

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

UNIVERSITÉ BADJI MOKHTAR - ANNABA
BADJI MOKHTAR – ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté : TECHNOLOGIE

Département : GENIE DES PROCEDES

Domaine : Industrie pétrochimique

Filière : Raffinage et pétrochimie

Spécialité : Génie pétrochimique

Mémoire

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master

Thème:

Optimisation des conditions de réaction WGS pour la conversion du CO en CO₂ au niveau de convertisseur de Shift 104-D : Rôle du catalyseur et impact des promoteurs

Présenté par : *Belounis Hadil*

Baghagha Imen

Encadrant : *Chelghoum Nadjet*

Grade : MCB Université Badji Mokhtar-Annaba

Jury de Soutenance :

GHODBANE ILHEM	MCA	Université Badji Mokhtar-Annaba	Président
CHELGHOU M NADJET	MCB	Université Badji Mokhtar-Annaba	Encadrant
ZABAT NASSIRA	Pr	Université Badji Mokhtar-Annaba	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

Remercîment

Tout d'abord, on remercie Dieu le tout puissant de nous avoir accordé le courage et la force pour réaliser ce travail.

On remercie notre encadrante, Dr. CHELGHOUM NADJAT, pour sa disponibilité, son encadrement ainsi que ses conseils et ses orientations.

Nous adressons nos remerciements à l'ensemble des ingénieurs et les techniciens de l'unité d'Ammoniac d'ANNABA, ainsi qu'à l'employé de FERTIAL «DJEDAINI NACER» qui nous a aidé à la réalisation de notre mémoire.

Nous remercions très fort Mme ZAABAT pour nous aider et nous guider.

Notre gratitude va également aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail.

Un grand merci pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

BAGHAGHA IMEN

BELOUNIS HADIL

Dédicaces

En premier lieu, je remercie Allah le tout puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je dédie ce travail :

A mes très chers parents, qui m'ont accompagné durant les moments les plus rudes de ce long parcours de mon éducation. Votre amour, votre patience, votre encouragement et vos prières ont été pour moi le gage de la réussite.

À ma sœur MANEL qui m'a soutenue sans jamais me juger, merci pour tes mots apaisants tout au long de cette expérience spéciale.

À mon frère DJALEL EDDINE

A Mon binôme BELOUNIS HADIL

A tous mes amis et tous ceux qui m'aiment

Enfin, à tous ceux qui ne sont pas entre ces lignes mais c'est sûr dans mon esprit.

Dédicaces

À ma mère qui n'a pas pu voir mon travail

*À cette grande personne qui souhaitait que ses yeux se réjouissent de me voir le jour
de ma remise des diplômes*

À celle qui nous embrasse dans la poussière avant que son souhait ne soit exaucé

Au secret de ma force et de ma détermination

À ma mère, que Dieu ait pitié de son âme, je lui dédie mon diplôme et ma réussite

À mon très cher père

*Mon précieux offre du dieu qui doit ma vie , ma réussite et tout mon respect , Je le
dédie ce travail pour son soutien , son affection et la confiance qu'il m'a accordé*

Je dédie ce travail :

*À ma chère sœur **Hind** et ma tante **Monia***

*À mes nièces **Assil** et **Djana***

*À Mon binôme **Imen***

A tous ceux que j'aime, A tous ceux qui m'aiment Je dédie ce travail...

BELOUNIS HADIL

Liste des figures :

Figure	Titre de figure	Page
Fig.I.1	Situation géographique du complexe FERTIAL-ANNABA	3
Fig.I.2	Organigramme de FERTIAL - ANNABA	4
Fig.II.1	Molécule d'ammoniac	7
Fig.II.2	Schéma de principe de la production d'ammoniac à partir d'un gaz naturel	13
Fig.II.3	Compression et hydrodésulfuration.	14
Fig.II.4	Reformage primaire et secondaire	16
Fig.II.5	Schéma explicatif de Conversion de co en co2	17
Fig.II.6	Convertisseur de shift (104-D)	18
Fig.II.7	Fiche technique de convertisseur section LTS	19
Figure II.8	Schéma représentatif de la conversion	19
Fig.II.9	Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E)	21
Fig.II.10	La section de méthanisation	22
Fig.II.11	Compression de gaz de synthèse	23
Fig.II.12	Section de synthèse et réfrigération d'ammoniac.	24
Fig.II.13	Le bac de stockage d'ammoniac du FERTIAL -Annaba	25
Fig.III.1	Représentation schématique d'un réacteur à lit fixe	29
Fig.III.2	(a). Structure cristalline de Fe_3O_4 (b). Structure cristalline de Cr_2O_3 ,	32
Fig.III.3	Catalyseur de Fer	32
Fig.III.4	Des fûts en acier doublés de sacs en polyéthylène	34
Fig.III.5	Rapport minimum H_2O/H_2 pour la réduction des catalyseurs de conversion à Haute Température	37
Fig.IV.1	L'influence corrosive sur un réacteur	42
Fig.IV.2	Représentation schématique de synthèse de catalyseur Fe_3O_4/Cr_2O_3	43

Fig.IV.3	Chromatographe en phase gazeuse GC-065	45
Fig.IV.4	Schéma explicatif d'un chromatographe en phase gazeuse montrant	45
Fig.IV.5	Chromatogramme de syngaz désigné par l'appareil GC-065	46
Fig.IV.6	Effet de température sur l'activité d'un catalyseur non promu	49
Fig.IV.7	Effet de la température sur la conversion de CO sur les catalyseurs modifiés $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Cr}_2\text{O}_3$	49

Liste des tableaux

Tableau	Titre de tableau	Page
Tableau I.1	les pays concerné par l'exportation des produits de FERTIAL	5
Tableau II.1	Propriétés physico-chimique de l'ammoniac	9
Tableau II.2	La composition du gaz naturel algérien	12
Tableau II.3	Caractéristiques du bac de stockage de NH ₃ liquide	25
Tableau III.1	Types des réacteurs	28
Tableau III.2	Composition et propriétés physiques du catalyseur	33
Tableau IV.1	Les Valeurs Design	45
Tableau IV.2	Tableau d'analyses fourni par le chromatographe	47
Tableau IV.3	Effet des additifs sur la performance de catalyseur	48

Abréviation

ZnO	Oxyde de Zinc
NiO	Oxyde de Nickel
CuO	Oxyde de cuivre
Fe₃O₄	Tétraoxyde de fer / Oxyde de fer (II.III)/ la magnétite
Cr₂O₃	Oxyde de chrome(III) / Chromite
MEA	Mono éthanol Amine
HTS	High Temperature Shift
LTS	Low Temperature Shift
EM	Entrée Méthanisateur
SM	Sortie Méthanisateur
EC	Entrée convertisseur
SC	Sortie convertisseur
GP	Gaz de process
PPM	Particule par million
h	Heure

B	Four
C	Echangeur
D	Réacteur
E	Absorbeur
F	Séparateur
J	Compresseur
L	Filtre
T	Réservoir
V	Cuve

Sommaire

Introduction général

I. Chapitre 1 : Présentation du complexe FERTIAL - Annaba

I.1. Historique de l'entreprise	2
I.2. Présentation de FERTIAL.	2
I.2.1.La plate-forme ANNABA.....	2
I.2.2.Situation géographique	3
I.3. La plate-forme Arzew.	2
I.4. Objectifs de l'entreprise.	4
I.5. Principales activités.	4

II. Chapitre 2 : la formation et la conversion de monoxyde de carbone en dioxyde de carbone pendant la fabrication de l'ammoniac

II.1. Introduction.....	7
II.2. Généralités sur l'ammoniac	7
II.2.1. Propriétés physico-chimique	8
II.3. Le procédé Kellogg	9
II.4. Principe du procédé de fabrication de l'ammoniac	10
II.5. Préparation des matières première..	10
II.5.1. L'eau	10
II.5.2. Vapeur de l'eau	10
II.5.3. L'air	11
II.5.4. Le gaz naturel	11
II.6. Description du procédé de fabrication de l'ammoniac (schéma)	11
II.7. Préparation des matières brutes d'alimentation	14
II.7.1. Compression et désulfuration du gaz naturel.....	14
II.7.2. Reformage primaire (101-B).....	15
II.7.3. Reformage secondaire (103-D)	15
II.7.4. Procédé de conversion de CO en CO ₂ (réaction de Shift) (104-D)	16
II.7.4.1. High temperature shift HTS	17
II.7.4.2. Low temperature shift LTS	18
II.8. Purification du gaz	20
II.8.1. Extraction de gaz carbonique (101-E)	20
II.8.2. Méthanisation	21
II.9. Synthèse de l'ammoniac	22

II.9.1. Compression de gaz de synthèse.....	22
II.9.2. Synthèse et réfrigération d'ammoniac.....	23
II.9.3. Stockage de l'ammoniac	24

III. Chapitre 3 : Etude de réacteur et catalyseur

III.1. Introduction	27
III.1.1. Types des réacteurs	28
III.2. Réacteurs hétérogènes	29
III.2.1. Avantages et inconvénients des réacteurs hétérogènes.....	30
III.2.1.1. Avantages	30
III.2.1.2. Inconvénients.....	30
III.3. Les catalyseurs	30
III.3.1. Types des catalyseurs	31
III.3.1.1. La catalyse hétérogène	31
III.4. Choix de catalyseurs KATALCO.....	32
III.4.1. Composition et propriétés physique.....	33
III.4.2. Tamisage du catalyseur	33
III.4.3. Stockage et manipulation des futs	34
III.4.4. Chargement des réacteurs de conversion.....	34
III.4.5. Réduction mise en service du catalyseur	35
III.4.6. Déchargement des catalyseurs de conversion à haute température.....	35
III.5. problème de fin de cycle de catalyseur	36
III.5.1. phénomène de déshydratation	36
III.5.2. Effet de la température sur l'activité du catalyseur	36
III.5.3. Réaction de méthanisation	37
III.5.4. Dépôt de solides sur le lit catalytique	38
III.5.5. Soufre	38
III.5.6. Arrêt	38
III.6. Effet des conditions d'exploitation sur la conversion	38
III.6.1. Température d'entrée	38
III.6.2. Effet du débit des réactifs	39
III.6.3. Effet du volume du réacteur	39

IV. Chapitre 4 : Partie Calcul

IV.1. Problématique.....	41
IV.1.1. problème de corrosion	41
IV.1.2. problème de débit	42

IV.2.	Synthèse de catalyseur Fe ₃ O ₄	42
IV.2.1.	Test d'activité catalytique (analyse de catalyseur)	43
IV.3.	Méthodologie	44
IV.3.1.	Mode opératoire	44
IV.3.2.	Appareillage.....	44
IV.3.3.	Analyse de la charge	45
IV.3.3.1.	Résultats	47
IV.4.	Influence de la température et les additifs sur l'activité catalytique	48
IV.4.1.	Résultats	49
	Discussion générale	50
	Conclusion général	52

Résumé

Cette étude décrit et discute la conversion du CO en CO₂ à l'aide du catalyseur Fe₃O₄/Cr₂O₃ dans la réaction de conversion de shift . Le syngaz est analysé par la méthode de chromatographie et comparé aux valeurs design. Le catalyseur a été préparé par co-précipitation, et sa promotion est proposée et discutée.

Mots-clés : conversion, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, catalyseur Fe₃O₄/Cr₂O₃, réaction de conversion WGS, chromatographie, co-précipitation, promotion.

Abstract

In this study the conversion of CO to CO₂ over Fe₃O₄/Cr₂O₃ catalyst in water gas shift reaction is described and discussed, syngas is analysed through chromatography method and compared to design values, the catalyst was prepared by co-precipitation and its promotion is proposed and discussed.

KEYWORDS : conversion, carbon monoxide, carbon dioxide, Fe₃O₄/Cr₂O₃ catalyst, water gas shift reaction, chromatography, co-precipitation, promotion.

ملخص

يتم في هذه الدراسة وصف و مناقشة تحويل أحادي اكسيد الكربون الى ثنائي اكسيد الكربون بإستخدام أكسيد الحديد كوسيط لتفاعل ازاحة غاز الماء حيث يتم تحليل تركيبة الغاز بطريقة الكروماتوغرافيا و مقارنتها بقيم التصميم، يتم في هذه الدراسة تحضير المحفز الحركي بواسطة الترسيب المشترك و تم اقتراح تحسين آلية عمله من خلال عدة اضافات.

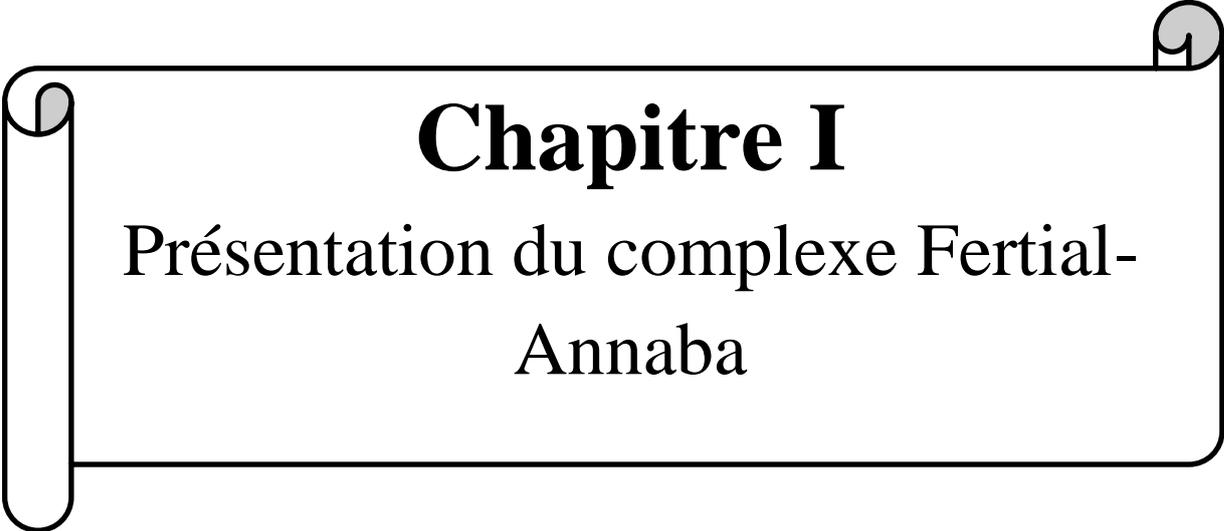
Introduction générale :

L'ammoniac est un composé chimique possédant la formule NH_3 , possède un atome d'azote en son centre, tandis que trois atomes d'hydrogène ornent sa périphérie, le quatrième sommet abritant une paire d'électrons. Largement utilisé dans la production d'engrais à base d'azote et de phosphate. Le processus de fabrication d'ammoniac implique l'utilisation de l'air en tant que source d'azote, du méthane en tant qu'hydrogène, et l'eau, qui est convertie par la méthode de reforming à haute pression. Le processus suit un ordre spécifique, en commençant par la préparation des matières premières, suivi par la purification du gaz de synthèse et enfin la synthèse de l'ammoniac.

Cette étude vise à approfondir la compréhension de la synthèse de l'ammoniac en se concentrant sur la réaction de high temperature shift, également appelée water gas shift, et les problèmes rencontrés par le catalyseur. Dans les chapitres à venir, nous examinerons en détail ces défis. Nous explorerons les facteurs qui influent sur les performances du catalyseur, en proposant des solutions potentielles pour améliorer l'efficacité de la conversion. Cette étude, menée à l'usine de FERTIAL - Annaba en Algérie, l'une des plus grandes usines de fabrication d'ammoniac au monde, s'appuie sur un contexte historique présenté dans le premier chapitre. Le deuxième chapitre décrit en détail le procédé Kellogg, y compris les propriétés de l'ammoniac, le principe du procédé, ainsi que la préparation des matières premières telles que l'eau, l'air, le gaz naturel et la vapeur. De plus, nous examinerons la formation et la conversion du monoxyde de carbone lors de la fabrication d'ammoniac à l'usine de FERTIAL -Annaba.

