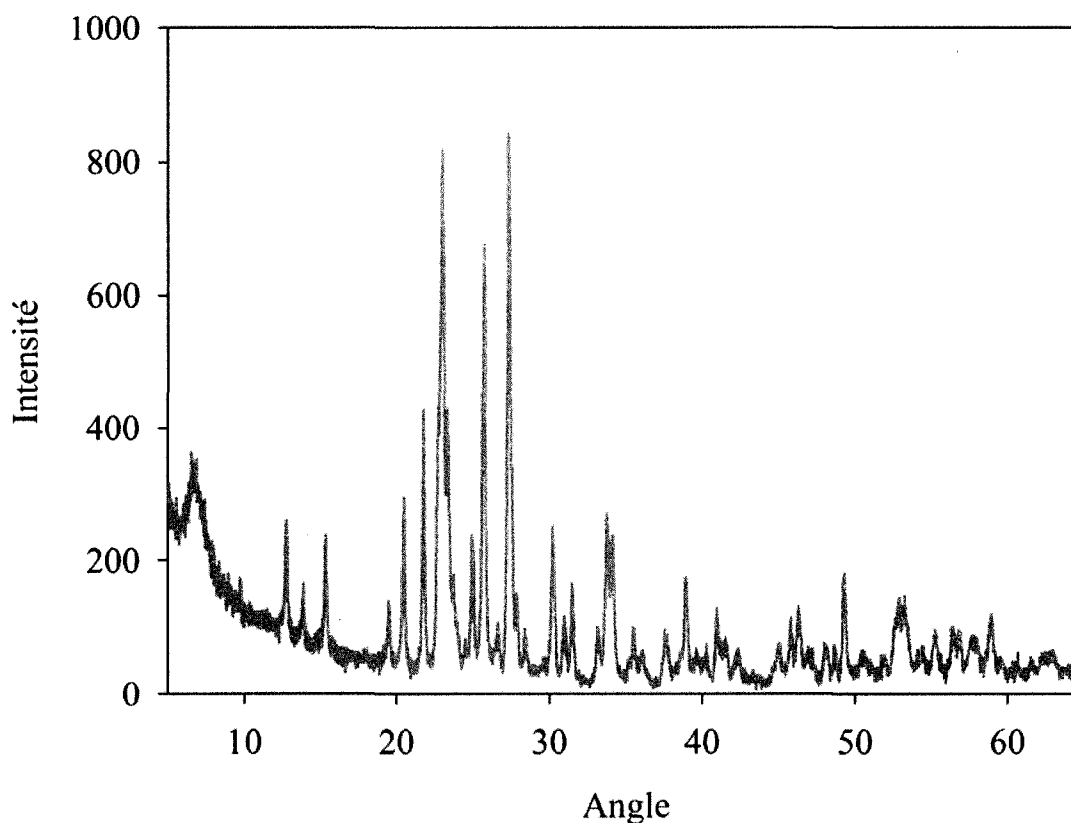


Figure IV-3 : Spectre DRX du catalyseur FeMoO

Concernant le catalyseur FeMoO, les deux phases attendus sont : $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ et MoO_3 . Ces deux phases sont bien présentes dans la poudre obtenue par broyage du catalyseur commercial. La phase active du catalyseur est celle formée de fer et de molybdate, l'oxyde de molybdate joue un rôle plus passif, certains pensent qu'il permet de maintenir l'activité du catalyseur en fournissant du molybdène pour reformer la phase active qui se détériore (Soares et al., 2005; Jacques et al., 2006).

IV.2. Images obtenues au microscope électronique à balayage (MEB)

L'utilisation du microscope électronique à balayage permet de voir la morphologie des particules – notamment leur forme – et d'identifier les éléments présents sur les poudres.

IV.2.1. Présentation

Le principe du MEB consiste en un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface.

L'équipement utilisé est un microscope électronique à balayage JEOL JSM-840A équipé d'un spectromètre rayons X à sélection d'énergie (EDS) permettant d'effectuer des analyses chimiques. Grâce à ce dispositif, il a été possible d'identifier les éléments constituant les poudres. Les résultats (figures) concernant cette partie sont présentés en annexe B.

La distribution de taille de particules a été mesurée par la méthode de dispersion dans un solvant (ici de l'eau, expliqué en annexe A).

IV.2.2. Résultats

Les résultats regroupent à la fois les différentes photos mais également l'analyse au spectromètre à rayons X réalisé avec le MEB.

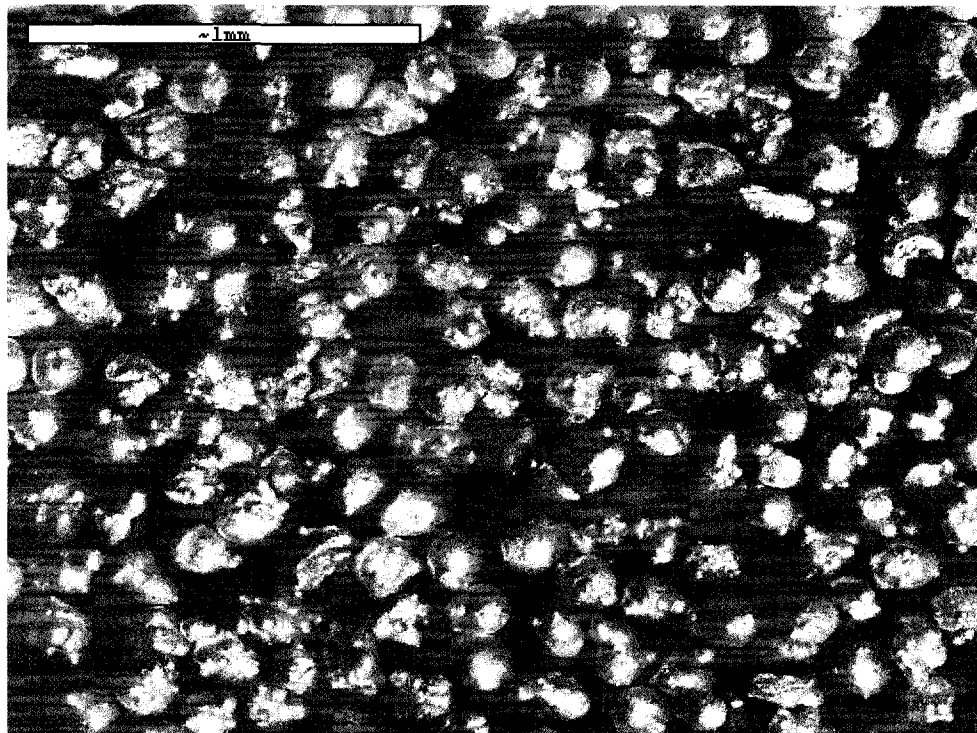


Figure IV-4 : Vue d'ensemble des particules de VPO (x50)

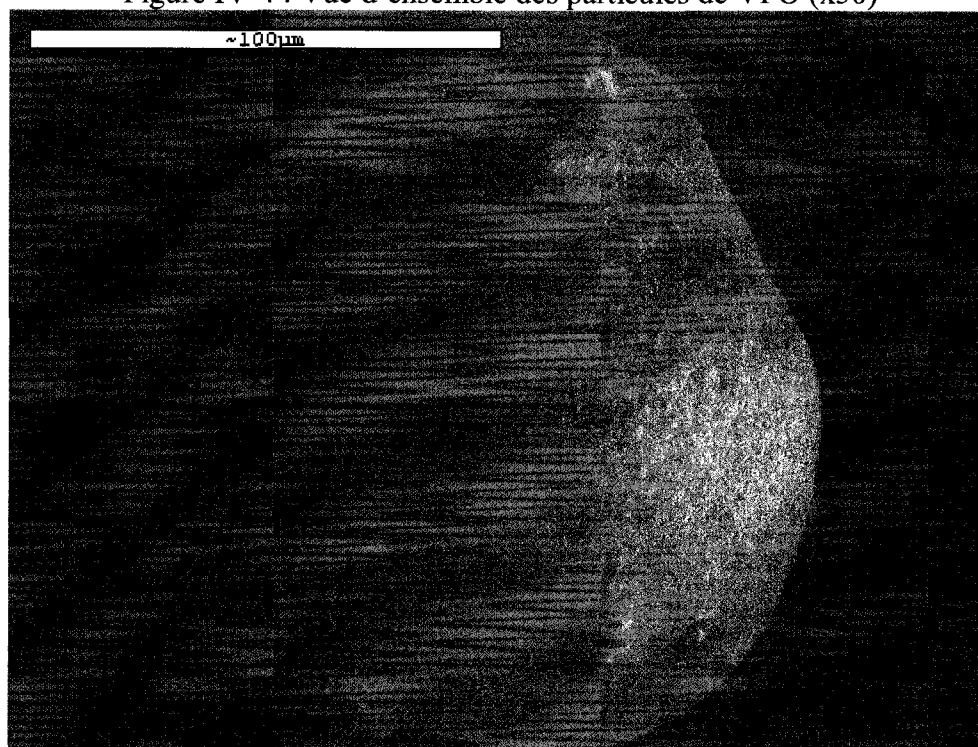


Figure IV-5 : Particule de VPO (x600)

La figure IV.4 montre que les particules de VPO sont homogènes. Elles forment très peu d'agglomérats et peuvent être considérées comme sphériques (figure IV.5). Leur taille moyenne est de 176 μm .

La distribution de taille des particules est effectuée grâce à un analyseur de taille de particules Horiba LA-950. Les mesures sont réalisées en phase liquide dans de l'eau distillée. La distributions de tailles de chacun des catalyseurs est présenté en annexe A.

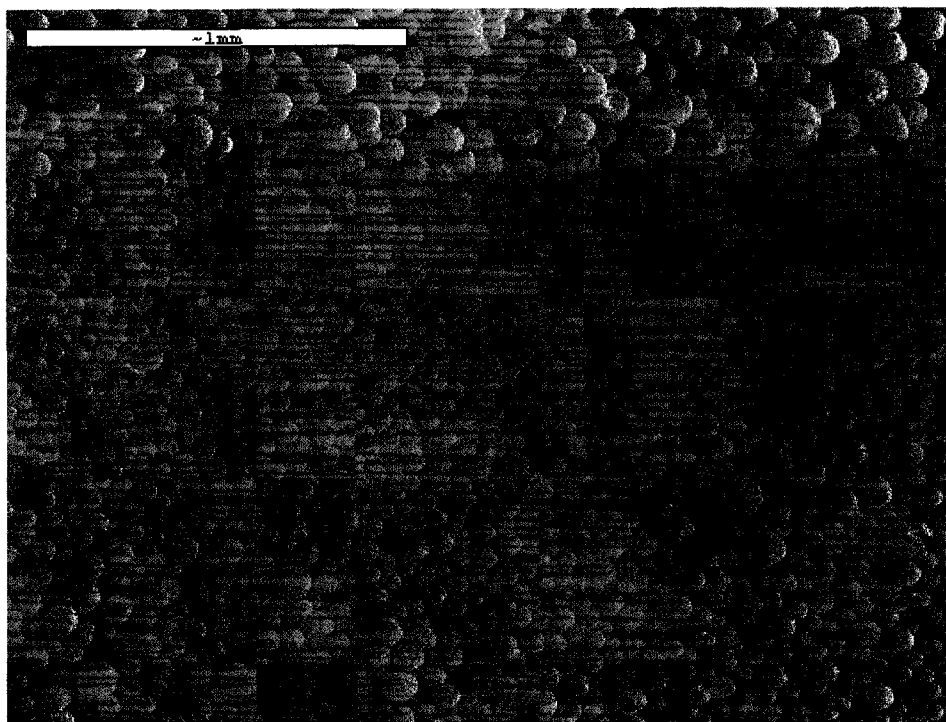


Figure IV-6 : Vue d'ensemble des particules de MoVSb (x50)

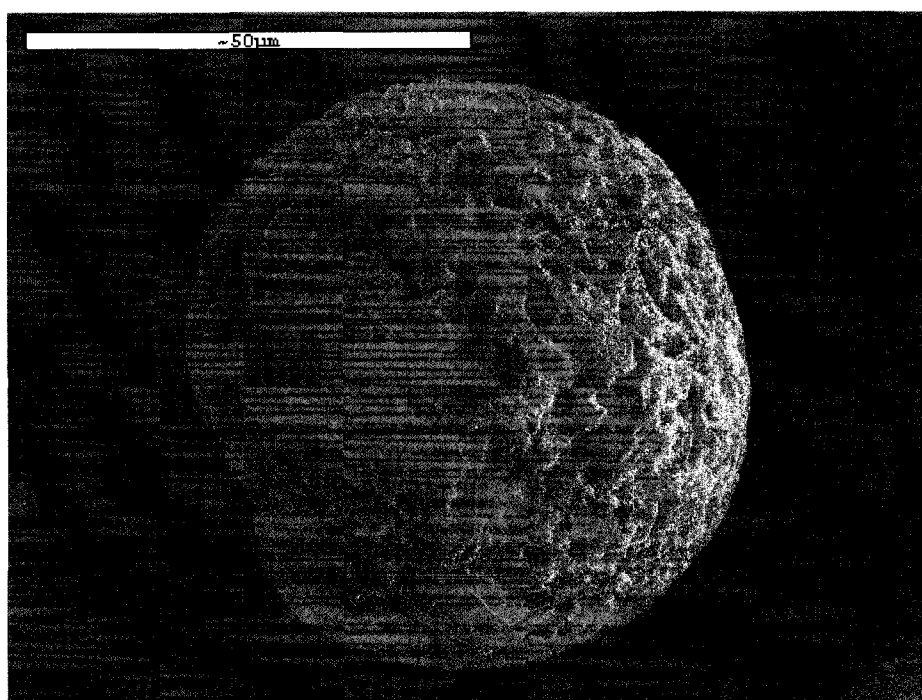


Figure IV-7 : Particule de MoVSb (x1200)

De même que les particules de VPO, les particules de MoVSb sont sphériques (figure IV.7) et possèdent une distribution de taille ainsi qu'une forme homogène (figure IV.6). Toutefois ces particules sont nettement plus petites que celles de VPO, leur taille moyenne est de $67\text{ }\mu\text{m}$.

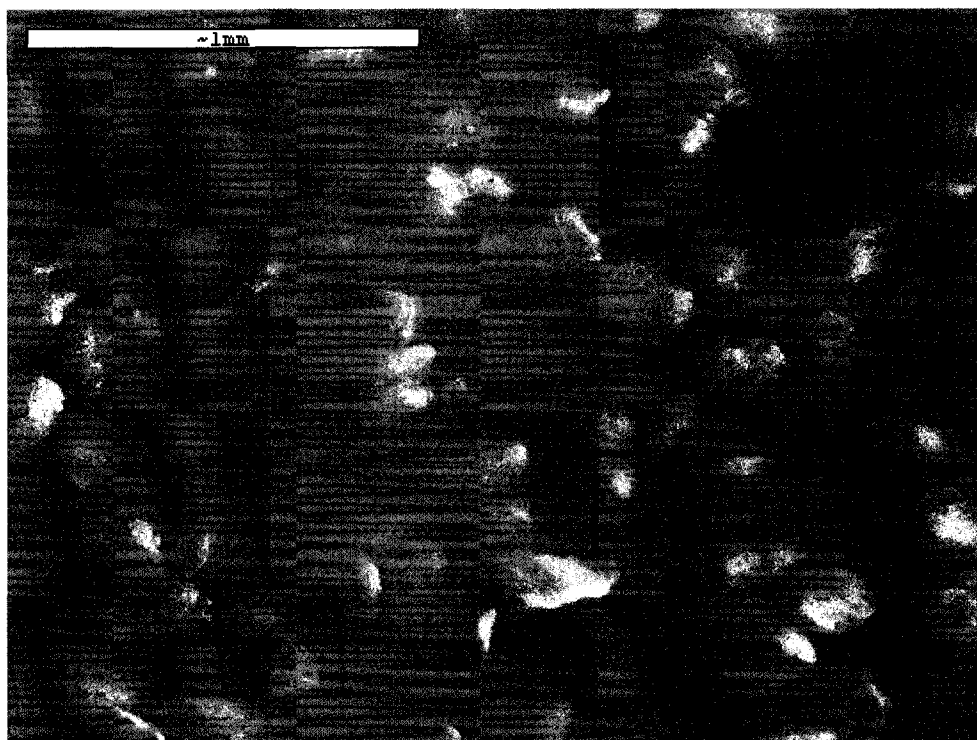


Figure IV-8 : Vue d'ensemble des particules de FeMoO (x50)