Le troisième chapitre se concentre sur les réacteurs, leurs types et offre une introduction aux réacteurs hétérogènes utilisés dans le procédé de catalyse, ainsi que sur le choix des catalyseurs, notamment ceux fournis par KATALCO. Il comprend également une description détaillée des propriétés physiques du catalyseur, de son processus de tamisage, de son stockage et de sa manipulation, ainsi que du chargement, de la réduction et de la décharge des réacteurs de conversion. Le chapitre se termine en abordant la problématique de la fin de vie du catalyseur, en mettant l'accent sur le phénomène de déshydratation et l'effet de la température sur l'activité du catalyseur. Ce chapitre penche aussi sur la réaction de conversion, obtenue grâce à l'utilisation de catalyseurs qui favorisent la conversion et l'activité de catalyse. Il existe deux étapes pour la réaction de shift, la conversion à haute température (HTS) et la conversion à basse température (LTS), qui sont utilisés pour optimiser l'efficacité de conversion de monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO_2) du procédé.

Le quatrième chapitre se concentre sur les calculs utilisés dans l'industrie pour déterminer la composition des gaz dans le gaz de synthèse analysé par chromatographie. Il met en évidence l'importance d'utiliser des promoteurs pour améliorer le processus de conversion en augmentant l'activité et la sélectivité du catalyseur. L'objectif de cette étude est d'optimiser la conversion et l'activité catalytique lors de la synthèse de l'ammoniac. Pour cela, il est essentiel d'identifier les facteurs influençant la conversion et d'étudier le rôle des promoteurs. En utilisant ces calculs et en sélectionnant les promoteurs appropriés, il est possible d'améliorer l'efficacité du processus de conversion.



Chapitre I

Présentation du complexe Fertial-
Annaba

1.1. Historique de l'entreprise :

La société FERTIAL a été créée en septembre 1984 lors de la restructuration de Sonatrach. L'entreprise était basée à un endroit choisi parce qu'elle avait de bonnes raisons économiques ; à savoir l'accès aux services publics à proximité une centrale thermique et des mines de phosphate à 300 kilomètres au sud du complexe. La principale mission de FERTIAL est de produire de l'ammoniac, des engrais et des engrais azotés. et de la vente de produits comme l'ammoniac, les engrais phosphatés et les engrais azotés.

En 1977, année charnière pour le secteur de l'industrie chimique en Algérie, SONATRACH-CEPB recentre ses efforts sur son cœur de métier de fabrication d'ammoniac et d'engrais. C'était le résultat de la stratégie de croissance du pays, qui a probablement été esquissée en 1966 lorsque le gouvernement a décidé de nationaliser les ressources minières du pays. Le secteur de l'industrie chimique en Algérie était faible en termes de capacité de production, et cela était dû en partie à des unités de fabrication obsolètes. Ainsi, en 1972, SONATRACH, la maison mère, crée une stratégie globale de développement connue sous le nom de COMPLEXE D'ENGRAIS PHOSPHOTES DE BONE (CEPB). Cette stratégie est mise en œuvre en septembre 1984, lors de la création d'ASMIDAL. Aujourd'hui, FERTIAL, société algérienne d'engrais, est issue de ce partenariat.

Le développement de l'industrie des engrais phosphatés et azotés s'inscrit dans la politique algérienne de promotion de son agriculture et d'accession à l'indépendance du pays. Cette industrie utilise des technologies modernes et implique des processus de fabrication complexes. Ces processus jouent un rôle très important dans l'industrie.

1.2. Présentation de FERTIAL:

Fertial (créée le 1er mars 2001) est devenue une société par actions (spa) en 2005. La société dispose de deux plateformes industrielles : la plateforme ANNABA et la plateforme Arzew.

1.2.1. la plateforme ANNABA :

Complexe fabriquant des engrais phosphatés, azotés, de l'ammoniac (NH_3 , :1000 T/j) et du Nitrate d'ammonium (NH_4NO_3 : 1000 T/j).

1.2.2. Situation géographique :

L'usine est située à l'est d'Annaba, près de la ville de Sidi Salem et de la mer Méditerranée.



Figure I.1. Situation géographique du complexe FERTIAL-ANNABA

1.3. La plate-forme Arzew :

Complexe fabriquant des engrais azotés, de l'ammoniac (NH_3 , 1000 T/j) et du Nitrate d'ammonium (NH_4NO_3 : 1500 T/j).

La plate-forme d'Annaba est dirigée par un directeur général et emploie environ 831 travailleurs. Dans le complexe, on distingue deux zones ; la zone sud qui comprend les anciens ateliers dont le démarrage remonte à 1972 «engrais phosphatés » et la zone Nord « engrais azotés» qui comprend les ateliers dits nouveaux et le démarrage remonte à 1982.

ZONE SUD : « Engrais phosphates ». Elle est composée de trois ateliers principaux :

- Un atelier d'engrais : NPK et UAN liquide
- Un atelier super simple phosphate : SSP.
- Une centrale utilité (centrale 1).

ZONE NORD : « Engrais azotés »: Cette zone comprend cinq ensembles :

- Un atelier acide nitrique

- Un atelier nitrate d'ammonium
- Un atelier d'ammoniac
- Une installation de manutention et de stockage.
- Une centrale utilité (centrale 2).

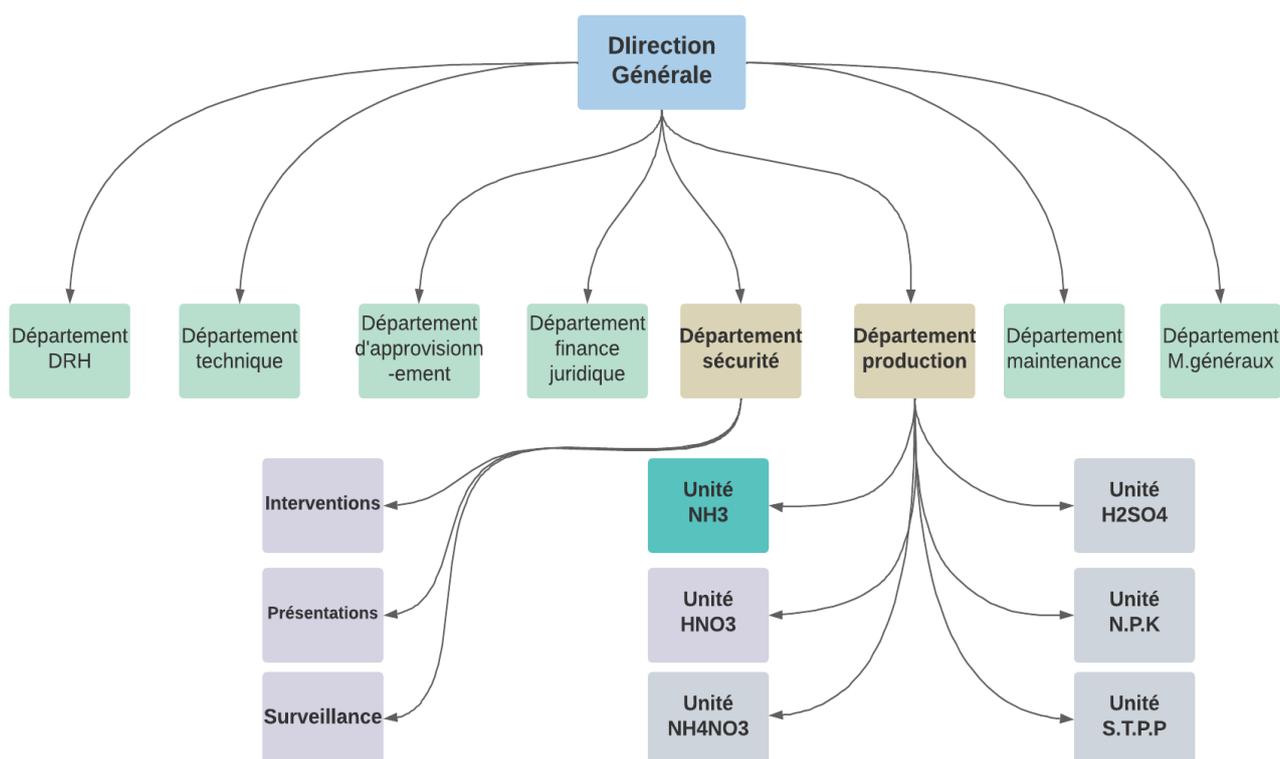


Figure .2. I. Organigramme de FERTIAL - ANNABA

1.4. Objectifs de l'entreprise :

L'entreprise est chargée de développer l'industrie des engrais et des produits phytosanitaires et d'exploiter, gérer et rentabiliser les ressources humaines, matérielles et financières dont elle dispose. Elle s'engage à satisfaire les besoins du marché national et international et à encourager l'esprit d'imagination et d'initiative dans sa communauté locale.

1.5. Principales activités :

FERTIAL-ANNABA présente plusieurs activités, nous pouvons citer les activités les plus importantes :

- Production d'ammoniac capacité 1000 t/j

- Production d'ammonium →→02 ligne de 500 t/j chacune
- Production d'acide nitrique →02 ligne de 400 t/j chacune
- Production des engrais phosphatés : 1000 t/j
- SSP Super Simple Phosphate » →→capacité 1200 t/j
- UAN « Urée Acide Nitrique » →capacité 600t/
- Des engrais azotés :
 - Nitrique d'ammoniac
 - UAN (urée acide nitrique) 32 %
 - Urée 46% (importée)
 - Sulfate d'ammonium (importée)

Une partie du nitrate et de l'ammoniac est autoconsommée par FERTIAL pour la production d'autres produits, et d'autre partie doit être exporté, Le tableau ci-dessous résume les pays concernés par l'exportation des produits de FERTIAL

Tableau I.1. Résume les pays concernés par l'exportation des produits de FERTIAL

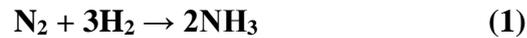
Production	Pays
NH ₃	Espagne, France, Italie, Grèce, Belgique, Cuba
Nitrate	Tunisie, Maroc
UAN	France, Espagne, USA
SSP	Maroc, Grèce, France, Italie, Brésil

Chapitre II

La formation et la conversion de CO en CO₂
pendant la fabrication de l'ammoniac

II.1. Introduction ^[1] :

Dans ce chapitre on va définir le procédé de fabrication de l'ammoniac avec les différentes étapes de procédé ; lorsque la fabrication de l'ammoniac consiste à faire réagir en présence de catalyseur à base de fer, l'hydrogène issu de gaz naturel et l'azote de l'air selon l'équation chimique suivante :



La production d'hydrogène s'effectue principalement par vapo-reformage ou reformage à la vapeur d'eau du gaz naturel puis la conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone produit , ensuite le gaz de synthèse est purifié de tous les composés oxygénés avant d'être introduire dans le réacteur de synthèse de l'ammoniac

II.2. Généralités sur l'ammoniac ^[2] :

L'ammoniac (NH₃) est un composé chimique composé d'un atome d'azote (N) et trois atomes d'hydrogène (H) existant à l'état liquide ou gazeux.

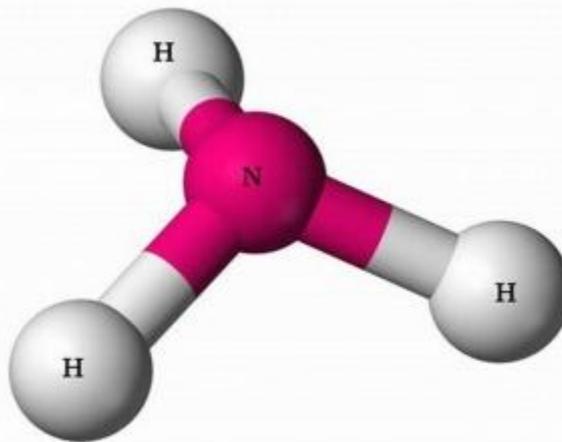


Fig.II.1. Molécule d'ammoniac

La production industrielle de l'ammoniac est divisée en deux grandes étapes :

La fabrication du dihydrogène et la synthèse de l'ammoniac : Le dihydrogène est obtenu par reformage du méthane (ou d'autres hydrocarbures plus lourds comme le charbon et le naphta) par la vapeur d'eau.

L'ammoniac c'est ensuite synthétisé par réaction catalytique entre le diazote de l'air et le dihydrogène provenant du gaz naturel/hydrocarbures et de la vapeur d'eau, ce processus industriel de synthèse de l'ammoniac est appelé **Haber-Bosch**.

L'ammoniac est principalement utilisé pour la fabrication d'engrais, d'explosifs et de polymères sur le plan agricole, l'ammoniac est l'élément essentiel constituant les engrais azotés et on retrouve environ 80 % de la production mondiale d'ammoniac dans l'industrie des engrais destinés à la fertilisation des sols.

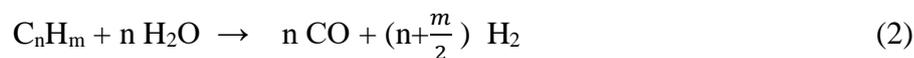
L'ammoniac est l'un des plus importants produits chimiques de synthèse et se situe au deuxième rang derrière l'acide sulfurique; La production mondiale est estimée à 140 millions de tonnes par an ,cette production mondiale d'ammoniac c'est dominée par la Chine avec 32 % de la production mondiale totale en 2012, les autres grands producteurs sont l'Inde (9 %), les États-Unis (7 %) et la Russie (7 %).

Le principe du procédé est que l'hydrogène des hydrocarbures et de l'eau réagit avec l'azote de l'air en présence d'un catalyseur ; l'hydrogène est produit principalement par reformage à la vapeur d'hydrocarbures suivi du reformage à la vapeur du monoxyde de carbone résultant.

Tous les composés oxygénés accompagnant l'hydrogène sont purifiés avant l'introduction de l'hydrogène dans le réacteur de synthèse catalytique d'ammoniac.

Les réactions principales mises en œuvre sont les suivantes:

a) Reformage de l'hydrocarbure (endothermique) :



b) Conversion de CO (exothermique) :



c) Synthèse (exothermique) :



II.2.1. Propriétés physico-chimique ^[3] :

Les propriétés physicochimiques de l'ammoniac sont résumées dans **le tableau II.1.**

Tableau II.1. Propriétés physico-chimique de l'ammoniac :

Formule brute	NH ₃
Ammoniaque	NH ₄ OH
Masse molaire	17,032
Odeur	Piquant, suffoquant
Température normale d'ébullition	-33,35 °C (239,8 K).
Température de congélation	-77,7 °C (195,45 K)
Température auto-inflammation	651 °C
Masse volumique	<ul style="list-style-type: none"> • du liquide : 682,0 kg/m³ à -33,35 °C et 638,6 kg/m³ à 0 °C ; • de la vapeur saturante : 0,86 kg/m³ à -33,35 °C et 3,06 kg/m³ à 0 °C
Pression de vapeur	101,3 kPa à 25 °C
Aspect	C'est un gaz légèrement coloré à température ambiante
Densité de vapeur relative	0,6 (air =1)
Solubilité dans l'eau à 20 °C	Totalement soluble : 529 g/L
Solubilité dans les solvants organiques	Soluble dans l'alcool, acétone, chloroforme
Densité du liquide	0,6386 g/cm ³ (à 0 °C, 101,3 kPa)
Densité du gaz	0,7714 g/L (à 0 °C, 101,3 kPa)

II.3. Le procédé Kellogg ^[4]:

Pour la fabrication de l'ammoniac, il existe plusieurs procédés ayant le même principe mais basés sur des technologies différentes. Dans l'unité FERTIAL, la technologie **KELLOGG** est utilisée.

Le fabricant MW Kellogg a révolutionné la technologie de l'ammoniac dans les années 1960 lorsque la capacité de production unitaire est passée de 500 t/j à 1000 t/j. La nouvelle technologie connut un tel succès que près des deux tiers des unités construites à l'époque étaient de ce type. Fait intéressant, même si de plus a développé des techniques plus puissantes, il existe des différences significatives par rapport aux techniques plus anciennes suivantes :

- La pression de synthèse est de 14 Mpa au lieu de 35 Mpa.
- Le diamètre du réacteur est de 3m au lieu de 1,5m.