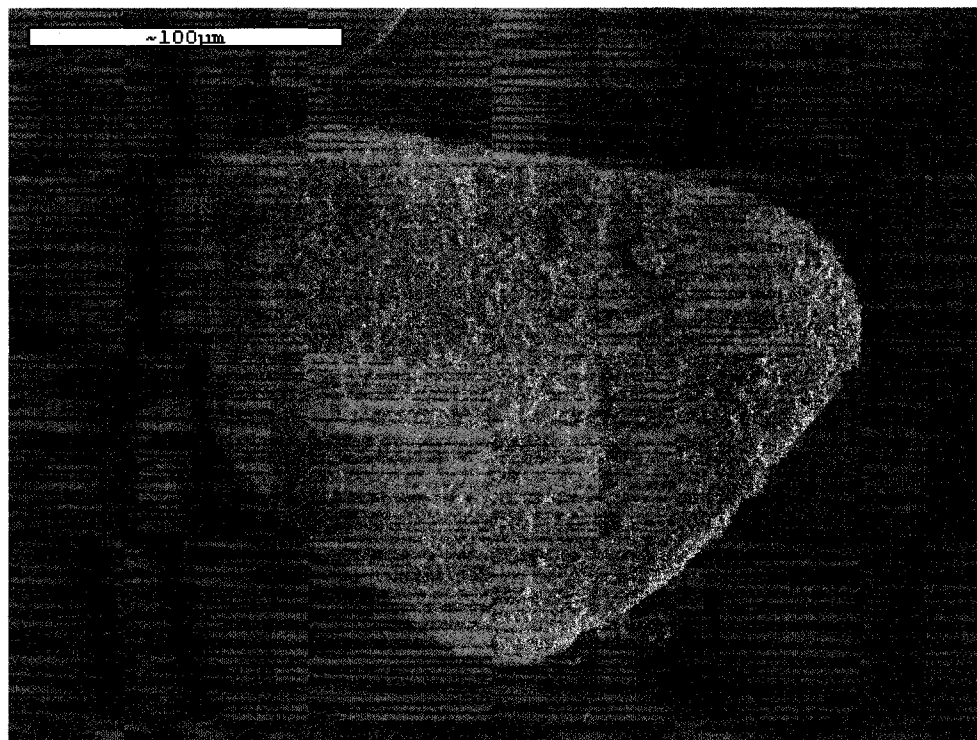


Figure IV-9 : Particule de FeMoO (x400)

Les particules de FeMoO, contrairement aux deux autres poudres, présente des particules très disparates. En effet, les particules des deux autres catalyseurs ont été conçus pour être utilisé comme poudre dans des lits fluidisés tandis que les particules de FeMoO ont été obtenues par broyage de cylindre de ce catalyseur qui est utilisé dans des lits fixes. La forme des particules est complètement aléatoires de manière générale (figure IV.8), et chaque particule possède une forme propre (figure IV.9). Toutefois, ces particules ont été tamisées et possèdent un taille moyenne du même ordre que celles du VPO – 177 μm .

Chapitre V : Discussion générale

V.1. Comparaison des trois systèmes redox

Le tableau suivant présente les différentes caractéristiques critiques évaluées pour la régénération de chacun des systèmes étudiés.

Tableau V-1: Critère de design pour le régénérateur

Critère (valeur moyenne)	VPO	MoVSb	FeMoO
Demande en oxygène (sélective)	4.5	2.0	0.5
Capacité en oxygène (mmolO ₂ /kgcata.)	105	165	700
Temps total de la ré-oxydation (min)	1.5	1.0	2.0
Déposition de carbones (mmolC/kgcata.)	65	40	80
Ratio de CO/CO ₂	0.4	0.3	0.1

Le système du catalyseur VPO a été commercialisé par DuPont et présente donc l'intérêt de pouvoir servir de référence pour notre comparaison avec les deux autres systèmes. Comme le confirme le tableau V.1, les deux systèmes redox étudiés présentent un bon comportement de catalyseur LFC.

Le catalyseur FeMoO possède une capacité de stockage en oxygène beaucoup plus grande que les deux autres, toutefois cette caractéristique s'accompagne d'un dépôt de carbone plus élevé. Le catalyseur MoVSb a un comportement très proche de celui du VPO : il possède comme avantages d'avoir une demande en oxygène plus faible, un temps de ré-oxydation plus rapide, et moins de carbone adsorbé à sa surface. La quantité de catalyseur requise pour le procédé FeMoO serait plus faible que pour le VPO, et elle serait d'environ 30-50% plus petite pour le procédé d'acide acrylique comparé au procédé d'anhydride maléique.

La température à laquelle s'effectue la ré-oxydation a un impact majeur sur les différents systèmes, chaque catalyseur présente un comportement différent relié à la température : le VPO a un comportement linéaire avec la température, une augmentation de

température entraîne une augmentation de la quantité de carbone adsorbé à la surface mais également une meilleure capacité d'oxygène, la quantité de carbone adsorbé sur le MoVSb diminue avec l'augmentation de température, pour le FeMoO à partir de 350°C le carbone se dépose sur le catalyseur et augmente de façon considérable avec la température, en dessous de cette température très peu de carbones sont adsorbés.

Grâce à la mesure de la quantité d'eau produite par le spectromètre de masse, nous avons pu déduire les espèces moléculaires adsorbées pour les catalyseurs VPO et MoVSb : C_4H_6 et C_3H_3 , respectivement (voir annexe C pour les détails). Ces données peuvent être considérées comme importantes pour définir le mécanisme complet de la réaction. Elles apparaissent comme étant totalement nouvelles.

V.2. Faisabilité économique du procédé LFC pour l'oxydation partielle du propane en acide acrylique

Les deux facteurs les plus déterminants liés à l'économie du procédé sont la conversion et la sélectivité. Le procédé à base de propane peut concurrencer le procédé actuel uniquement en lits fluidisés à condition d'obtenir une sélectivité d'au moins 65%, en comparaison une sélectivité de 85% est requis pour le lit fixe. Le lit fluidisé turbulent apparaît comme étant le meilleur choix. Toutefois le réacteur LFC pourrait le concurrencer si la sélectivité était augmentée de 20% par l'oxygène provenant du catalyseur. Cette donnée est essentielle pour la poursuite des études sur ce catalyseur et ce type de réacteur, en effet elle nous indique que les efforts concernant la commercialisation d'un tel procédé doit tout d'abord se faire au niveau du comportement du catalyseur. Certains risques majeurs doivent également être pris en compte concernant les incertitudes technologiques et économiques, il s'agit :

- de la durée de vie du catalyseur et de son coût,
- du différentiel de prix entre le propane et le propylène qui rend le procédé attractif si et seulement si l'écart est suffisant,

- de la possible combustion de l'acide acrylique dans la zone de désengagement des lits fluides.

Conclusion et recommandations

Le travail de recherche présenté a pour but d'évaluer le potentiel de la technologie du réacteur LFC pour une utilisation avec un système catalytique. Trois systèmes ont été étudiés :

- L'oxydation du butane en anhydride maléique sur le catalyseur VPO
- L'oxydation partielle du propane en acide acrylique au contact du catalyseur MoVSb
- La production de formaldéhyde à partir de méthanol en utilisant un catalyseur FeMoO

Une approche expérimentale a permis d'évaluer les paramètres critiques de la régénération et une étude économique sur la production d'acide acrylique à partir de propane évalue la viabilité du réacteur LFC par rapport aux autres technologies de réacteurs (lits fixe et fluidisés).

Le réacteur LFC permet de travailler dans des environnements beaucoup plus stricts que les autres technologies de réacteur. Cet avantage est un atout majeur pour améliorer la productivité et permettre de mieux contrôler les conditions des réactions. Toutefois, ce système nécessite d'utiliser des catalyseurs possédant des caractéristiques très particulières, ce dernier point n'est pas abordé dans cette étude. L'étude porte donc sur la faisabilité technique de la réaction et les caractéristiques de chacun des systèmes.

Nous avons focalisé notre étude sur la phase de régénération (ré-oxydation) du catalyseur qui présente un enjeu majeur tant pour l'activité du catalyseur que pour l'aspect environnemental du procédé. Nous avons pu distinguer 5 facteurs critiques à la phase de régénération du catalyseur :

- la demande en oxygène,

- la capacité du catalyseur à stocker l'oxygène,
- le temps de ré-oxydation total du catalyseur,
- la quantité de carbone déposé à la surface,
- le ratio de CO/CO₂ généré lors de la ré-oxydation

Chacun de ces facteurs a un impact sur le design du réacteur LFC et peut entraîner une impossibilité à réaliser le procédé. La demande en oxygène est un paramètre qui doit être relié au second – la capacité de stockage en oxygène du catalyseur – il permet d'estimer si le catalyseur transporte suffisamment d'oxygène pour avoir un bon rendement de réaction lors de la phase de réduction (production de la molécule d'intérêt).