- A l'intérieur du prisonnier, le diamètre d'ouverture est réduit à 1000 mm au lieu d'intérieurs amovibles et ouvertures de même diamètre que le réacteur. Cette partie est équipée d'un échangeur de chaleur alimentation/effluent.
- Quatre lits catalytiques avec pompes intermédiaires au lieu de deux lits avec échangeurs chaud.
- Un compresseur synthétique centrifuge entraîné par une turbine à vapeur remplace un compresseur alternatif entraîné par un moteur électrique.

II.4. Principe du procédé de fabrication de l'ammoniac ^[5] :

Il s'agit de la réaction de l'hydrogène et de l'eau dans les hydrocarbures avec l'azote de l'air en présence d'un catalyseur, l'hydrogène est produit principalement par reformage à la vapeur d'hydrocarbures suivi d'un reformage à la vapeur du monoxyde de carbone résultant, la purification des éventuels composés oxygénés de l'hydrogène avant introduction dans le réacteur de synthèse catalytique d'ammoniac.

II.5. Préparation des matières premières ^[6] :

La production d'ammoniac nécessite les matières premières suivantes :

II.5.1. Eau : Deux types d'eau sont utilisés

a. L'eau de barrage :

Elle est utilisée comme eau de process pour générer de la vapeur dans les chaudières de récupération **101-C**, **102-C** et **103-C** et la chaudière auxiliaire **105-B**.

b. L'eau de mer :

Il est traité dans les utilitaires n°2 pour éliminer les éventuelles impuretés. Parce qu'il est utilisé pour refroidir, il affecte le fonctionnement normal des appareils électriques. Elle est apportée par des pompes spéciales pour alimenter les différents composants de l'unité.

II.5.2. Vapeur d'eau :

La majeure partie de la vapeur est produite sur place comme suit :

- 21 T/h dans les chaudières de récupération **101-C**, **102-C** et **103-C**.
- 107 T/h dans la chaudière auxiliaire **105-B**.

L'autre partie provient de la centrale thermique en cas d'un besoin. Cette vapeur est utilisée pour convertir le méthane dans les tubes catalytiques du four **101-B** et pour actionner les turbines d'entrainements des compresseurs

II.5.3. Air :

Il est aspiré par le turbo compresseur **101-J** à partir de l'atmosphère. Il est tout d'abord filtré à travers les filtres **101-L** et **102-L**, déshumidifié, puis il est comprimé dans le 1^{er} étage du compresseur **101-J**, ensuite dans le deuxième étage jusqu'à une température d'environ 204°C et une pression de 34,17 bars. Il est chauffé ensuite dans la section de convection du four **101-B** jusqu'à une température de 466°C pour être envoyé vers le réacteur de reformage secondaire afin de fournir l'azote nécessaire à la réaction de synthèse. D'autre part il va fournir l'oxygène nécessaire à la réaction de combustion du méthane non converti volontairement provenant du four de reformage primaire

II.5.4. Gaz naturel :

Le gaz naturel est la source essentielle d'hydrogène destiné à la synthèse de l'ammoniac. Environ 90% de la production d'ammoniac est actuellement obtenu à partir du gaz naturel Pour des raisons économiques (coût des matières premières, coût d'investissement et d'exploitation).

Le gaz naturel est ramené du port à une pression minimale de 19 bars (effectifs) et à une température de 42°C, il passe d'abord par le séparateur **116-F** pour éliminer tout liquide entraîné, en utilisant un déflecteur et un tamis à contre entrainement.

Le gaz sec sortant par le haut est divisé en deux parties :

1. Gaz naturel combustible :

Il sert à produire de l'énergie thermique au niveau des brûleurs du four **101-B** dans les préchauffeurs, **102-B**, **103-B** et dans la chaudière auxiliaire **105-B**.

2. Gaz naturel de conversion :

Il sert à produire l'hydrogène et le (CO) au niveau des tubes catalytiques.

II.6. Description du procédé de fabrication de l'ammoniac ^[7] :

L'ammoniac est produit par l'azote de l'air et Hydrogène des hydrocarbures et de la vapeur d'eau. L'azote est produit en séparant l'air liquide par rectification. Ce dernier est basé sur la différence de

température d'ébullition de chaque gaz. L'air est composé principalement de 78,03 % d'azote et La teneur en oxygène est de 20,93 %.

Le gaz naturel est un mélange gazeux dont les principaux composants sont le méthane, le CH₄ (70 à 100%) avec d'autres hydrocarbures (propane, butane, éthane, etc.), du dioxyde de carbone, Le sulfure d'hydrogène et l'azote, l'hélium... ; Cependant, le gaz Algérien est naturellement sans soufre, les opérations de désulfuration ne sont donc pas nécessaires

Tableau II.2. La composition du gaz naturel algérien :

Composants	Symbole chimique	% de gaz naturel
Méthane	CH ₄	60_90
Ethane	C ₂ H ₆	0_20
Propane	C ₃ H ₈	0_20
Butane	C ₄ H ₁₀	0_20
Dioxyde de carbone	CO ₂	0_8
Oxygène	O ₂	0_0,2
Azote	N ₂	

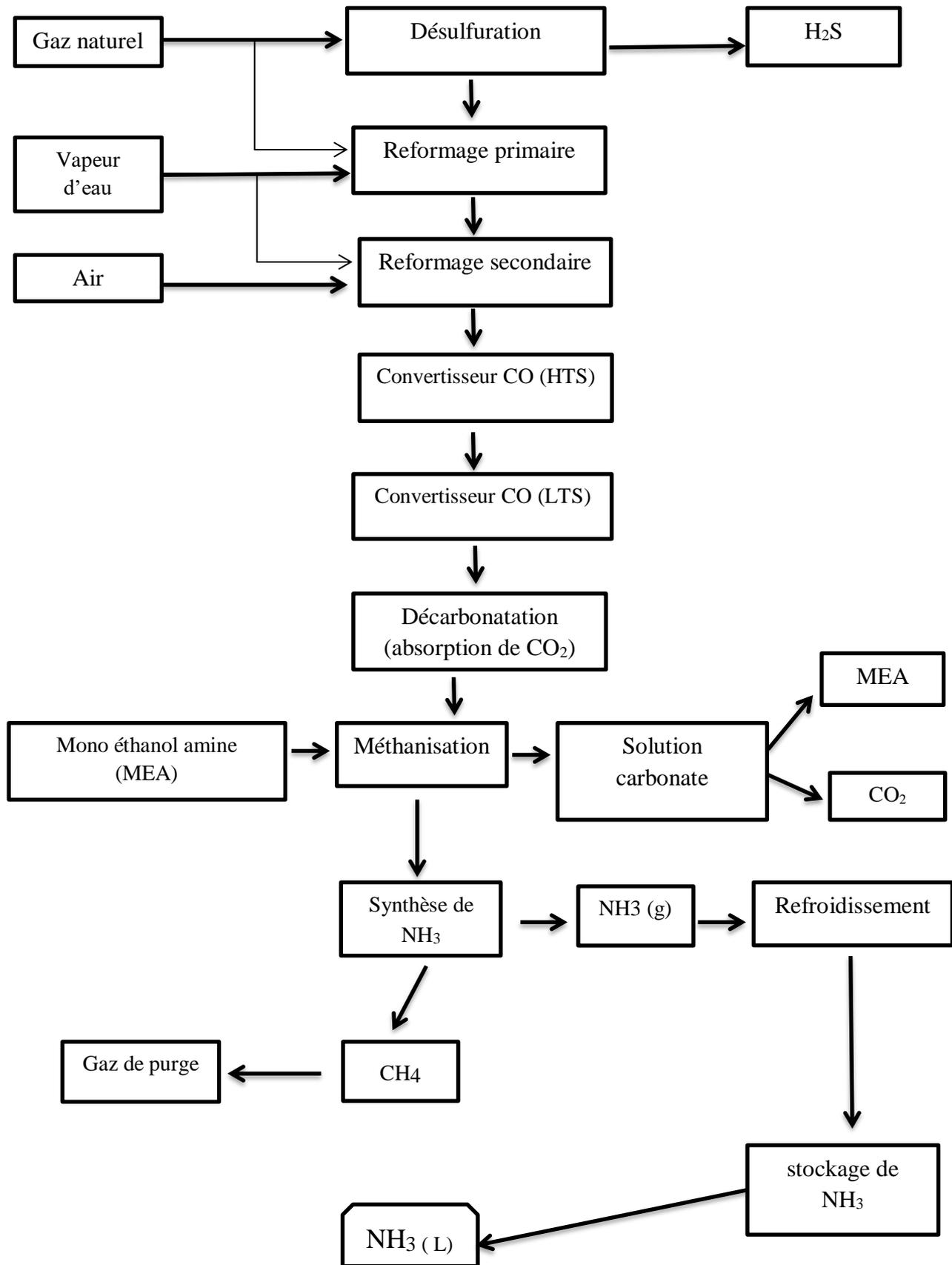


Fig.II.2. Schéma de principe de la production d'ammoniac à partir d'un gaz naturel

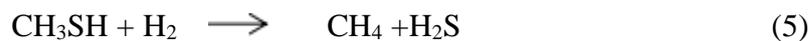
II.7. Préparation des matières brutes d'alimentation :

II.7.1. Compression et désulfuration du gaz naturel [8] :

Le gaz naturel d'alimentation de l'unité d'ammoniac, peut contenir des composés soufrés en tant que contaminant des métaux nickel et cuivre sur lesquels le catalyseur est basé. Pour assurer une durée raisonnable et prolongée de ces catalyseurs, il est nécessaire la teneur en soufre dans le gaz d'alimentation est inférieure à 0,5 ppm

Le gaz naturel arrivant au niveau des batteries à une pression de 19 bars et une température de 42 °C, est comprimé dans le compresseur de gaz naturel **102-J** jusqu'à 41 bars (effectif) après élimination de toute trace de liquide entraîné par le gaz dans le séparateur **116-F**. Le gaz est ensuite préchauffé jusqu'à 399 °C dans le four **103-B**, puis envoyé au réacteur de désulfuration **102-D** pour éliminer toute trace de soufre. Le réacteur est constitué de 2 lits catalytiques fixes où s'effectuent les réactions de désulfuration suivantes :

- **Le premier lit** : transforme les composés de soufre en H₂S et sont adsorbés dans le second lit par l'oxyde de zinc pour avoir le ZnS selon les réactions suivantes :



- **Deuxième lit** : Ce lit est formé d'un catalyseur à base d'oxyde de zinc (ZnO) qui joue le rôle de l'adsorbant du composé sulfureux ; d'un volume de 9,9 m³ :



Dans cette section, la teneur du soufre est réduite de 1 ppm à 0,25 ppm ; À la sortie de la désulfuration le gaz contient moins de 0,50 ppm de soufre, et il est disponible pour l'alimentation du reforming.

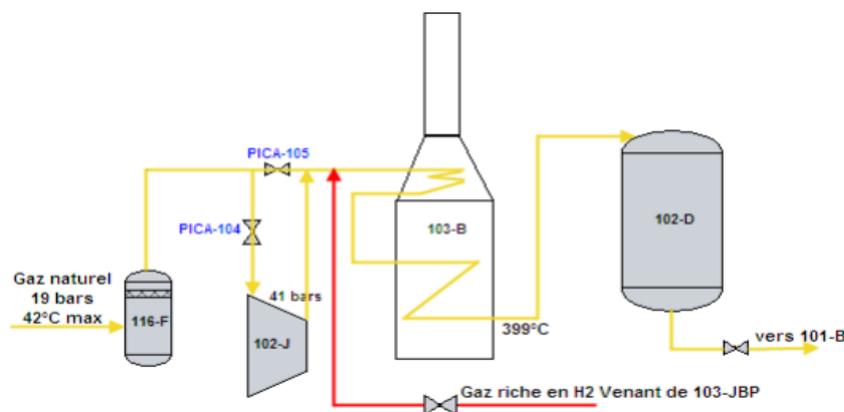


Fig.II.3. Compression et hydrodésulfuration.

II.7.2. Reformage :

Le gaz naturel contenant plus de 80% de méthane est reformé en deux étapes dans deux équipements différents en l'occurrence :

1. Le reformage primaire (101-B)
2. Le reformage secondaire (103-D)

II.7.2.1. Reformage primaire (101-B) ^[9]:

Le gaz désulfuré est mélangé avec la vapeur moyenne pression (40 bar) dans un rapport [Vapeur / Gaz Naturel= 3/1], Puis préchauffé dans le faisceau chaud de la zone de convection du four **101B** , par les gaz de carneau jusqu'à 524°C avant d'être distribué dans les 378 tubes catalytiques du four du reformage primaire , disposés verticalement et distribués dans 9 files de 42 tubes chacune, de 10-12 m de longueur et de diamètre intérieur compris entre 90 et 140 mm , ces tubes sont remplis de catalyseur à base de Nickel et dans lesquels s'effectuent les réactions suivantes:



Réaction globale :



A la sortie des tubes, le gaz partiellement reformé (9.58% en CH₄) est collecté dans des collecteurs de sortie puis remonte à travers les colonnes montantes à la ligne de transfert avec une température 847°C ; Le gaz est ensuite envoyé dans le réacteur du reforming secondaire.

II.7.2.2. Reformage secondaire 103 D ^[10]:

Dans les processus de reformage conventionnel, le degré du reformage primaire est ajusté afin que l'air à fournir au reformage secondaire satisfait le bilan de chaleur et les exigences stœchiométriques du gaz de synthèse. L'air du processus est comprimé à la pression du reformage et chauffé dans la section de convection du reformage primaire à environ 600°C. Le mélange d'air venant du reformage primaire entre dans la chambre de combustion dans le reformage secondaire où il se combine avec l'air pour descendre par un lit catalytique en Nickel. La réaction dans la section reformage secondaire est :



Dans la section du reformage secondaire la chaleur libérée par la combustion élève la température jusqu'à environ 1000°C à la sortie du récipient et fournit ainsi l'énergie nécessaire pour compléter la deuxième partie du reformage secondaire, le mélange de gaz quitte le lit catalytique et passe par la chaudière de récupération (production de la vapeur d'eau), le gaz est refroidi à environ 350 à 400 °C. Le gaz qui sort du reformage secondaire avec un taux très faible de méthane non converti est envoyé vers la section de conversion du monoxyde de carbone.

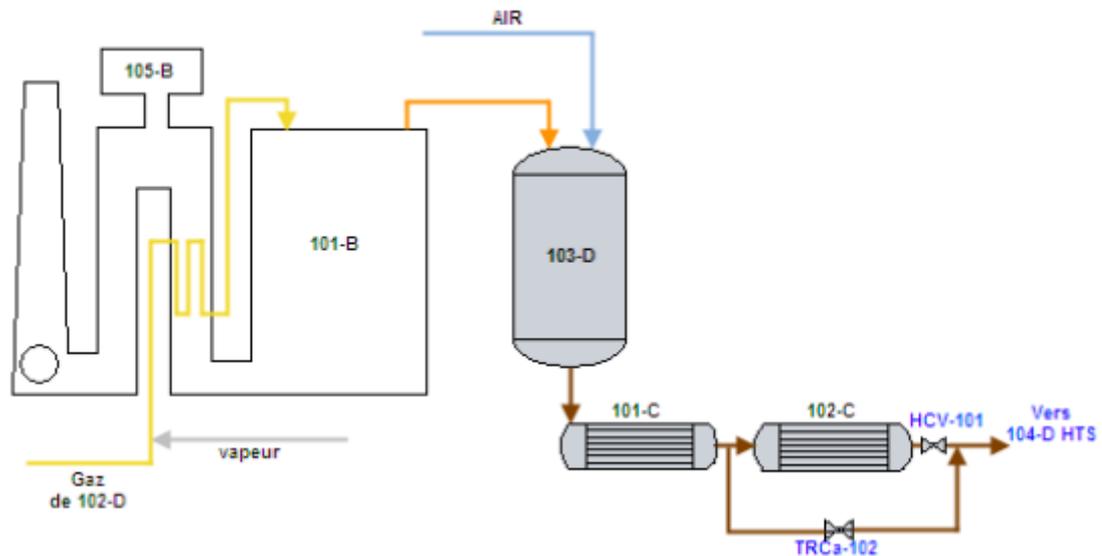


Fig.II.4. Reformage primaire et secondaire

II7.3. Procédé de conversion de CO en CO₂ (réaction de Shift) (104-D) ^[11]:

Dans cette section de procédé, le but est d'éliminer le monoxyde de carbone (CO) en le convertissant en dioxyde de carbone (CO₂) qui a l'avantage d'être facilement extrait des flux de gaz de synthèse à l'aide de mono-éthanol-amine (MEA), cette réaction s'effectue dans le réacteur **104-D** où la teneur de CO est réduite de **12,96%** à **0,5 %**, Pour des raisons économiques, le convertisseur est constitué de deux parties l'une travaillant à haute température (400 °C) et l'autre à basse température (200° C).

Dans la deuxième partie, on utilise un catalyseur au rhodium ou ruthénium plus cher mais plus performant, tandis que dans la première, le catalyseur est meilleur marché (Fe₃O₄) mais suffisamment efficace à haute température, ces deux phases qui sont : Conversion de CO en CO₂ à haute température et basse température



Fig.II.6. Convertisseur de shift (104-D)

II.7.3.2. Conversion à basse température (LTS) ^[13] :

Dans la section de LTS le catalyseur utilisé est constitué d'oxydes de cuivre (CuO) et de zinc (ZnO) supporté sur alumine, ce type de catalyseur est actif entre 180 °C et 280 °C.

Les gaz du HTS traversent la chaudière **103-C** où une partie de sa chaleur passe ensuite à travers l'échangeur **104-C** où elle fournit de la chaleur au produit d'alimentation méthaniseur à la sortie du **104-C**, le gaz atteint le convertisseur LTS à une température de 215°C et en utilisant 2 lits :

- a. **1^{er} lit catalytique** : On utilise 16,6 m³ d'adsorbant (ZnO) enlever à nouveau le soufre qui est encore présent, selon la réaction suivante :



b. 2^{ème} lit catalytique : Le catalyseur utilisé est à base d'oxyde de cuivre (CuO) pour transformer la quantité de CO restante dans le gaz, selon la réaction suivante :

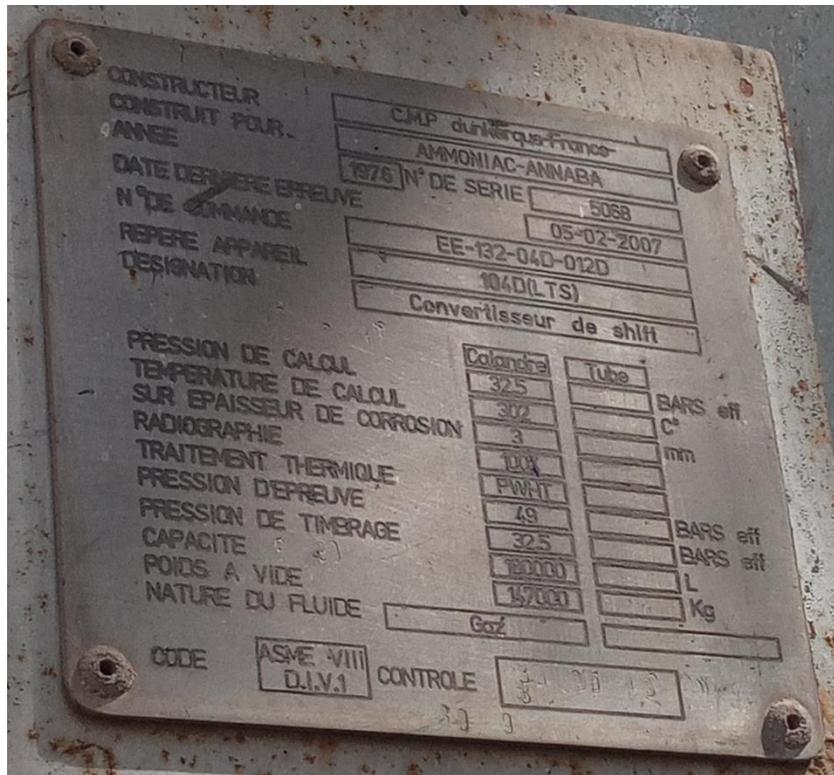


Figure II.7. Fiche technique de convertisseur section LTS

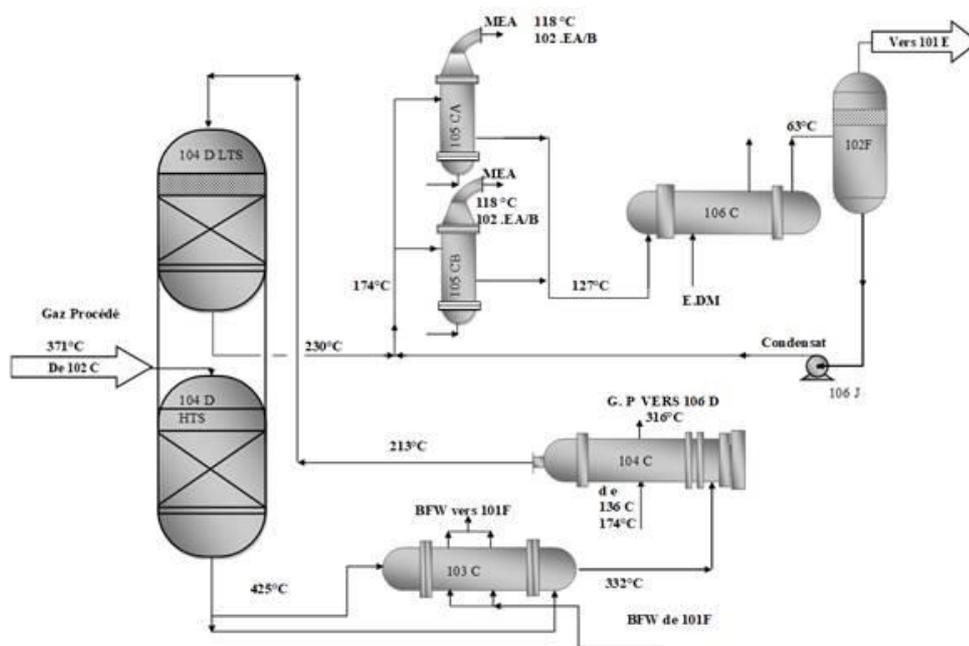


Figure II.8. Schéma représentatif de la conversion

II.8. Purification du gaz :

II.8.1. Décarbonatation (extraction du gaz carbonique) (101-E) ^[14] :

Le gaz de cette partie de l'usine est introduit dans le séparateur **102-F** à 27 bar et 63°C, contient 18% de CO₂, est traité pour extraire le CO₂ à une faible concentration de CO/CO₂ (0,01% ou 100 PPM) et produit de l'hydrogène de purification /gaz de synthèse d'azote.

Ainsi, le but de la décarburation est de réduire la teneur en CO₂ dans l'absorbeur "**101E**" de 18,5% à 0,01% en utilisant 20% poids de MEA (mono éthanol amine, 2NH₂CH₂CH₂OH). Le gaz enrichi en CO₂ entre par le bas de la colonne garnie de 20 plateaux perforés, où il est absorbé par le MEA, circule à contre-courant et procède selon les réactions suivantes :



Ainsi, le gaz sans CO₂ sort en tête de la colonne **101-E** et entre méthanateur 106D, après passage dans le séparateur **118-F**. Le MEA enrichi en CO₂ du bas de l'absorbeur est régénéré en deux processus Décapant avec 17 plateaux (**102 EA**) et (**102 EB**), Chacun avec **110 CA** et **110 CB** condenseurs aériens, deux Rebouilleurs pour strippers **102 EA** (105 CA, 111 CA) et pour strippers **102 EB** (105 CB et 111 CB).

Le système de purification MEA « enrichi en CO₂ » comprend également un vaporiseur MEA **113-C** fonctionnant à température d'ébullition, permettant d'extraire les impuretés contenues dans le MEA (hydrocarbures lourds, chlore, etc.).

Le CO₂ quittant le haut du stripeur est passé à travers un condenseur à 110°C pour condenser la solution de MEA entraînée, Ce dernier est recyclé depuis le réservoir de retour 103F et le CO₂ est évacué dans l'atmosphère.

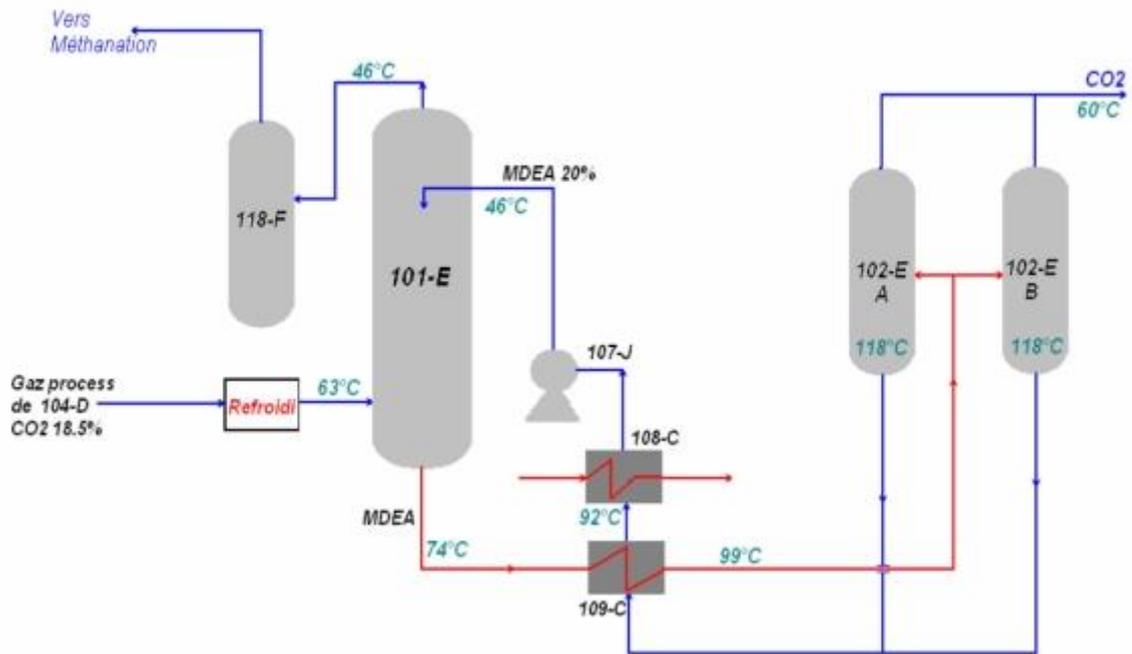


Fig.II.9. Décarbonation (extraction du gaz carbonique) (101-E)

II.8.2. Méthanisation ^[15] :

La méthanisation est le procédé d'élimination des composés oxygénés, c'est à dire CO, CO₂, O₂ et H₂O qui peuvent être des poisons pour les catalyseurs de synthèse de l'ammoniac. Le gaz de synthèse du procédé entre par le haut du méthanateur et traverse un lit catalytique (oxyde de nickel NiO déposé sur alumine) ou tout oxyde carbonique se transforme en méthane et en eau, elle repose sur la réaction suivante :



La température du gaz à la sortie du méthane est de 359°C, car la réaction est exothermique et ses concentrations en CO et CO₂ sont inférieures à 10 ppm. A la sortie de méthanateur, le gaz subit un refroidissement progressif dans des échangeurs **114-C**, **115-C** et **142-C**, jusqu'à 38°C, il est ensuite envoyé vers le ballon séparateur **104-F**, pour séparer l'eau formée dans le gaz de synthèse. La pression de travail à **104-F** est comprise de 24 à 26 bar. Le gaz pur est amené à la zone de synthèse d'ammoniac.

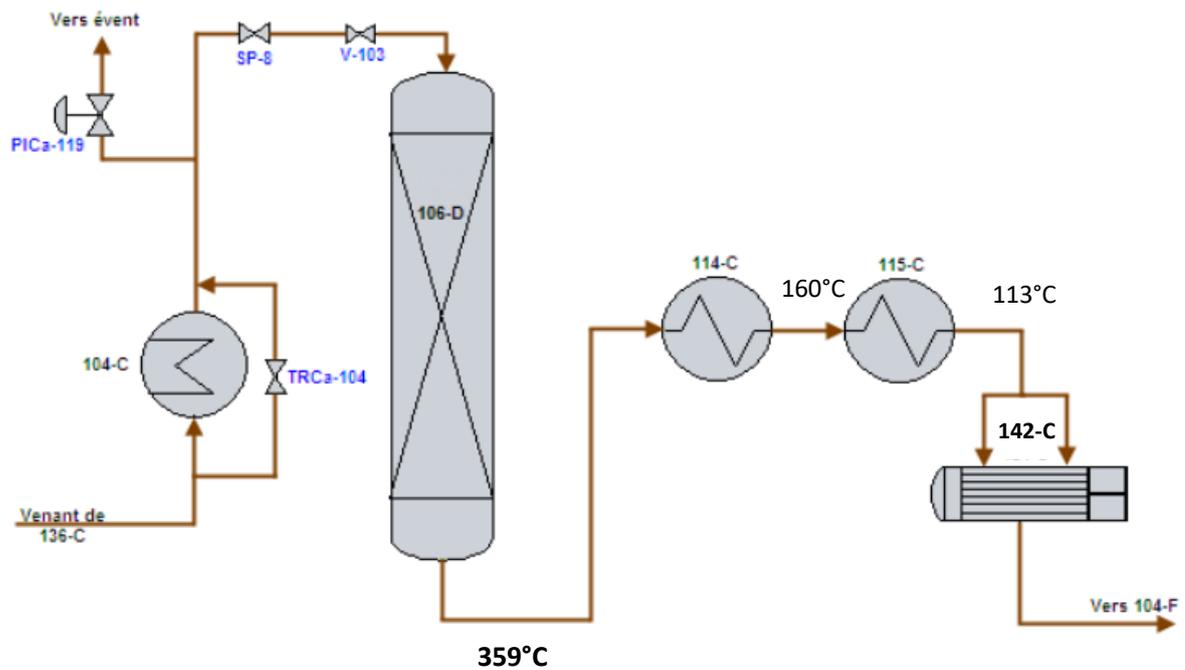


Fig.II.10. La section de méthanisation

II.9. Synthèse de l'ammoniac :

La boucle de synthèse d'ammoniac comporte les installations suivantes :

1. Compression de gaz
2. Synthèse et réfrigération d'ammoniac
3. Stockage d'ammoniac

II.9.1. Compression de gaz de synthèse ^[15] :

Dans cette partie d'unité le gaz de synthèse déjà purifié à travers la Méthanisation et venant du séparateur **104-F**, est introduit dans l'étage basse pression du compresseur gaz de synthèse **103-J** à 24,6 bars et 38°C Jusqu'à 63 bars et 187°C.

La chaleur générée par la compression à travers gaz comprimé dans l'échangeur **136-C** et compresseur **116-C**. gaz à travers Continue dans le refroidisseur intermédiaire du compresseur **129-C**.

Le gaz refroidi à 8°C traverse d'abord le séparateur **105-F** puis deuxième étage du compresseur avec gaz recyclé de la réaction de synthèse ammoniac aqueux à une pression de 134 bar et une température de 43°C, le mélange gazeux sortant du second étage à 150 bar et 74°C est refroidir à l'eau à 35°C dans un échangeur à 124°C, puis il est divisé en deux courants :

- Le premier courant est refroidi dans l'échangeur **120-C** à température de -9 °C par le gaz qui sort du ballon de séparation **106-F** à 23 °C.
- Le deuxième courant est refroidi jusqu'à 19 °C dans l'échangeur **117-C** par échange avec l'ammoniac à 13 °C puis jusqu'à -2 °C dans l'échangeur **118-C**, par échange avec l'ammoniac à -7 °C.