Grâce aux expériences menées sur les trois différents systèmes, nous avons pu montrer que chacun des catalyseurs possède un comportement qui lui est distinct. Ils présentent tous des aptitudes à être utilisé dans un réacteur LFC : le VPO a été utilisé industriellement dans ce type de réacteur, le MoVSb présente des caractéristiques très proches de celles du VPO avec quelques avantages (moins de carbone adsorbé, plus de capacité de stockage d'oxygène, temps de réoxydation plus rapide), enfin le FeMoO se comporte de façon intéressante – grande capacité de stockage d'oxygène, temps de ré-oxydation équivalent au VPO, carbone adsorbé légèrement supérieur. Toutefois, une analyse approfondie et plus complète de chacun des systèmes permettrait de pouvoir affirmer de façon certaine si ils sont aptes ou non à être utilisé dans un réacteur LFC.

L'aspect économique du procédé d'oxydation du propane en acide acrylique a permis de comparer sa faisabilité dans tous les types de réacteurs (lit fixe – lit fluidisé turbulent – lit fluidisé circulant) comparativement au procédé actuel qui s'effectue en lit fixe à partir de propylène. L'apport de l'étude expérimentale a permis de confirmer que le catalyseur pouvait remplir les conditions requises pour être utilisé dans un procédé LFC.

Cette étude a également permis de définir certains critères spécifiques au développement de ce procédé en considérant les trois différentes technologies de réacteur. Ces différentes conditions sont mentionnées ci-dessous :

- conjonction économique favorable
- sélectivité élevée du catalyseur
- nombres de sous produits limités à ceux de la technologie conventionnelle
- fonctionnement redox du catalyseur
- coût de production minimum du catalyseur

D'après les résultats obtenus au laboratoire, la définition du modèle cinétique et la modélisation cinétique des expériences réalisées sont les prochaines étapes à effectuer afin de pouvoir comparer les données cinétiques de chaque système et également de pouvoir mieux comprendre le mécanisme réactionnel de chacun des systèmes. Le design du régénérateur du réacteur LFC serait alors possible une fois ces résultats obtenus.

Le suivi de la phase de réduction, grâce au spectromètre de masse notamment, permettrait de pouvoir obtenir plus d'informations sur le comportement du catalyseur lors d'un cycle complet et notamment connaître la sélectivité pour le produit d'intérêt qui correspondrait en fait à la sélectivité de l'oxygène transporté par le catalyseur.

Sachant que la température a un impact très important sur la phase de ré-oxydation, il apparaît évident que son impact sur la phase de réduction doit l'être également. Nous avons limité notre plan d'expérience à des cycles réalisés à une température fixe pour la réduction et la ré-oxydation, l'optimisation de la température de chacune des étapes et l'influence de chaque température sur l'autre reste à explorer.

Afin de pouvoir envisager une utilisation à l'échelle commerciale d'un de ces systèmes, la durée de vie de chacun d'eux doit être évalué par une succession de cycles redox. Cette donnée est primordiale pour connaître le taux de renouvellement du catalyseur dans le réacteur et ainsi le coût généré. De plus pour fonctionner dans un réacteur LFC, le

catalyseur doit être soumis à des tests d'attrition pour s'assurer de sa résistance tout au long du procédé lors de ses déplacements dans les différentes unités du LFC.

La limitation d'une étude économique se situe au niveau des prix estimés à une date précise (dans ce cas, prix évalués en 2005). Pour pouvoir tirer des décisions de ces données à l'heure actuelle il faudrait actualiser la totalité des prix. Toutefois cette étude permet de mettre en avant les points les plus critiques du procédé à améliorer pour pouvoir envisager une commercialisation future.

Liste des références

- Avidan, A. A., M. Edwards and H. Owen (1990). "Innovative improvements highlight FCC's past and future." Oil and Gas Journal **88**(2): 21.
- Avidan, A. A., D. F. King, T. M. Knowlton and M. Pell (2000). Fluidization. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- Baca, M. and J.-M. M. Millet (2005). "Bulk oxidation state of the different cationic elements in the MoVTe(Sb)NbO catalysts for oxidation or ammoxidation of propane." Applied Catalysis A: General **279**(1-2): 67-77.
- Ballarini, N., F. Cavani, C. Cortelli, S. Ligi, F. Pierelli, F. Trifirò, C. Fumagalli, G. Mazzoni and T. Monti (2006). "VPO catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride: A goal achieved, or a still open challenge?" Topics in Catalysis **38**(1): 147-156.
- Bart, J. C. J., N. Burriesci, A. Gennaro and M. Petrera (1983). "Structural changes of Fe/Mo oxide catalysts in redox conditions." Applied Catalysis **7**(2): 151-158.
- Berruti, F., J. Chaouki, L. Godfroy, T. S. Pugsley and G. S. Patience (1995). "Hydrodynamics of circulating fluidized bed risers: A review." Canadian Journal of Chemical Engineering **73**(5): 579-602.
- Botella, P., B. Solsona, A. Martinez-Arias and J. M. López Nieto (2001). "Selective Oxidation of Propane to Acrylic Acid on MoVNbTe Mixed Oxides Catalysts Prepared by Hydrothermal Synthesis." Catalysis Letters **74**(3): 149-154.
- Bowker, M., R. Holroyd, A. Elliott, P. Morrall, A. Alouche, C. Entwistle and A. Toerncrona (2002). "The Selective Oxidation of Methanol to Formaldehyde on Iron Molybdate Catalysts and on Component Oxides." Catalysis Letters **83**(3): 165-176.
- Bowker, M., R. Holroyd, M. House, R. Bracey, C. Bamroongwongdee, M. Shannon and A. Carley (2008). "The Selective Oxidation of Methanol on Iron Molybdate Catalysts." Topics in Catalysis **48**(1): 158-165.

- Burnett, J. C., R. A. Keppel and W. D. Robinson (1987). "Commercial Production of Maleic Anhydride by Catalytic Processes Using Fixed Bed Reactors." Catalysis Today **1**(5): 537-586.
- Burriesci, N., F. Garbassi, M. Petrera, G. Petrini and N. Pernicone (1980). "Solid State Reactions in Fe-Mo Oxide Catalysts for Methanol Oxidation During Aging in Industrial Plants." Studies in Surface Science and Catalysis **6**: 115-126.
- Carbucicchio, M. and F. Trifiro (1976). "Surface and Bulk Redox Processes in Iron-Molybdate-Based Catalyst." Journal of Catalysis **45**: 77-85.
- Contractor, R. M. and J. Chaouki (1991). Circulating Fluidized Bed Technology III. P. Basu. New York, Pergamon Press: 39-48.
- Contractor, R. M., G. S. Patience, D. I. Garnett, H. S. Horowitz, G. M. Sisler and H. E. Bergna (1994). A New Process for n-Butane Oxidation to Maleic Anhydride Using a Circulating Fluidized Bed Reactor. Circulating Fluidized Bed Technology IV. A. A. Avidan. New York, American Institute of Chemical Engineers: 387-391.
- Contractor, R. M. and A. W. Sleight (1987). "Maleic Anhydride From C-4 Feedstocks Using Fluidized Bed Reactors." Catalysis Today **1**(5): 587-607.
- Dubois, J., F. Desdevises, S. Serreau, D. Vitry, W. Ueda and J. L. Dubois (2004). Preparation of acrylic acid from propane in the presence of molecular oxygen and an oxide catalyst containing molybdenum, vanadium, tellurium and niobium, Brevet de Arkema France (Aqor) Arkema Sa (Aqor).
- Dubois, J., F. Desdevises, S. Serreau, D. Vitry, W. Ueda, J. L. Dubois, D. Jean-Luc, D. Fabienne, S. Stephanie, V. Damien and U. Wataru (2004). Direct preparation of acrylic acid from propane in the presence or absence of molecular oxygen by a redox reaction in the presence of a multi-metallic catalyst, Brevet de Arkema France (Aqor) Arkema Sa (Aqor).
- Dubois, J., F. Desdevises, S. Serreau, D. Vitry, W. Ueda, J. L. Dubois, D. Jean-Luc, D. Fabienne, S. Stephanie, V. Damien and U. Wataru (2008). Direct preparation of acrylic acid from propane in the presence or absence of molecular oxygen by a

redox reaction in the presence of a multi-metallic catalyst, Brevet de Arkema France (Aqor) Arkema Sa (Aqor).

Dubois, J., S. Serreau, F. Desdevises and J. L. Dubois (2006). Preparation of acrylic acid by oxidizing propylene and acrolein, comprises simultaneous recycling of unreacted gases, obtained from partial oxidation of propane, Brevet de Arkema France (Aqor) Arkema Sa (Aqor).

Dubois, J., W. Ueda and Y. Endo (2006). Preparing catalyst for use in selective oxidation of propane into acrylic acid by synthesizing orthorhombic phase of molybdenum-vanadium(tellurium and/or antimony)-oxide mixed metal oxide, and adding doping agent to mixed metal oxide, Brevet de Arkema France (Aqor) Arkema Sa (Aqor).

Dubois, J. L., M. Baca, J. M. Millet, J. Dubois and J. Millet (2004). Selective oxidation of propane to acrylic acid by use of a catalyst system comprising a mixture of crystalline phases of oxides containing tellurium, molybdenum, vanadium and niobium or antimony, molybdenum and vanadium, Brevet de Arkema France (Aqor) Arkema Sa (Aqor).

Dubois, J. L., D. Garrait, A. Legall, G. Bazin, S. Serreau, J. Dubois and A. Le Gall (2006). Preparation of acrylic acid, comprises selective oxidation of propane in (circulating) fluidized bed in the presence of a catalyst and in the absence of steam, Brevet de Arkema France (Aqor) Arkema Sa (Aqor).

Felthouse, T. R., J. C. Burnett, B. Horrell, M. J. Mummey and Y.-J. Kuo (2001). Maleic Anhydride, Maleic Acid, and Fumaric Acid. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.

Feng, R.-M., X.-J. Yang, W.-J. Ji, H.-Y. Zhu, X.-D. Gu, Y. Chen, S. Han and H. Hibst (2007). "The study on the source of Te and the dispersion of TeO_2 in fabricating Mo-V-Te and Mo-V-Te-Nb mixed metal oxide catalysts for propane partial oxidation." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **267**(1-2): 245-254.

- Gerberich, R. H. and G. C. Seaman (2004). Formaldehyde. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.
- Grace, J. R. and H. Bi (1997). Introduction to circulating fluidized beds. In Circulating fluidized beds. J. R. Grace, A. A. Avidan and T. M. Knowlton. London, Blackie Academic and Professional.
- Gulians, V. V., J. B. Benziger, S. Sundaresan, I. E. Wachs, J. M. Jehng and J. E. Roberts (1996). "The effect of the phase composition of model VPO catalysts for partial oxidation of n-butane." Catalysis Today **28**(4): 275-295.
- Gulians, V. V., R. Bhandari, J. N. Al-Saedi, V. K. Vasudevan, R. S. Soman, O. Guerrero-Perez and M. A. Banares (2004). "Bulk mixed Mo-V-Te-O catalysts for propane oxidation to acrylic acid." Applied Catalysis A: General **274**(1-2): 123-132.
- Hazin, P. N. and P. E. Ellis (2008). Method for producing unsaturated carboxylic acid from alkane e.g. acrylic acid from propane involves contacting alkane and molecular oxygen with mixed metal oxide molybdovanadate catalyst containing antimony, niobium and gallium, Brevet de Saudi Basic Ind Corp (SABA-Non-standard).
- House, M. P., A. F. Carley and M. Bowker (2007). "Selective oxidation of methanol on iron molybdate catalysts and the effects of surface reduction." Journal of Catalysis **252**(1): 88-96.
- Huang, X.-F., C.-Y. Li, B.-H. Chen and P. L. Silveston (2002). "Transient kinetics of n-butane oxidation to maleic anhydride over a VPO catalyst." AIChE Journal **48**(4): 846-855.
- Hutchings, G. J., C. J. Kiely, M. T. Sananes-Schulz, A. Burrows and J. C. Volta (1998). "Comments on the nature of the active site of vanadium phosphate catalysts for butane oxidation." Catalysis Today **40**(2-3): 273-286.
- Hutchings, G. J. (1991). "Effect of Promoters and Reactant Concentration on the Selective Oxidation of N-Butane to Maleic Anhydride Using Vanadium Phosphorous Oxide Catalysts." Applied Catalysis **72**(1): 1-32.

- Jacques, S. D. M., O. Leynaud, D. Strusevich, A. M. Beale, G. Sankar, C. M. Martin and P. Barnes (2006). "Redox behavior of Fe-Mo-O catalysts studied by ultrarapid in situ diffraction." Angewandte Chemie - International Edition **45**(3): 445-448.
- Kababji, A. H. and J. T. Wolan (2005). SiC mixed VPO catalyst for the partial oxidation of n-butane to Maleic Anhydride, Cincinnati, OH, United States, American Institute of Chemical Engineers, New York, NY 10016-5991, United States.
- Kaddouri, A., C. Mazzocchia and E. Tempesti (1999). "The synthesis of acrolein and acrylic acid by direct propane oxidation with Ni-Mo-Te-P-O catalysts." Applied Catalysis A: General **180**(1-2): 271-275.
- Lafyatis, D. S., G. Creten and G. F. Froment (1994). "TAP reactor study of the partial oxidation of methanol to formaldehyde using an industrial Fe-Cr-Mo oxide catalyst." Applied Catalysis A: General **120**(1): 85-103.
- Landi, G., L. Lisi and J. C. Volta (2004). "Role of water in the partial oxidation of propane to acrylic acid." Catalysis Today **91-92**: 275-279.
- Lin, M. M. (2003). "Complex metal-oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives: I. Catalysts preparation and application in propane selective oxidation to acrylic acid." Applied Catalysis A: General **250**(2): 305-318.
- Lin, M. M. (2003). "Complex metal oxide catalysts for selective oxidation of propane and derivatives: II. The relationship among catalyst preparation, structure and catalytic properties." Applied Catalysis A: General **250**(2): 287-303.
- Lorences, M. J., G. S. Patience, R. Cenni, F. Diez and J. Coca (2006). VPO transient lattice oxygen contribution, Elsevier, Amsterdam, 1000 AE, Netherlands.
- Lorences, M. J., G. S. Patience, F. V. Diez and J. Coca (2003). "Butane Oxidation to Maleic Anhydride: Kinetic Modeling and Byproducts." Industrial and Engineering Chemistry Research **42**(26): 6730-6742.
- Lorences, M. J., G. S. Patience, F. V. Diez and J. Coca (2004). "Transient n-butane partial oxidation kinetics over VPO." Applied Catalysis A: General **263**(2): 193-202.

- Millet, J. M. M., M. Baca, A. Pigamo, D. Vitry, W. Ueda and J. L. Dubois (2003). "Study of the valence state and coordination of antimony in MoVSbO catalysts determined by XANES and EXAFS." Applied Catalysis A: General **244**(2): 359-370.
- Patience, G. S., R. E. Bockrath, J. D. Sullivan and H. S. Horowitz (2007). "Pressure calcination of VPO catalyst." Industrial and Engineering Chemistry Research **46**(13): 4374-4381.
- Patience, G. S. and R. Cenni (2007). "Formaldehyde process intensification through gas heat capacity." Chemical Engineering Science **62**(18-20 SPEC ISS): 5609-5612.
- Patience, G. S. and M.-J. Lorences (2006). "VPO transient oxidation kinetics." International Journal of Chemical Reactor Engineering **4**: 1-18.
- Soares, A. P. V., M. F. Portela and A. Kiennemann (2005). "Methanol Selective Oxidation to Formaldehyde over Iron-Molybdate Catalysts." Catalysis Reviews **47**(1): 125 - 174.
- Song, N., Z. Xuan, J. K. Bartley, S. H. Taylor, D. Chadwick and G. J. Hutchings (2006). "Oxidation of butane to maleic anhydride using vanadium phosphate catalysts: Comparison of operation in aerobic and anaerobic conditions using a gas-gas periodic flow reactor." Catalysis Letters **106**(3-4): 127-131.
- Squires, A. M. (1986). The Story of Fluid Catalytic Cracking: The First Circulating Bed. Circulating Fluidized Bed Technology. P. Basu. New York, Pergamon Press: 1-19.
- Tu, X., N. Furuta, Y. Sumida, M. Takahashi and H. Niiduma (2006). "A new approach to the preparation of MoVNbTe mixed oxide catalysts for the oxidation of propane to acrylic acid." Catalysis Today **117**(1-3): 259-264.
- Vilas H Rane, U. R. M. B. (2006). "Oxidative conversion of propane to acrylic acid and acetic acid over mixed oxide catalysts." Journal of Chemical Technology & Biotechnology **81**(3): 381-386.