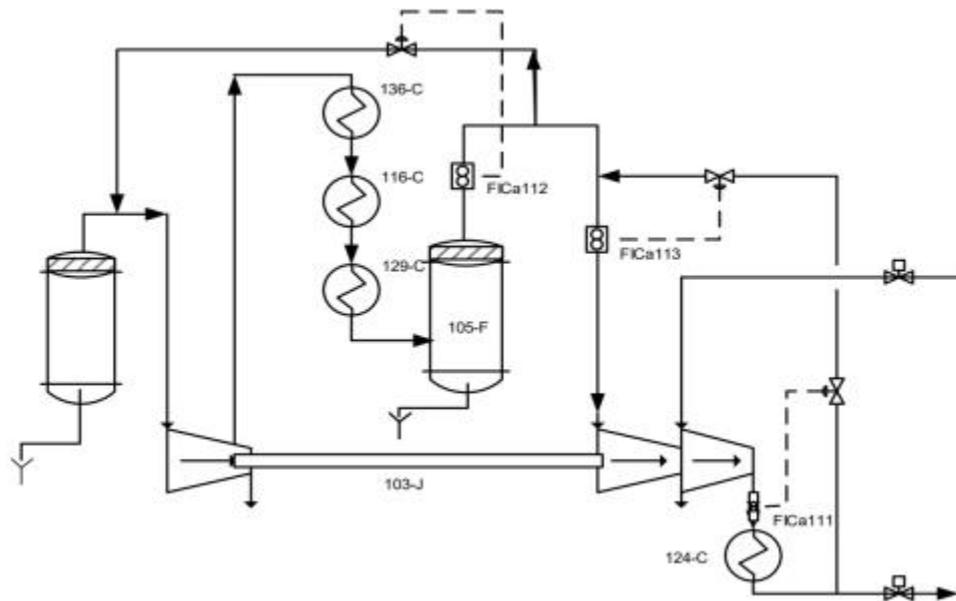


Fig.II.11. Compression de gaz de synthèse

II.9.2. Synthèse et réfrigération d'ammoniac ^[16] :

L'opération de réfrigération à l'ammoniac est d'une part de refroidir l'ammoniac produit avant l'envoyer dans des réservoirs de stockage d'une part et refroidir l'ammoniac liquide utilisé comme fluide d'autre part fluides frigorigènes dans les opérations de compression et de synthèse où divers équipements utilisent l'ammoniac comme fluide frigorigène.

Le gaz de synthèse entre dans le convertisseur d'ammoniac **105-D** sous pression environ 140 bars sur quatre lits catalytiques à base de Fe₃O₄, H₂ et N₂ dans les cycles se combinent pour produire 12 % d'ammoniac en fonction de la réaction :



A la sortie, la température des gaz est de 290°C et une pression de 136 bars, il a ensuite été refroidi de 166°C à 43°C à l'échangeur **121-C**, le gaz est absorbé par le séparateur de purge 108-F en sortie de **121-C**, refroidir à environ 18°C, puis refroidir à -17 à -24°C dans **125-C**. condensation d'ammoniac à **108-F** aller à **107-F** puis à **112-F**.

L'ammoniac produite est livrée aux installations annexes, à -33°C par les pompes d'ammoniac. De plus, des mesures sont prises pour fournir jusqu'à 750 T/j d'ammoniac à température ambiante (10°C), à d'autres unités consommatrices, et pour diriger le restant de la, production sur des réservoirs de stockage, à -33°C.

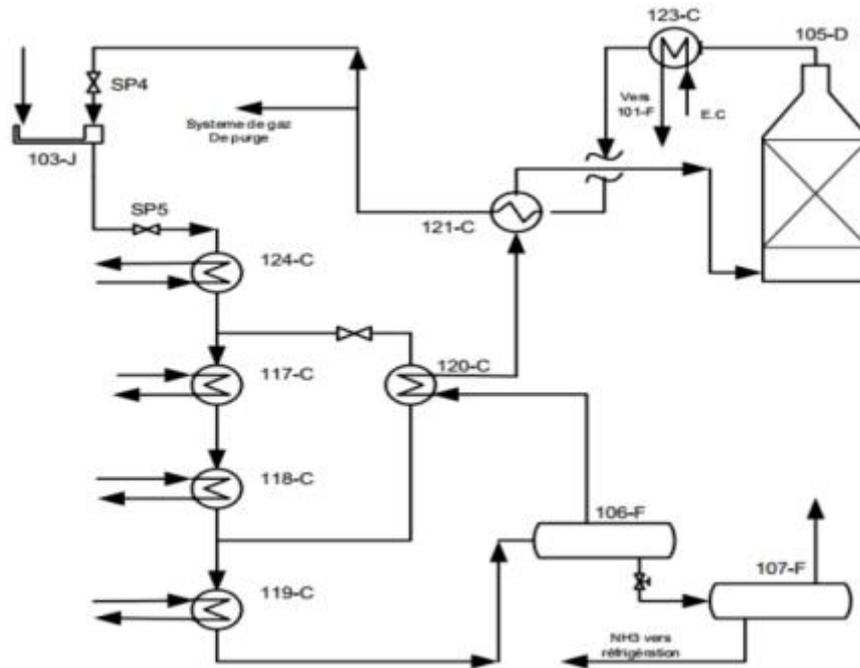


Fig.II.12. Section de synthèse et réfrigération d'ammoniac.

II.9.3. Stockage de l'ammoniac^[17] :

Le NH₃ arrivant de la section de réfrigération avec une température de -33°C et une pression de 0 bars (effectif) pénètre dans le réservoir sous forme de pluie par la partie supérieure du réservoir pour liquéfier une partie des vapeurs dégagées ; La partie non liquéfiée est comprimée à 3,15 bars (effectifs) dans le premier étage des compresseurs **K101A**, **K101B** et **K101C**, puis refroidie à -2°C dans un ballon d'aspiration **101V** par contact avec du NH₃ liquide.

Le gaz sortant de **101V** est comprimé dans le second étage des compresseurs **101-A**, **101-B** et **101-C** puis condensé par l'eau de mer dans les condenseurs **103-A** et **103-B**. Ils sont ensuite envoyés dans une cuve de réception **102-V** NH₃ à 13,8 bar (effectif) et 38°C, puis dans une cuve **101-V** où ils sont détendus à 3 bar et -2°C.

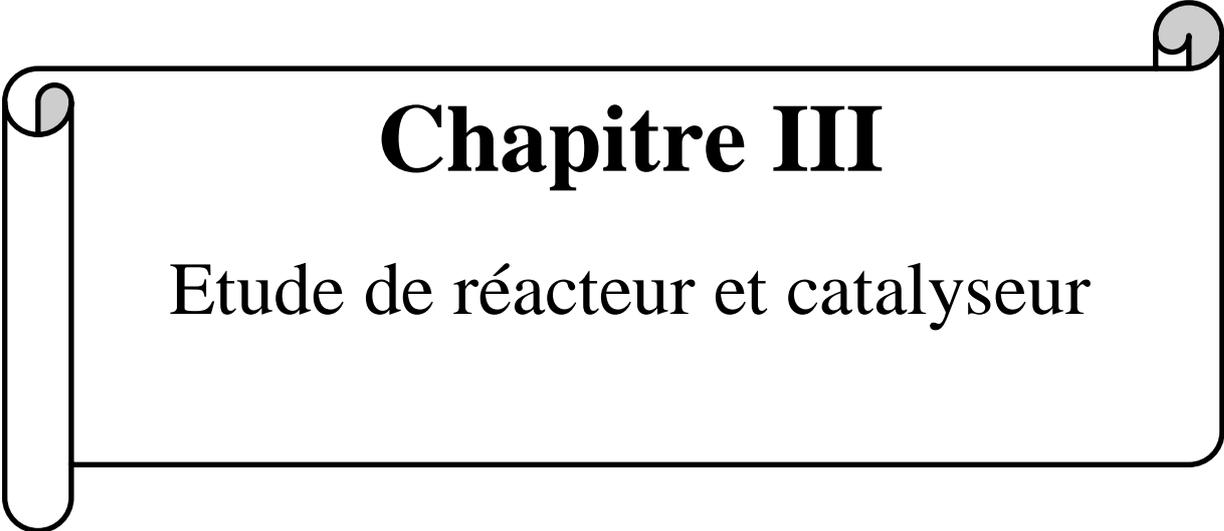
Le liquide du réservoir **101-V** servira de fluide caloporteur pour le gaz des compresseurs du premier étage **101-A**, **101B** et **101-C** ; après s'être relaxé le NH₃ liquide est renvoyé dans le réservoir **T-101**. Le bac **T-101** a été construit par la société japonaise TKK et présente les caractéristiques indiquées dans le Tableau suivant :

Tableau II.3. Caractéristiques du bac de stockage de NH₃ liquide :

Paramètre	Valeur
Capacité de stockage	20 000 tonnes
Diamètre	52,220 m
Hauteur	17,220 m
Hauteur de remplissage	17,220 m

La pression dans le réservoir ne doit pas dépasser 68 mbar.

**Fig.II.13.** Le bac de stockage d'ammoniac du FERTIAL -Annaba.



Chapitre III

Etude de réacteur et catalyseur

III.1. Introduction ^[18]:

Les réacteurs chimiques sont des dispositifs utilisés pour effectuer des réactions chimiques de manière contrôlée. Leur fonction principale est de fournir un environnement réactionnel optimal où les réactifs peuvent interagir et se transformer en produits désirés. Les réacteurs chimiques permettent de contrôler les paramètres tels que la température, la pression, le débit et la concentration, afin d'optimiser les rendements et les sélectivités des réactions. Ils sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels, tels que la production de produits chimiques, pharmaceutique, l'industrie alimentaire et l'industrie pétrolière.

Notre étude débutera par une définition des réacteurs, leurs types en centrant l'étude sur les réacteurs hétérogènes, suivie d'une analyse de leurs avantages et de leurs inconvénients, mettant en évidence leur pertinence et leur utilisation répandue dans l'industrie. Ensuite, nous examinerons en détail le concept de catalyse hétérogène, qui joue un rôle central dans le fonctionnement des réacteurs hétérogènes

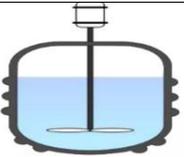
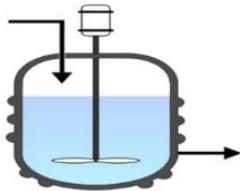
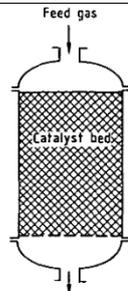
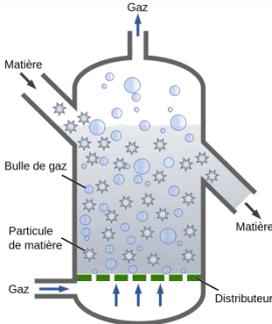
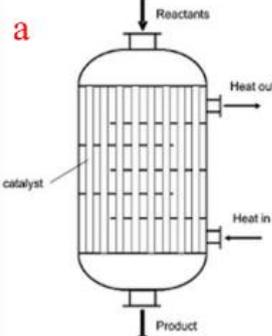
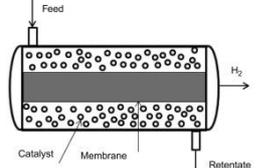
De plus, nous nous pencherons sur le choix des catalyseurs KATALCO utilisés à FERTIAL, en étudiant leurs propriétés physiques, le processus de tamisage pour leur préparation, ainsi que le stockage et la manipulation des fûts de catalyseurs. Nous aborderons également les procédures de chargement et de réduction des réacteurs de conversion, ainsi que le déchargement des catalyseurs à haute température.

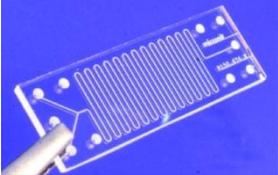
Enfin, nous explorerons les problèmes courants liés au cycle de vie du catalyseur, notamment la déshydratation, l'effet de la température sur l'activité catalytique, la réaction de méthanisation, le dépôt de solides sur le lit catalytique et la présence de soufre. Nous conclurons par l'étude des effets des conditions d'exploitation, tels que la température d'entrée, le débit des réactifs et le volume du réacteur, sur la conversion des réactions.

Ce chapitre vise à fournir une vue d'ensemble approfondie des réacteurs hétérogènes, en mettant en évidence leurs caractéristiques, leurs procédures de manipulation des catalyseurs et les facteurs opérationnels qui influencent leur performance.

III.1.1.Types des réacteurs :

Tableau III.1. Types des réacteurs, domaine d'application et la représentation schématique des réacteurs

types de réacteurs	Domaine d'application	Représentation schématique
Réacteurs en Batch (ou réacteurs discontinus) ^[19]	Industrie pharmaceutique, production de produits chimiques spécialisés, production à petite échelle et recherche en laboratoire.	
Réacteurs à agitation en continu (ou réacteurs CSTR) ^[20]	Industrie pétrochimique, traitement des eaux usées, production alimentaire et de boissons, et processus de fermentation.	
Réacteurs à lit fixe ^[21]	Craquage catalytique en raffinerie de pétrole, production de polymères, synthèse de produits chimiques fins et réactions d'hydrogénation.	
Réacteurs à lit fluidisé ^[22]	Craquage catalytique fluidisé (FCC) en raffinerie de pétrole, procédés de gazéification, systèmes de combustion et production de nanoparticules.	
Réacteurs à écoulement piston (ou réacteurs tubulaires) ^[23]	Production continue de produits chimiques, processus industriels à grande échelle et réactions nécessitant un contrôle précis du temps de séjour.	
Réacteurs à membrane ^[24]	Production d'hydrogène, séparations sélectives, purification de l'eau et systèmes de libération contrôlée.	

Microréacteurs ^[25]	systèmes de laboratoire sur puce, synthèse en flux continu, expérimentation à haut débit et intensification des procédés.	
--------------------------------	---	---

III.2. Les réacteurs hétérogènes :

Les réacteurs hétérogènes jouent un rôle essentiel dans de nombreux processus industriels clés, tels que la polymérisation, la cristallisation et la synthèse d'ammoniac. Parmi les différentes configurations de réacteurs, les réacteurs hétérogènes à lit fixe et mobile se distinguent par leur capacité à gérer des réactions hautement exothermiques avec une efficacité élevée et une vitesse de réaction remarquable par unité de volume.

Le réacteur HTS fonctionne à des températures élevées allant de 350 à 420 °C, avec une pression de 30 à 32 bar. Il utilise un catalyseur à base du fer et de chrome co-précipité ^[26], pour faciliter la réaction entre le monoxyde de carbone (CO) et l'eau (H₂O), générant ainsi du gaz d'hydrogène (H₂) et du dioxyde de carbone (CO₂) selon l'équation réactionnelle suivante^[27] :



Ce type de réacteur est appelé "réacteur à lit fixe" en raison de la présence d'un lit de catalyseur solide en position stationnaire, tandis que les réactifs et les produits circulent sous forme de gaz.^[28]

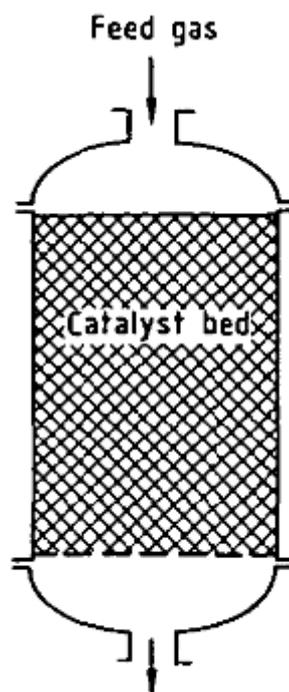


Figure.III.1. Représentation schématique d'un réacteur à lit fixe. [29]

III.2.1. Avantages et inconvénients des réacteurs hétérogènes

III.2.1.1. Avantages ^[30] :

- leur capacité à gérer des réactions extrêmement exothermiques avec une vitesse de réaction élevée par unité de volume
- facilité à maintenir les conditions de fonctionnement aux valeurs optimales (les modifications de l'activité du catalyseur sont corrigées par réglage manuel)
- La synthèse de produits chimiques divers
- les réacteurs à lit fixe sont utilisés pour traiter les substances nocives et toxiques.

III.2.1.2. Inconvénients ^[31] :

- Dans de nombreux cas, la conversion réalisable dans le réacteur est limitée pour des raisons thermodynamiques (équilibre) et cinétiques (sélectivité).
- Le réacteur HTS peut être endommagé par des pannes de chaudière (**101-C** et **102-C**) et l'accumulation de solides sur le dessus du lit. Si cela se produit, il est préférable d'utiliser un aspirateur (vucuuming) pour éliminer les solides.
- Les réacteurs à lit fixe peuvent subir une désactivation du catalyseur en raison de l'accumulation de sous-produits et d'impuretés qui peuvent réduire l'activité du catalyseur au fil du temps

III.3. Les catalyseurs :

Les catalyseurs sont des substances qui accélèrent les réactions chimiques en fournissant une voie alternative à faible énergie pour la conversion des réactifs en produits. Ils facilitent les réactions chimiques en abaissant l'énergie d'activation nécessaire pour démarrer la réaction (l'énergie minimale nécessaire pour initier une réaction dépend des caractéristiques des réactifs, la nature de la réaction et les conditions expérimentales). Les catalyseurs ne sont pas consommés pendant la réaction et peuvent être utilisés de manière répétée, Ils agissent en interagissant avec les réactifs, en modifiant leur mécanisme réactionnel ou en fournissant une surface réactive où les réactifs peuvent se fixer et réagir. Les catalyseurs peuvent augmenter la vitesse de réaction, améliorer le rendement des produits et influencer la sélectivité des réactions, favorisant la formation de certains produits spécifiques. Ils jouent un rôle crucial dans de nombreuses applications industrielles et sont

largement utilisés dans divers domaines, tels que la chimie, la pétrochimie, l'industrie pharmaceutique et l'énergie.

III.3.1. Types des catalyseurs^[32] :

Il existe différents types de catalyseurs :

- a) **Catalyseurs homogènes** : Ces catalyseurs sont dans la même phase que les réactifs, généralement sous forme liquide ou gazeuse. Ils se dissolvent ou se mélangent facilement avec les réactifs et participent directement à la réaction chimique. Les catalyseurs homogènes sont souvent des ions métalliques ou des composés organométalliques.
- b) **Catalyseurs hétérogènes** : Ces catalyseurs sont dans une phase différente des réactifs, généralement solides tandis que les réactifs sont liquides ou gazeux. Les catalyseurs hétérogènes agissent en fournissant une surface réactive où les réactifs peuvent se fixer et réagir. Ils sont couramment utilisés dans les réactions industrielles.
- c) **Catalyseurs enzymatiques** : Ces catalyseurs sont des enzymes, des protéines hautement spécifiques présentes dans les organismes vivants. Les enzymes catalysent une large gamme de réactions biochimiques, permettant des processus essentiels tels que la digestion, la respiration et la synthèse des protéines.

III.3.1.1. La catalyse hétérogène :

Les catalyseurs hétérogènes sont des catalyseurs chimiques qui ont une phase physique différente des réactifs et produits impliqués dans la réaction chimique catalysée^[33].

Le catalyseur hétérogène participe à la réaction chimique en fournissant une surface permettant aux molécules de réactifs d'interagir et de réagir les unes avec les autres, tandis que le catalyseur lui-même reste inchangé à la fin de la réaction. Dans la réaction HTS, un catalyseur hétérogène est utilisé pour convertir le monoxyde de carbone (CO) et la vapeur en hydrogène gazeux (H₂) et en dioxyde de carbone (CO₂). L'oxyde de fer (Fe₃O₄) est l'un des catalyseurs hétérogènes les plus couramment utilisés dans la réaction HTS. Les catalyseurs à base d'oxyde de fer sont particulièrement utiles car ils peuvent fonctionner dans les conditions de température et de pression élevées requises pour la réaction HTS. L'utilisation de catalyseurs Fe₃O₄ peut entraîner plusieurs défis, notamment la désactivation du catalyseur, l'encrassement et l'empoisonnement, qui peuvent avoir un impact négatif sur les performances de la réaction HTS

Dans le processus de synthèse de catalyseurs HTS industriels, l'ajout d'un stabilisant structurel tel que le Cr₂O₃ est fréquemment pratiqué afin de prévenir le phénomène de frittage^[34]. Les

catalyseurs Fe_3O_4 non promus peuvent subir une agglomération sous des conditions de changement, ce qui entraîne une réduction de leur activité due à la diminution de leur surface.

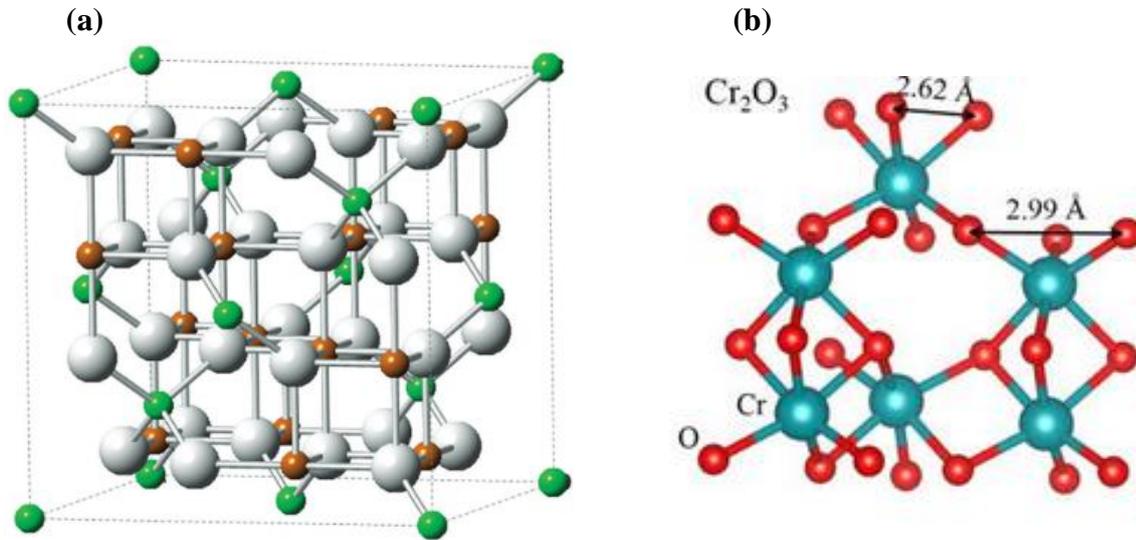


Figure.III.2. (a). Structure cristalline de Fe_3O_4 , les atomes verts sont Fe^{2+} , les atomes bruns sont Fe^{3+} , les atomes gris sont l'oxygène. [35]. **(b).** Structure cristalline de Cr_2O_3 , les atomes bleus sont Cr^{2+} , les atomes rouges sont O^- . [36]

III.4. Choix de catalyseurs KATALCO :

Les catalyseurs KATALCO sont des catalyseurs de conversion hautes performances conçus pour une utilisation à des températures élevées. Ces catalyseurs sont à base d'oxyde de fer, d'oxyde de chrome et d'oxyde de cuivre, et ils offrent une activité améliorée et d'excellentes performances à de faibles rapports vapeur/gaz [37].



Figure III.3. Catalyseur de Fer

III.4.1. Composition et propriétés physiques (typique) :KATALCO 71-5M : Fe_3O_4 KATALCO 71-5 : Cr_2O_3 KATALCO 71-5G : Cu_2O **Tableau III.2.** Composition et propriétés physique du catalyseur

Catalyseur ^[38]	KATALCO 71-5M	KATALCO 71-5	KATALCO 71-5G
Forme	Tablettes cylindriques	Tablettes cylindriques	Tablettes cylindriques bombées
Longueur (mm)	3.6	4.9	7.0
Diamètre	5.4	8.5	14.2
Densité chargée (kg/m ³)	1250	1230	1220
Apparente type (lb/ft ³)	78	77	76
Température de fonctionnement maximale °F	890		
Eléments toxiques (poisons) ^[39]	Sels inorganiques, Bor (B), huiles, composés phosphoriques, L'eau liquide est temporairement poison, composé de soufre plus de 50 ppm		
Promoteurs ^[39]	Pb, Cu, Ba, Ag et Hg		
Durée de vie	3 ans et plus en fonction des soins dans le démarrage et l'exploitation		

III.4.2. Tamisage du catalyseur ^[40] :

Tous les catalyseurs de conversion sont tamisés avant d'être mis dans des fûts pour expédition, il n'est donc pas nécessaire de les re-cribler sur site. Cependant, dans certains cas, une certaine usure peut se produire pendant le transport si les fûts sont manipulés brutalement ; Dans ce cas, un tamisage avant chargement peut donc être recommandé, notamment si le catalyseur semble contenir des fines à la livraison. Une bonne méthode de tamisage consiste à passer le catalyseur sur un simple tamis métallique ; Cette méthode est préférable aux cribles vibrants qui peuvent causer des dommages et des déchets inutiles ; Le tamis doit être équipé de manière à recueillir les fines et en même temps éviter de créer une atmosphère poussiéreuse, la taille des mailles du tamis doit être d'environ la moitié de la taille des plus petites particules de catalyseur.

III.4.3. Stockage et manipulation des fûts ^[41] :

Les catalyseurs de conversion sont fournis dans des fûts en acier doublés de sacs en polyéthylène ; Cet emballage est idéal pour le transport par route, mer ou air ainsi que pour le stockage sur site.

Des informations spécifiques seront indiquées dans les documents accompagnant les marchandises lors de la livraison. Les fûts ne doivent pas être entreposés sur le côté, empilés à plus de quatre ou laissés à découvert. Les piles plus hautes ont tendance à être instables et les fûts inférieurs peuvent être écrasés. Les fûts métalliques peuvent généralement supporter un stockage extérieur pendant quelques mois, mais doivent être protégés de la pluie et de l'eau stagnante. Si un stockage à long terme est prévu, les fûts doivent être abrités et éloignés des murs et sols humides. Les couvercles doivent être laissés sur les fûts juste avant le chargement du catalyseur. Si les couvercles sont retirés pour une raison quelconque, ils doivent être remplacés dès que possible pour éviter la contamination du catalyseur. S'il s'avère impossible de remettre le couvercle, le catalyseur doit être immédiatement transféré dans un autre fût. En cas de doute sur l'état du catalyseur, il est préférable de ne pas le charger dans le réacteur.



Figure.III.4. Des fûts en acier doublés de sacs en polyéthylène. [42].

III.4.4. Chargement des réacteurs de conversion ^[43] :

Les catalyseurs peuvent être chargés dans les réacteurs en les déposant d'une hauteur ou à partir de fûts ou d'autres conteneurs qui sont amenés à proximité du réacteur. Les deux règles importantes sont de s'assurer que la chute libre du catalyseur est limitée à environ 600mm et de s'assurer que le catalyseur est uniformément réparti sur la surface du réacteur.

III.4.5. Réduction et mise en service du catalyseur ^[44] :

Le démarrage de lit catalytique dans un procédé de reformage à la vapeur, consiste à introduire le gaz de process. Cela activera le catalyseur, le désulfurera et démarrera le processus. Une fois que le lit fonctionne correctement, on peut commencer sa mise en service en suivant une série d'étapes :

- L'air dans le réacteur est purgé avec un gaz inerte et le catalyseur est chauffé au-dessus de la température de condensation à une vitesse d'environ 50°C par heure.
- Le catalyseur ne doit pas être trop séché de manière excessive avant d'être réduit, car cela pourrait entraîner des problèmes pendant le démarrage. Lorsque le gaz de process humide est admis sur un catalyseur oxydé sec, des changements structurels exothermiques peuvent se développer et conduire à des températures supérieures à 450°C. le catalyseur peut être réhydraté par addition contrôlée de vapeur
- La vitesse spatiale du débit de gaz de process doit être entre 200 et 1000 h⁻¹, Permettant l'eau qui se condenserait sur le catalyseur d'être évacuer par les drains. La réduction du catalyseur d'oxyde de fer démarre vers 150 °C si le gaz process est présent dans le réacteur
- Augmentation de la température d'entrée du catalyseur à une vitesse de (50°C/h) jusqu'à l'atteigne de 300°C
- La réaction de conversion commencera à se produire autour de 300-320°C et la température dans le lit de catalyseur augmentera de 7,5°C/% de CO converti (sur une base de gaz sec). Il est important de contrôler le niveau de CO à l'entrée et la température d'entrée afin que la température de sortie du lit n'atteigne pas 500°C pendant la réduction.
- Le catalyseur Fe₃O₄/Cr₂O₃ réduira tout soufre résiduel dans le gaz de procédé, mais cela prendra jusqu'à quatre heures et le lit doit être maintenu à des températures de 370°C à 400°C pour que le procédé se termine.
- La température d'entrée et le débit de gaz seront réglés sur leurs valeurs nominales.

III.4.6. Déchargement des catalyseurs de conversion à haute température ^[45] :

Le catalyseur est déchargé d'un réacteur de conversion au moyen d'un grand dispositif mobile d'aspiration sous vide. Il est déchargé soit au moyen d'un écoulement gravitationnel à travers le fond du réacteur, soit au moyen d'une procédure d'oxydation spéciale qui ne nécessite aucune préparation préalable à la décharge. Après avoir été refroidi par la vapeur, le catalyseur n'est pas pyrophorique, mais il est toujours préférable d'avoir des tuyaux d'arrosage à disposition en cas de surchauffe. Si le catalyseur a fonctionné à l'état entièrement sulfuré, une attention particulière sera requise lors du déchargement car le sulfure de fer est pyrophorique. Il faut soit éliminer le soufre par balayage à la

vapeur, ce qui peut prendre 2 à 7 jours, soit décharger le catalyseur sous azote ou après trempage dans l'eau.

III.5. Problème de fin de cycle de catalyseur :

Les performances du catalyseur peuvent être contrôlées par la température et les niveaux de CO dans le réacteur, ainsi que par la quantité de fuite de CO à la sortie. Normalement, la température ne changera pas rapidement vers le bas du lit à moins qu'il n'y ait des problèmes de fonctionnement. Les problèmes qui peuvent en être la cause comprennent une forte accumulation de solides sur l'équipement en amont ou une fuite de CO de la chaudière de récupération. Cela peut entraîner une augmentation de la perte de charge, ce qui peut affecter les performances du catalyseur. Des mesures régulières de la température, de la pression et des niveaux de CO sont importantes pour identifier les problèmes et assurer le bon fonctionnement du catalyseur ^[46].

III.5.1. Phénomène de déshydratation :

Dans des conditions normales, la surface du catalyseur de conversion de changement de température fraîche est recouverte de groupes hydroxyliques. Après que le catalyseur ait été exposé pendant plusieurs heures à la circulation N₂ lors de la première réduction à des températures observées lors du réchauffement du catalyseur de conversion de changement de température élevé, les groupes hydroxyliques sont dépouillés, laissant des groupes Fe-O-Fe très actifs sur la surface du catalyseur ^[47]; Cette surface se réhydrate facilement lorsque la vapeur est introduite avant l'introduction du gaz de process, libérant ainsi de la chaleur. Seule une petite partie de la vapeur réagit avec la surface et la plupart du vapeur agit comme un transporteur de chaleur. Cela signifie que la couche inférieure du catalyseur a été réchauffée non seulement par la réhydratation de la surface du catalyseur, mais aussi par la chaleur transportée par la coupe supérieure du Catalyseur. Ce phénomène n'affecte que le catalyseur frais lors de la première réduction.

III.5.2. Effet de la température sur l'activité du catalyseur :

Il est connu que l'activité et la durée de vie des catalyseurs dépendent principalement du processus d'activation et de l'historique thermique qu'ils subissent pendant le fonctionnement. Dans le processus HTS, le catalyseur Fe₃O₄/Cr₂O₃ est utilisés. L'agent actif est Fe₃O₄ qui est obtenu par co-précipitation ^[48].

La surface spécifique du catalyseur se diminue et devient plus poreuse lorsqu'elle est chauffée pendant une longue période. Cela facilite la conversion du CO en CO₂, mais lorsque le catalyseur

est ramené à sa température initiale (360°C), la conversion est inférieure à ce qu'elle était à haute température.