- Vitry, D., J.-L. Dubois and W. Ueda (2004). "Strategy in achieving propane selective oxidation over multi-functional Mo-based oxide catalysts." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **220**(1): 67-76.
- Wachs, I. E. and L. E. Briand (2000). In situ regeneration of iron molybdate catalyst used for oxidation of methanol to formaldehyde, Brevet de Univ Lehigh (UYLE-Non-standard).
- Wang, D. and M. A. Barteau (2002). "Oxidation kinetics of partially reduced vanadyl pyrophosphate catalyst." Applied Catalysis A: General **223**(1-2): 205-214.
- Wang, D. and M. A. Barteau (2003). "Differentiation of active oxygen species for butane oxidation on vanadyl pyrophosphate." Catalysis Letters **89**(1-2): 7-11.
- Wang, D., H. H. Kung and M. A. Barteau (2000). "Identification of vanadium species involved in sequential redox operation of VPO catalysts." Applied Catalysis A:General **201**(2): 203-213.
- Yan A., J. Zhu (2005). "Scale-up effect of riser reactors: Particle velocity and flow development." AIChE Journal **51**(11): 2956-2964.
- Zeng, L., H. Jiang and J. Niu (2005). "The study of L-VPO catalysts prepared by microwave methods." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **232**(1-2): 119-122.
- Zhu, B., H. Li, W. Yang and L. Lin (2004). "Effects of reaction conditions on the selective oxidation of propane to acrylic acid on Mo-V-Te-Nb oxides." Catalysis Today **93-95**: 229-234.

Annexe A : Distribution de tailles de particules

A.1. Théorie

La diffraction Fraunhofer est la méthode la plus simple pour déterminer le diamètre de particules à partir de mesure de la lumière diffractée. Elle s'applique aux particules dont le diamètre est approximativement plus grand qu'un micron.

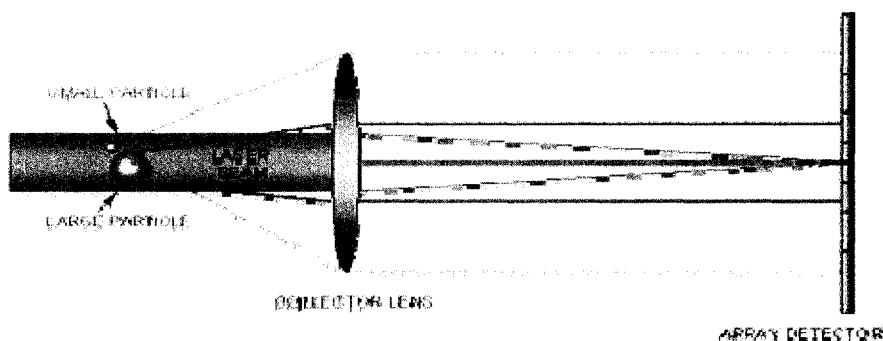


Figure A.1-1 : Schéma du fonctionnement de l'analyseur de tailles de particules

Pour des particules plus grandes que la longueur d'onde de la lumière incidente, la lumière est diffractée à partir du bord de la particule à un angle dépendant du diamètre de la particule. Les plus grandes particules diffractent la lumière à des angles plus petits que ne le font les petites particules. À partir de l'observation de l'intensité de lumière diffractée à différents angles, nous pouvons déterminer les quantités relatives de particules de différents diamètres.

Au fur et à mesure que les diamètres se rapprochent ou deviennent plus petits que la longueur d'onde de la lumière incidente, de plus en plus de lumière est diffractée ou rétro-diffusée à des angles plus élevés. La théorie de diffusion de Mie tient compte de ces comportements différents et implique que nous donnions les informations relatives aux propriétés optiques du matériau à analyser tel l'indice de réfraction. Afin de mettre en oeuvre ces mesures, la figure de diffraction de la lumière doit être mesurée sur l'ensemble du domaine angulaire. La théorie de Mie s'applique à tous les types de diamètres. L'équation de Mie se réduit à celle de Fraunhofer pour les cas où les

diamètres sont supérieurs à la longueur d'onde incidente. Ainsi l'ensemble du domaine peut être couvert par un seul algorithme.

A.2. Résultats

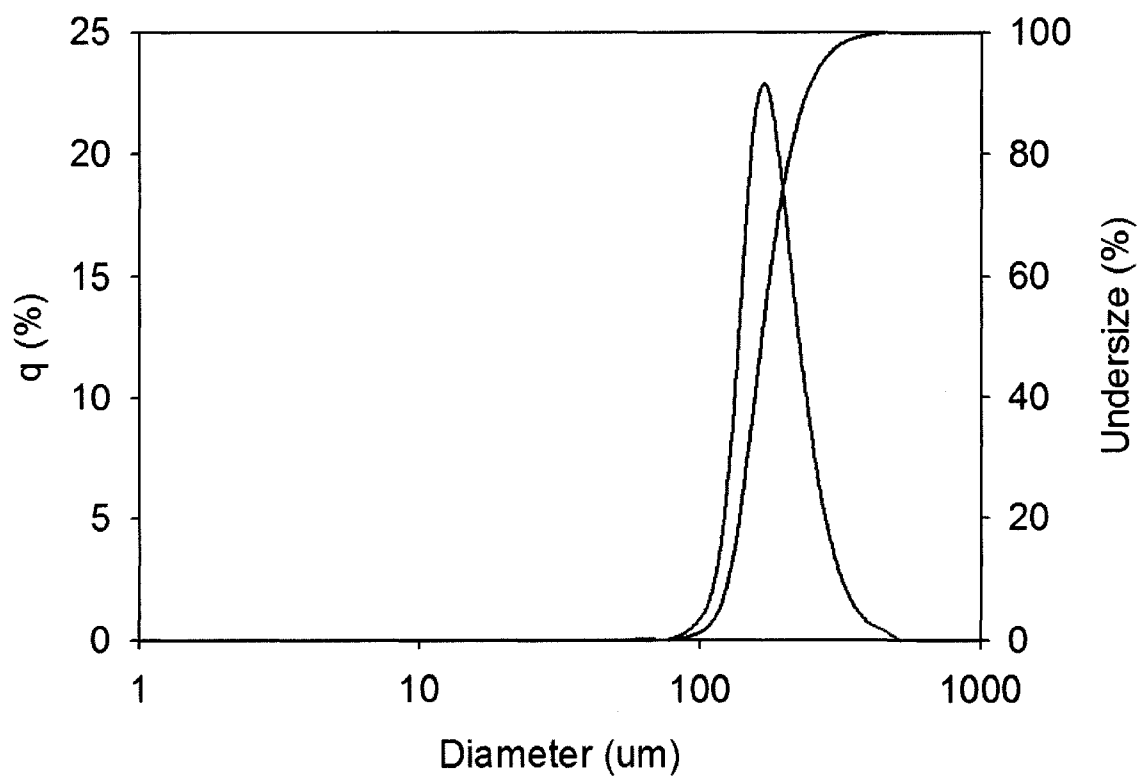


Figure A.1-2 : Distribution de tailles de particules du VPO

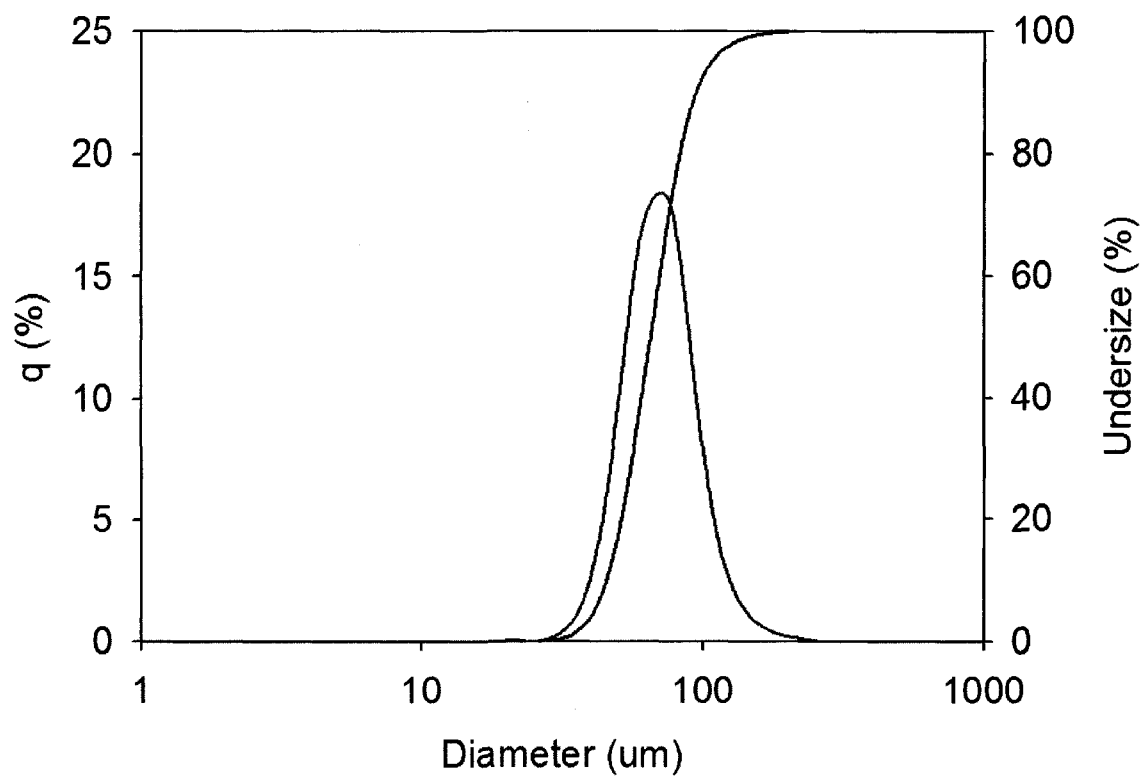


Figure A.1-3 : Distribution de tailles de particules du MoVSb

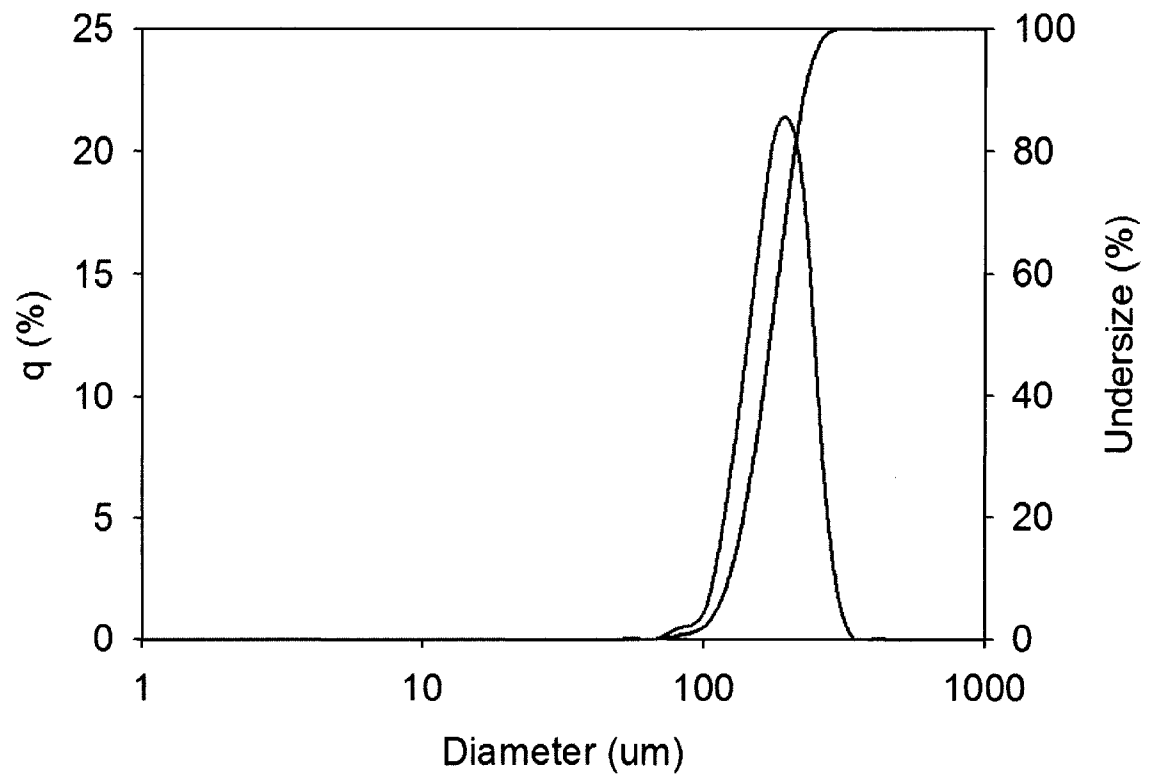


Figure A.1-4 : Distribution de tailles de particules du FeMoO

Annexe B : Spectromètres à rayons X à sélection d'énergie (ESD)

Dans cette annexe sont présentés les résultats obtenus pour chacun des catalyseurs suite à l'analyse ESD.

B.1. Catalyseur VPO

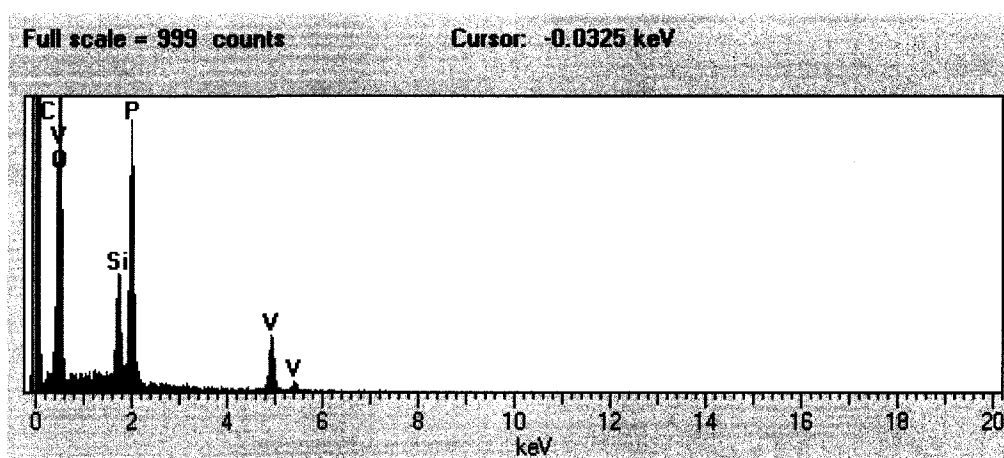


Figure A2-1 : Spectre des éléments du VPO

Le catalyseur VPO contient :

- du vanadium (V)
- du phosphate (P)
- de l'oxygène (O)
- et de la silice (Si)

B.2. Catalyseur MoVSb

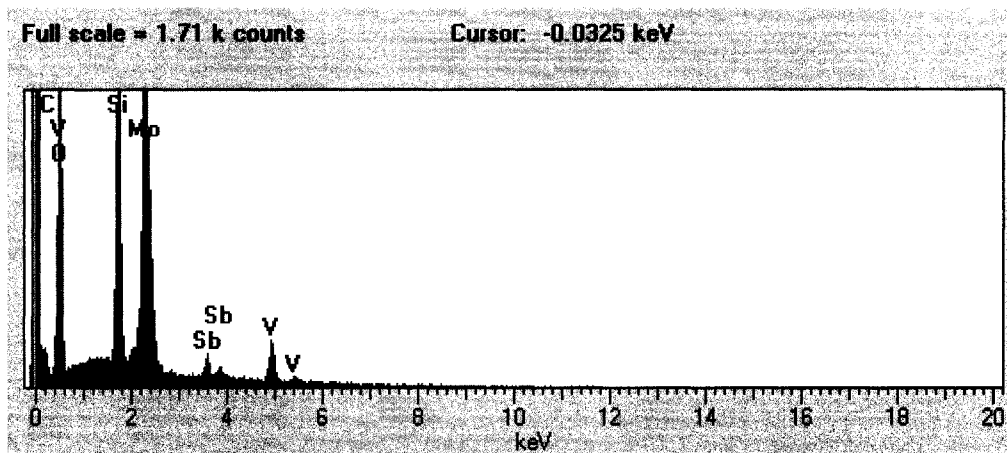


Figure A2-2: Spectre des éléments du MoVSb

Le catalyseur MoVSb contient :