III.5.3. Réaction de méthanisation :

En conséquence de la réduction du catalyseur expliqué précédemment, la composition dans le réacteur change au cours de l'exécution et les réactions suivantes se produisent :



Les deux dernières réactions doivent être évitées puisque le fer métallique est non seulement inactif pour la réaction de conversion de CO, mais il peut également catalyser les réactions de méthanisations et de formation de carbone (réaction 3). La méthanisation est une réaction hautement exothermique et le catalyseur peut être endommagé en raison de l'augmentation de la température et, d'autre part, la formation de carbone contribue à sa désactivation [49].

La figure ci-dessous répond des conditions nécessaires pour éviter la formation du fer métallique dans un mélange d'H₂ et de vapeur

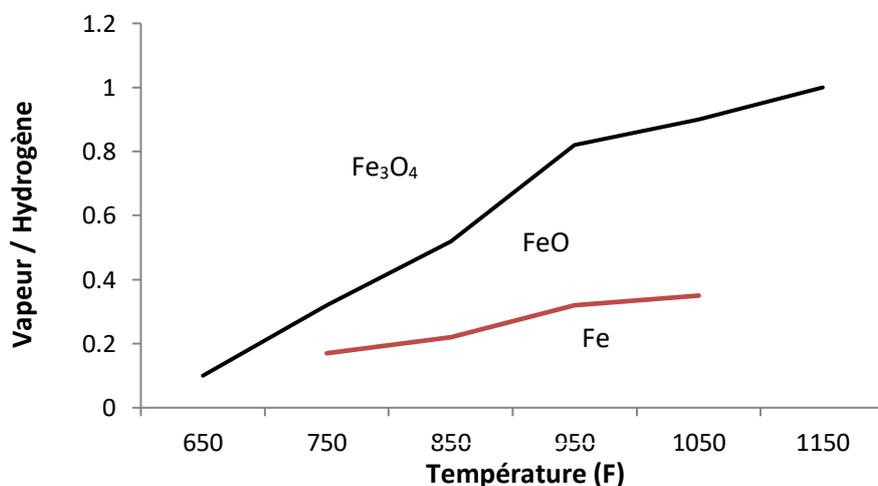


Figure.III.5. Rapport minimum H₂O/H₂ pour la réduction des catalyseurs de conversion à Haute Température [50].

III.5.4. Dépôt de solides sur le lit catalytique :

Si des solides s'accumulent au-dessus d'un lit de catalyseur lorsqu'une augmentation de la perte de la charge, le lit peut devoir être purgé avec un gaz inerte et le catalyseur retiré en même temps. Si la quantité de catalyseur contaminé par le dépôt est importante, il peut être nécessaire de remplacer l'ancien catalyseur par un nouveau volume de catalyseur neuf ^[51]. Aucune procédure de réduction spéciale n'est nécessaire pour le nouveau catalyseur.

III.5.5. Soufre :

La liaison sulfure-métal est ce qui désactive les catalyseurs métalliques supportés. Dans un processus catalytique, le soufre peut adsorber les métaux et les supports. Cependant, les catalyseurs KATALCO utilisés à FERTIAL contiennent moins de 0,025 % poids de soufre, la durée de désulfuration ne doit donc pas dépasser 4 heures à compter de la première introduction du gaz de procédé. S'il y a trop de soufre dans le gaz, il sera absorbé et libéré avec le temps. Le taux de soufre autorisé à l'entrée de réacteur doit être inférieur à 1 ppm pour ne pas avoir d'effet sur le catalyseur ^[52]. Cependant, le catalyseur peut être utilisé dans des unités où les teneurs en soufre sont plus élevées. Si la concentration de composés soufrés dans le gaz est inférieure à 200 ppm, il n'y aura généralement pas d'effet significatif sur le catalyseur. Au-dessus de ce niveau, du sulfure de fer se formera et l'activité du catalyseur diminue

III.5.6. Arrêt :

Pendant un arrêt de courte durée, on peut laisser le catalyseur Fe_3O_4 dans l'atmosphère de gaz de procédé ou de vapeur et ceci à la pression et à la température d'exploitation. Cela peut entraîner une ré-oxydation partielle du catalyseur lequel sera rapidement réduit lors du redémarrage. ^[53]

Si le réacteur devrait se refroidir durant l'arrêt, il faudra le purger avec un gaz inerte pour éviter la condensation d'eau. Il faudra également vérifier les drains du réacteur et éliminer toute accumulation de condensats à l'intérieur du réacteur.

III.6. Effet des conditions d'exploitation sur la conversion :

III.6.1. Température d'entrée ^[54] :

La chaleur générée par la réaction de conversion doit être éliminée pour maintenir les conditions de fonctionnement optimales. Un réacteur bien conçu devrait fournir un transfert de chaleur

efficace, par exemple en utilisant des échangeurs de chaleur (**10-1C, 102-C**), pour prévenir les points chauds et maintenir une température uniforme.

En pratique, la température d'entrée est généralement contrôlée dans une gamme étroite (350°C-420°C) pour maintenir l'efficacité de conversion souhaitée tout en minimisant le risque de désactivation du catalyseur ou d'instabilité thermique. La température d'entrée est souvent optimisée en tenant compte des échanges entre les facteurs cinétiques et thermodynamiques, ainsi que d'autres paramètres de fonctionnement tels que la pression, le débit et le type de catalyseur.

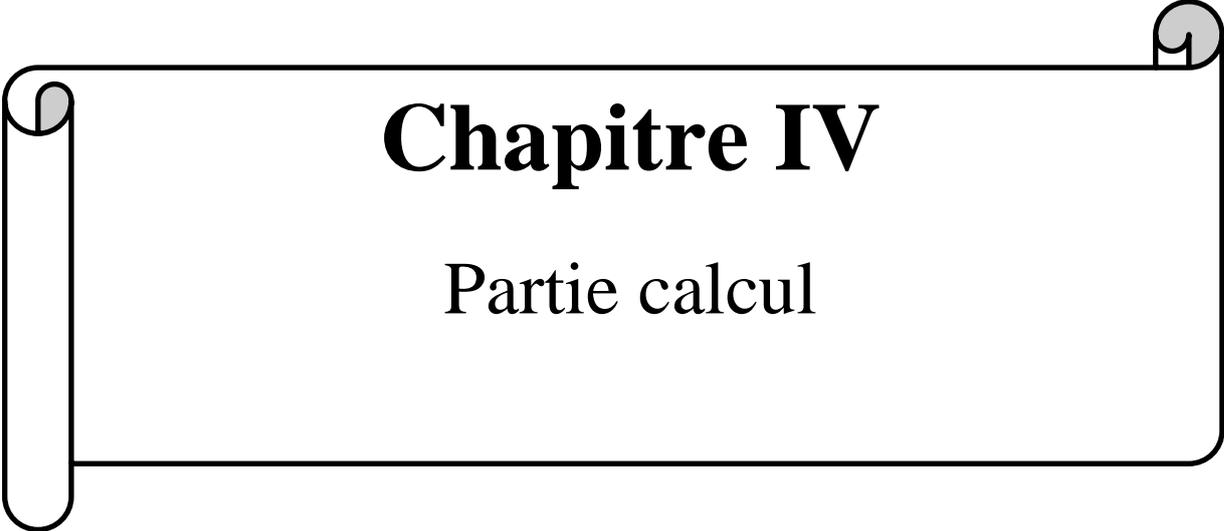
III.6.2. Effet du débit des réactifs ^[55] :

Une augmentation du débit des réactifs, en particulier du CO, peut augmenter la vitesse de réaction et l'efficacité de conversion en fournissant plus de matière réactive pour réagir avec le catalyseur. Cependant, une augmentation excessive du débit des réactifs peut également réduire l'efficacité de conversion en diminuant le temps de contact des réactifs avec le catalyseur ; Si le temps de contact est trop court, les réactifs peuvent ne pas avoir suffisamment de temps pour réagir et être convertis en CO₂.

III.6.3. Effet du volume du réacteur :

L'augmentation du volume du réacteur peut augmenter le temps de séjour des réactifs dans le réacteur, ce qui peut améliorer le taux de conversion en fournissant plus de temps pour que la réaction se produise. Toutefois, si le temps de séjour est trop long, cela peut également entraîner des limitations d'équilibre et des taux de conversion réduits.

Cependant, un lit de catalyseur plus grand peut également augmenter la chute de pression à travers le réacteur en raison de la résistance accrue au flux de gaz ^[56]. La baisse de la pression est la différence de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur et influencée par le volume du réacteur, le débit du gaz et les propriétés du catalyseur. Une baisse de pression plus élevée peut entraîner un débit de gaz réduit et un taux de conversion réduit, car les réactifs peuvent passer moins de temps dans le lit du catalyseur, ce qui entraîne des taux de réaction réduits.



Chapitre IV

Partie calcul

IV.1.Problématique :

La synthèse de l'ammoniac est un processus industriel crucial qui implique la conversion des gaz d'azote et d'hydrogène pour la production d'ammonium. La réaction de shift à haute température (HTS) est une étape clé du processus, qui implique la conversion du monoxyde de carbone et de l'eau en gaz d'hydrogène et dioxydes de carbones dans un réacteur de conversion. Toutefois, lors de la conversion de CO en CO₂ dans le réacteur HTS, les mauvaises conditions de fonctionnement, les températures élevées et les additifs peuvent entraîner des taux de conversion réduits, limitant l'efficacité globale du processus. La corrosion est également un problème important dans les réacteurs HTS, ce qui peut encore aggraver le problème. Résoudre ces défis et optimiser les conditions de la réaction HTS est essentiel pour améliorer l'efficacité de la synthèse de l'ammoniac et assurer une production fiable.

IV.1.1. Problème de corrosion ^[57]:

Les problèmes de corrosion dans les réacteurs HTS peuvent être assez complexes et difficiles à gérer. Certains des principaux sujets comprennent :

- Les réacteurs HTS fonctionnent à des températures élevées, ce qui peut accélérer le taux de corrosion. Plus la température est élevée, plus les surfaces métalliques deviennent réactives, ce qui augmente la probabilité de corrosion.
- Les conditions de haute pression dans les réacteurs HTS peuvent aggraver le problème de corrosion en forçant des composés corrosifs à pénétrer dans la surface du métal.
- Présence de gaz acides : La réaction de conversion produit le dioxyde de carbone, qui peut réagir avec la surface métallique et provoquer la corrosion.
- Contaminants dans les matières premières : La matière première utilisée dans les réacteurs HTS peut contenir des impuretés pouvant accélérer la corrosion.
- Défis de maintenance : la maintenance des réacteurs HTS peut être difficile en raison des conditions de température et de pression élevées. Une maintenance régulière peut aider à prévenir la corrosion, mais elle peut également être longue et coûteuse.

Pour gérer ces problèmes de corrosion dans les réacteurs HTS, il est essentiel de choisir des matériaux résistants à la corrosivité, de surveiller régulièrement le réacteur et les pipelines associés et d'optimiser les conditions de fonctionnement. L'utilisation de revêtements protecteurs et d'inhibiteurs peut également aider à réduire le taux de corrosion. La maintenance et l'inspection appropriées peuvent aider à détecter et à résoudre la corrosion avant qu'elle ne devienne un problème majeur.



Fig.IV.1 : L'influence corrosive sur un réacteur

IV.1.2. Problème de débit ^[58] :

Le débit des réactifs est un facteur important à prendre en compte dans le fonctionnement de réacteur ; Cela est dû au fait qu'un débit optimal est nécessaire pour assurer un transfert de masse et de chaleur efficaces au sein du réacteur, qui sont essentiels pour favoriser les réactions chimiques souhaitées.

Si le débit est trop bas, les réactifs peuvent ne pas être adéquatement mélangés, ce qui entraîne un mauvais contact avec le catalyseur et de faibles taux de réaction. D'autre part, si le débit est trop élevé, les réactifs peuvent ne pas avoir assez de temps pour réagir, ce qui conduit à de faibles taux de conversion.

IV.2. Synthèse de catalyseur ^[59] :

Les précurseurs du catalyseur ont été préparés par co-précipitation ; Une solution aqueuse de nitrates de fer et de chrome et le nitrate du promoteur a été réagi avec l'hydroxyde de sodium aqueux (2,35 mol/l) à 70 °C jusqu'à ce que le pH = 7,5 ait été atteint. Les précipitations brunes ont vieilli dans la solution pendant 1 heure et ont été récupérées par filtration et le matériau a été lavé avec de l'eau pour enlever Na⁺, séché à (100 °C, 16 h), calciné (300°C, 5 h), pressé (1,28*10⁷kg/m²) et serré pour donner des particules (250–300 μ). Le catalyseur non promu était composé de 92,5 % d'oxyde de fer et de 7,5 % de chrome, tandis que les catalyseurs promus étaient composés de 91,5 % d'oxydes de fer, de 6,5 % de chrome et de 2,0 % de promoteurs. Avant d'être utilisé, le précurseur a été réduit in situ dans le réacteur à 400 °C et à la pression de 2 bars pendant 3

heures en utilisant un gaz à composition gazeuse hydrogène (50 % vol), monoxyde de carbone (12 % vol.), dioxydes de carbones (8 % vol) et azote (30 % vol) et la vapeur (55 % vol).

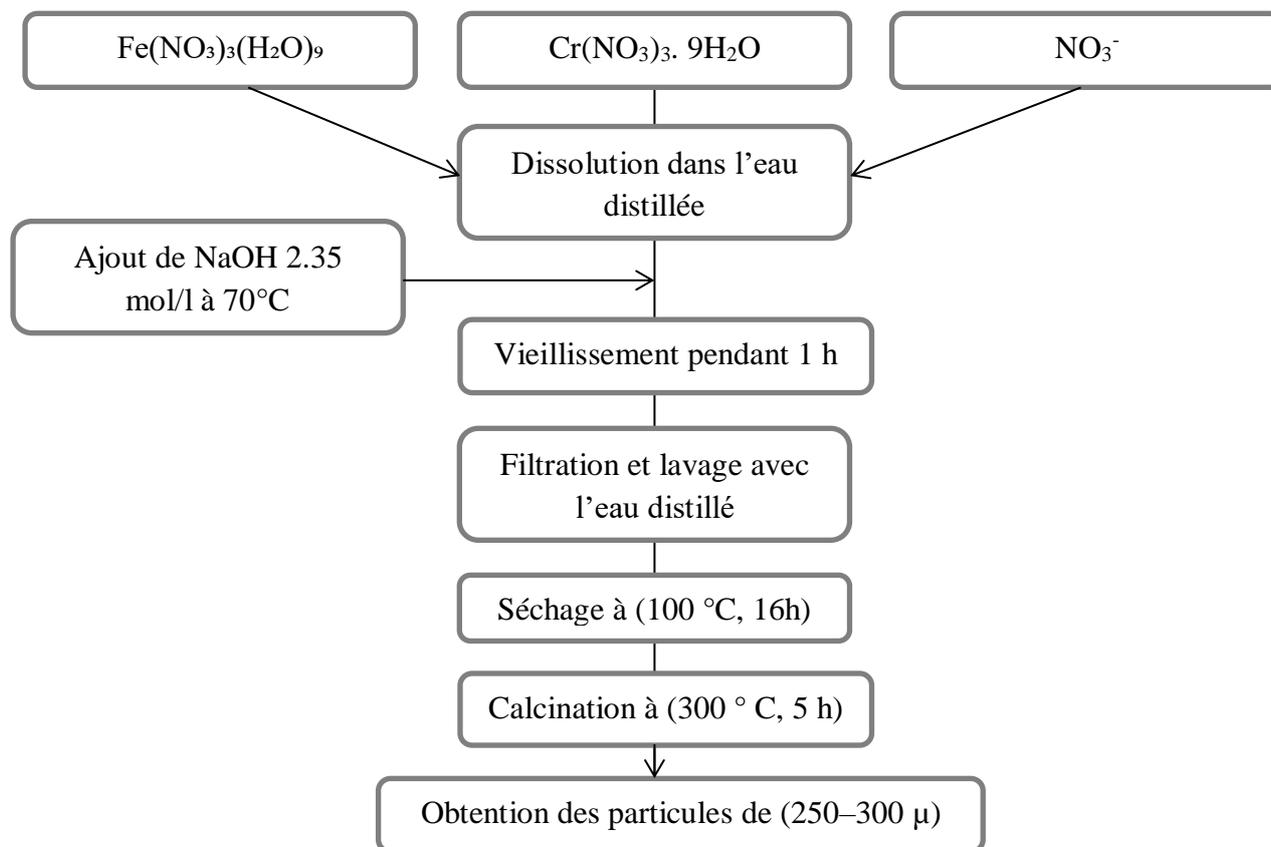


Fig.IV.2. Représentation schématique de synthèse de catalyseur

IV.2.1. Test d'activité de catalyseur ^[60] :

Le catalyseur a été testé pour la réaction HTS dans un microréacteur en acier inoxydable de lit fixe contenant 0.10 g du catalyseur fonctionnant à 400 psi et avec un contrôle de température de 1 °C. Les gaz (H_2 (50 % vol); CO (12.5 % vol) et N_2 (37,5 % vol)) ont été fournis individuellement au réacteur à l'aide de contrôleurs de flux de masse à une vitesse spatiale horaire de gaz GHSV (gaz hourly spatial velocity) = $1.2 \cdot 10^6$ ml gaz/ml catalyseur/h. La vapeur a été générée en alimentant de l'eau à un vaporisateur en utilisant une pompe HPLC équipée d'une tête de piston double de 0,01 à 2,0 mol/min. Le volume de vapeur fourni au réacteur était de 75 % vol du gaz sec (gaz naturel). La pression est contrôlée à l'aide d'un régulateur de pression. À la sortie du réacteur, l'eau a été collectée et le gaz a été analysé à l'aide de la chromatographie de gaz en ligne. La conversion était basée sur le CO et les bilans de carbone étaient généralement de 98%.