- du vanadium (V)
- du molybdène (Mo)
- de l'antimoine (Sb)
- de l'oxygène (O)
- et de la silice (Si)

B.3. Catalyseur FeMoO

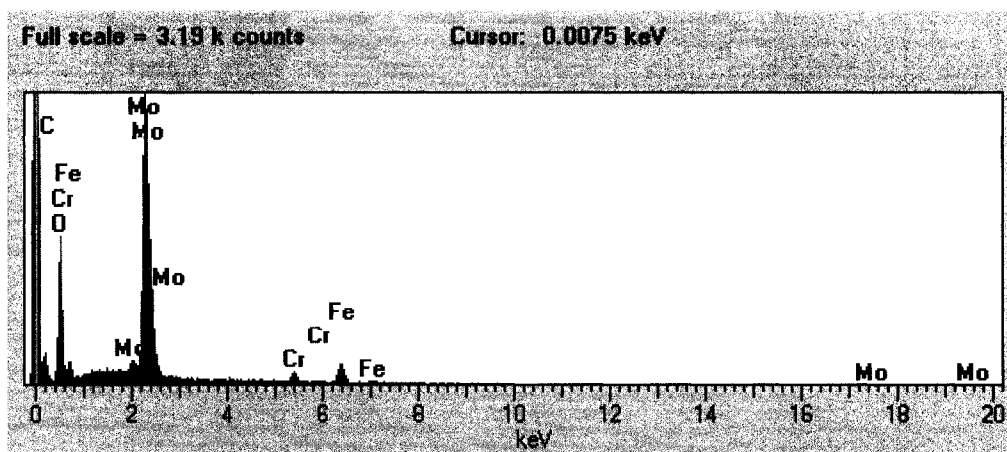


Figure A2-3: Spectre des éléments du FeMoO

Le catalyseur FeMoO contient :

- du fer (Fe)
- du molybdène (Mo)
- du chrome (Cr)
- et de l'oxygène (O)

Annexe C : Méthodes d'analyse des résultats

Cette annexe permet d'expliquer comment les résultats obtenus grâce au spectromètre de masse ont été analysés. Il en découle le calcul des quantités d'oxygène échangées, la quantité de carbone déposée et la formule moléculaire des espèces adsorbées à la surface du catalyseur.

Le spectromètre de masse permet de suivre l'évolution des concentrations molaires des différents produits formés. Afin de calculer la quantité de chacun de ces produits, plusieurs étapes sont nécessaires :

- calculer l'intégrale de la courbe de chaque produit
- connaissant le débit (25mL/min) et utilisant la loi des gaz parfaits, on en déduit la quantité molaire des produits formés

Voici les équations utiliser pour effectuer ces calculs :

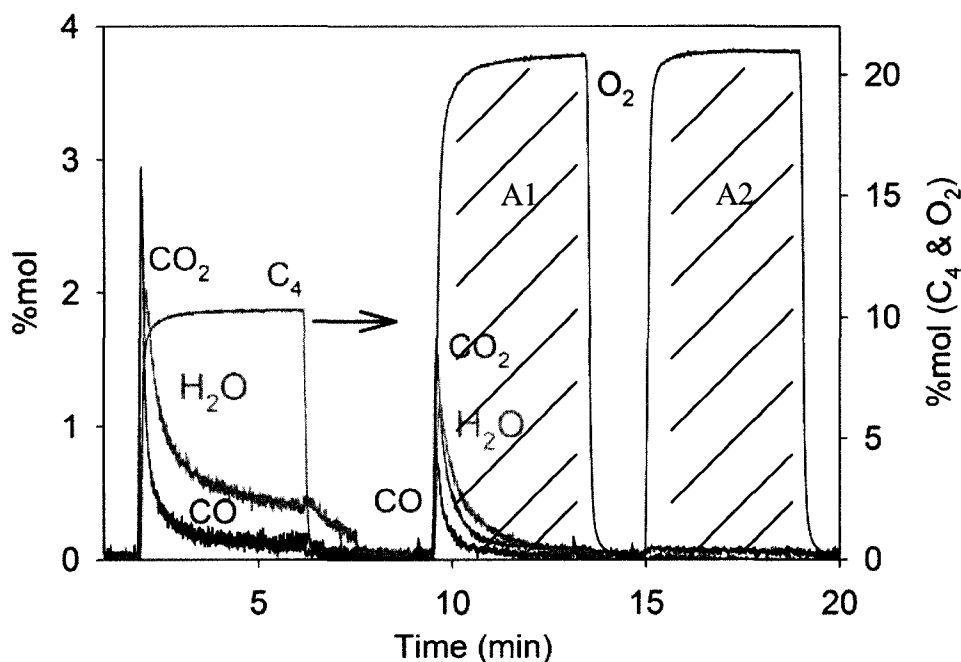
$$Integrale = \int y(\%mol) \times \Delta x(\min) \quad [\%mol / \min]$$

$$F1 = \frac{101325(Pa) \times 10^{-6}(mL / m^3)}{8.314(Pa.m^3 / mol.K) \times 298.15(K)} \quad [mol / mL]$$

$$F2 = \frac{25(ml / \min)}{60(s / \min)} \quad [mL / s]$$

$$Quantité\ de\ matière = Integrale(\%mol / \min) \times F1 \times F2 \quad [mol]$$

La quantité d'oxygène consommé lors de la phase de ré-oxydation a pu être estimée en réalisant une deuxième étape de 4min sous atmosphère d'oxygène durant laquelle aucune réaction a lieu. Ceci permet également de pouvoir valider la méthode de calcul présenté précédemment.



A1 = intégrale de l'oxygène lors de l'étape de ré-oxydation

A2 = intégrale de l'oxygène lors de l'étape à blanc sans réaction

Il suffit alors de soustraire la valeur des deux intégrales ($A2 - A1$) pour connaître la quantité d'oxygène consommé lors de l'étape de ré-oxydation.

Cette valeur prend en compte la quantité d'oxygène utilisée pour brûler le carbone à la surface et recharger le catalyseur en oxygène. Il faut donc soustraire à cette quantité celle utilisée pour brûler le carbone. Cette valeur est déterminée à partir de la quantité de CO et CO₂ formée lors de l'étape de ré-oxydation.

Les tableaux suivants présentent les résultats obtenus pour les différents catalyseurs.

Tableau C-1 : Récapitulatif des résultats pour le VPO

Température °C	Intégrale		Carbone mmolC/kg _{cata.}	Intégrale			Oxygène mmolO ₂ /kg _{cata.}
	CO ₂	CO		H ₂ O	A1	A2	
370	0,46	0,17	53	0,49	49,10	50,71	94
400	0,55	0,21	64	0,61	48,35	50,70	105
425	0,63	0,23	73	0,66	48,05	50,72	137

Tableau C-2 : Récapitulatif des résultats du MoVSb

Température °C	Intégrale		Carbone mmolC/kg _{cata.}	Intégrale			Oxygène mmolO ₂ /kg _{cata.}
	CO ₂	CO		H ₂ O	A1	A2	
320	0,40	0,21	52	0,36	49,29	50,80	128
350	0,40	0,13	45	0,31	48,66	50,60	165
375	0,34	0,09	36	0,21	48,79	50,73	165
400	0,27	0,06	28	0,13	48,68	50,61	163
425	0,19	0,05	21	0,10	49,03	50,64	137

Tableau C-3 : Récapitulatif des résultats du FeMoO

Température °C	Intégrale		Carbone mmolC/kg _{cata.}	Intégrale			Oxygène mmolO ₂ /kg _{cata.}
	CO ₂	CO		H ₂ O	A1	A2	
370	0,19	0,05	21	1,99	44,21	50,12	384
300	0,16	0,12	24	2,43	44,54	50,02	364
325	0,18	0,07	21	1,84	43,83	50,05	451
350	0,54	0,07	52	1,54	40,67	50,18	695
375	0,92	0,15	86	0,87	37,80	50,34	938
400	0,89	0,11	90	0,55	39,10	50,48	867

Les ratios CO/CO₂ et C:H sont obtenus directement de la valeur des intégrales.