IV.3. Méthodologie :

Cette étude examine les controverses entourant les pourcentages de conversion du CO. Des entretiens avec des ingénieurs expérimentés ont été menés pour obtenir des perspectives sur la section de High Temperature Shift dans la synthèse de l'ammoniac. Une revue de la littérature et l'utilisation d'un chromatographe **GC-065** ont également été réalisées pour analyser le syngaz

IV.3.1. Mode opératoire :

- Nous avons utilisé un chromatographe en phase gazeuse de modèle GC-065.
- La colonne a été remplie de gel comme phase stationnaire conformément aux spécifications du protocole expérimental.
- L'échantillon a été préparé en utilisant la méthode de prélèvement direct à partir d'un ballon rempli de syngaz prélevé de l'unité d'Ammoniac.
- Nous avons injecté l'échantillon directement dans l'injecteur de chromatographe sans autre traitement.
- Le débit de la phase mobile a été réglé à 1 ml/min pour assurer une séparation adéquate des composés.
- Nous avons utilisé un gaz vecteur l'Azote N₂ comme phase mobile selon les recommandations du protocole.
- Pour la détection des analytes, nous avons utilisé un détecteur de conductivité thermique (TCD) afin de mesurer les variations de conductivité thermique des composés séparés.
- Le chromatogramme obtenu a été enregistré à l'aide du logiciel de chromatographie de la version 6.3.2.0646, spécifié dans le protocole expérimental.
- Les données de chromatogramme ont été analysées à l'aide de méthodes appropriées pour interpréter les résultats et obtenir des informations sur la composition du syngaz.

IV.3.2. Appareillage ^[61] :

Dans cette expérience, nous avons utilisé le chromatographe **GC-065** pour analyser le syngaz. La chromatographie est une méthode analytique qui sépare et quantifie les différents composants d'un mélange complexe. Le syngaz est acheminé à travers une colonne de chromatographie où les gaz se séparent en fonction de leur affinité avec le matériau de la colonne ; Les détecteurs du chromatographe mesurent les quantités relatives de chaque composant, permettant ainsi d'analyser la composition du syngaz.



Fig.IV.3. Chromatographe en phase gazeuse GC-065

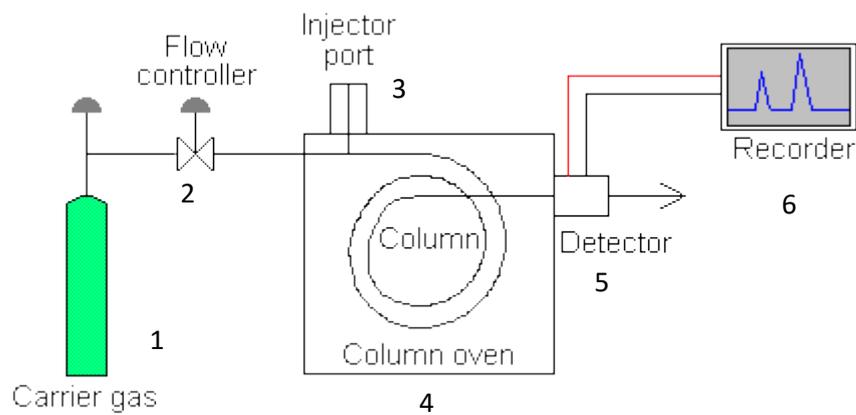


Fig.IV.4. Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse : (1) le gaz vecteur, (2) régulateur de débit (3) injecteur, (4) la colonne analytique, (5) le détecteur, (6) le PC. [62].

IV.3.3. Analyse de la charge :

Tableau IV.1. Valeurs du design :

	RI	RII	HTS	LTS
Alimentations au reforming primaire	Alimentations au reforming secondaire	Alimentations au convertisseur HTS	Alimentations au convertisseur LTS	Alimentations à l'absorbeur CO2
Prim reform feed	Inlet second reforming	Inlet HTS converter	Inlet LTS converter	Inlet CO2 absorber
H ₂ =	H ₂ = 68,03	H ₂ = 56,13	H ₂ = 59,96	H ₂ =60,97
N ₂ = 5,80	N ₂ = 1,59	N ₂ = 22,27	N ₂ = 20,33	N ₂ = 19,81
CH ₄ = 83,00	CH ₄ = 9,58	CH ₄ = 0,33	CH ₄ = 0,30	CH ₄ = 0,30
CO =	CO = 10,18	CO = 12,96	CO = 3,11	CO = 0,50
CO ₂ = 0,21	CO ₂ =10,57	CO ₂ = 8,00	CO ₂ = 16,02	CO ₂ =18 ,15
He =0,19	He = 0,05	He =0,04	He =0,03	He = 0,03
C ₂ * C ₆ = 10,80		Ar= 0,27	Ar=0,25	Ar=0,24

EM	SM	/	EC	SC	/
Absorbeur	Méthaniseur	/	Entré 105D	Sortie 105D	
Inlet to methanator	Inlet to 103J (LP)	Syn Bas. comp Discharge	Converter feed	Converter effluent	Gaz de purge
H ₂ =74,48	H ₂ = 73,99	H ₂ = 58,26	H ₂ =63,35	H ₂ = 54,90	H ₂ = 60,54
N ₂ = 24,20	N ₂ = 24,67	N ₂ = 19,33	N ₂ = 21,00	N ₂ = 18,18	N ₂ = 20,14
CH ₄ = 0,36	CH ₄ = 1,00	CH ₄ = 9,26	CH ₄ = 10,05	CH ₄ = 11,03	CH ₄ =12,54
CO =0,61	CO =1ppm	NH ₃ = 9,88	NH ₃ = 2,05	NH ₃ = 12,00	NH ₃ = 2,45
CO ₂ =0,01	CO ₂ = 10ppm	He = 0,39	He = 0,42	He = 0,46	He = 0,51
He =0,04	He =0,04	Ar = 2,88	Ar = 3,13	Ar = 3,43	Ar = 3,82
Ar = 0,29	Ar =0,30				
Alimentations au méthanateur	Alimentations au 103J	Refoulement du compresseur de synthèse	Alimentations au convertisseur	Sortie de convertisseur	

Valeur design : La valeur design est la valeur désirée pour un élément en termes de performances, fonctionnalités, qualité, coûts, durabilité ou autres critères pertinents.

Le chromatogramme obtenu à partir de l'analyse est présenté dans **la figure IV.5**

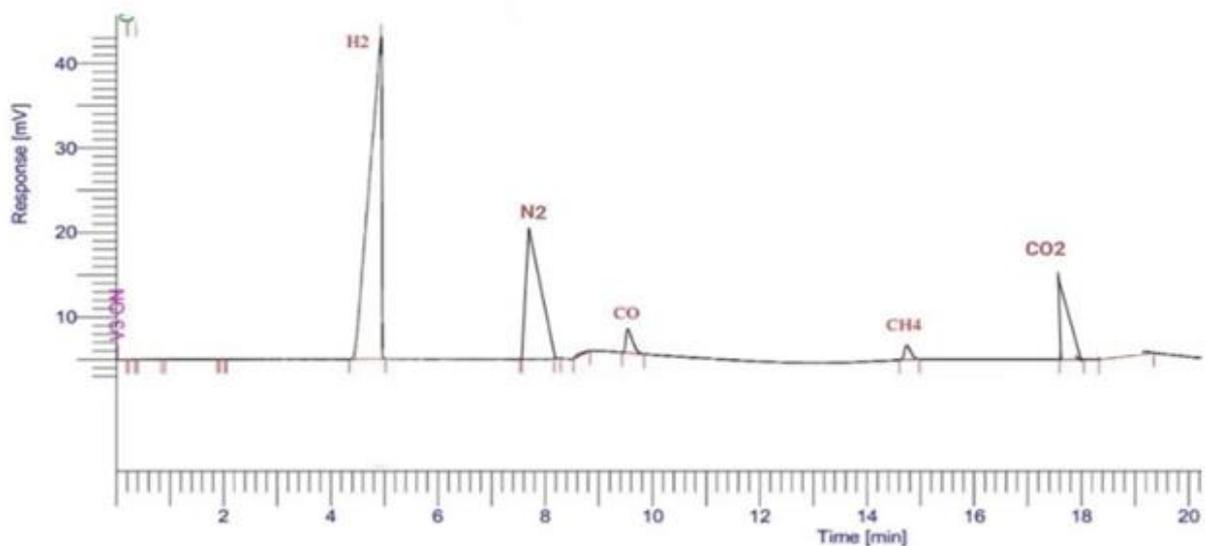


Figure IV.5. Chromatogramme de syngaz désigné par l'appareil GC-065

Pour identifier la composition gazeuse dans le syngaz à partir de ce chromatogramme, nous avons suivi cette équation :

$$\% \text{ de composition} = \frac{a_{pic}}{a_{totale}} * 100$$

Le logiciel connecté au chromatographe utilisé a FERTIAL fournit déjà les valeurs de l'aire en pourcentage, du temps de rétention et des autres paramètres pour chaque composant.

$$\%H_2 = \frac{59.25}{100} * 100 = 59.25\%$$

$$\%N_2 = \frac{21.51}{100} * 100 = 21.51\%$$

$$\%CH_4 = \frac{0.15}{100} * 100 = 0.15\%$$

$$\%CO = \frac{4.20}{100} * 100 = 4.20\%$$

$$\%CO_2 = \frac{14.89}{100} * 100 = 14.89\%$$

Tableau IV.2. Tableau d'analyses fourni par le chromatographe :

Pic #	Composants	Temps de rétention [min]	Aire (HTS) %
1	H ₂	5	59.25
2	N ₂	7.79	21.51
3	CO	9.3	4.20
4	CH ₄	14.9	0.15
5	CO ₂	17.81	14.89
			Totale = 100.00

IV.3.3.1. Résultats :

L'objectif spécifique de l'expérience était de déterminer la composition gazeuse du syngaz provenant de l'unité d'ammoniac. Les pourcentages attendus pour chaque composant dans le syngaz étaient les suivants : H₂ = 59,96 %, N₂ = 20,33 %, CH₄ = 0,30 %, CO = 3,11 %, et CO₂ = 16,02 %. L'analyse du chromatogramme a révélé les pourcentages mesurés ou les aires de pic suivantes pour chaque composant : H₂ = 59,25 %, N₂ = 21,51 %, CH₄ = 0,15 %, CO = 4,20 %, et CO₂ = 14,89 %. Les temps de rétention ou d'élution correspondant à chaque pic étaient de 5 min, 7,79 min, 9,3 min, 14,9 min, et 17,81 min respectivement. En comparant les valeurs mesurées aux valeurs attendues, on observe une concordance relativement proche pour l'H₂ et une légère variation pour l'N₂ et le CO₂. La concentration de CH₄ est inférieure à la valeur attendue, tandis que la concentration de CO est supérieure à la valeur attendue (valeur design).

Ces résultats mettent en évidence la composition réelle du syngaz analysé, montrant des variations par rapport aux valeurs de design, ces écarts peuvent être attribués à plusieurs facteurs, notamment la durée de vie du catalyseur et les problèmes discutés précédemment dans le chapitre 3. Toutefois, pour cette analyse, nous allons nous concentrer spécifiquement sur le rôle du catalyseur et son impact sur la composition du syngaz.

IV.4. Influence de la température et les additifs sur l'activité catalytique ^[63] :

Après avoir analysé les données chromatographiques, nous constatons que les variations de conversion du CO peuvent être liées à la durée de vie du catalyseur. Sur la base de recherches antérieures, nous suggérons que l'introduction des promoteurs au catalyseur utilisé dans la conversion à haute température pourrait améliorer les performances et conduire à une conversion plus efficace. Ces conclusions sont étayées par les résultats présentés dans (**le tableau IV.3**) et les Figures (**Fig.IV.3**) et (**Fig.IV.4**), qui démontrent clairement l'effet de la température et les additifs sur l'activité du catalyseur. En observant les diagrammes et les données tabulaires correspondants, il est possible de mettre en évidence l'impact de la promotion du catalyseur sur la conversion du CO, ce qui renforce la pertinence de cette approche pour obtenir de meilleures performances

Tableau.IV.3. Effet des additifs sur la performance de catalyseur de High Temperature Shift Fe₃O₄/Cr₂O₃

Additive	Conversion de (CO%)	Energie d'activation (kJ/mol)
/	18.8	112
B	18.7	108
Pb	25.0	90
Cu	27.9	81
Ag	32.9	74
Ba	33.5	83
Hg	37.4	82

Conversion de CO à 400 °C, 400 psi, GHSV = 1.2*10⁶ h⁻¹

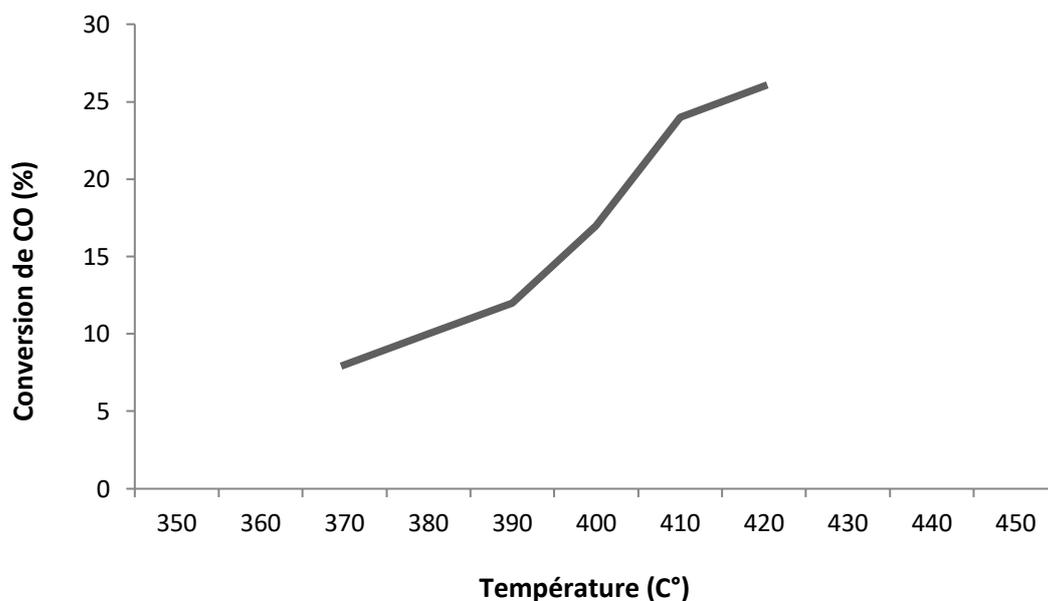


Fig.IV.6 : effet de température sur l'activité du catalyseur non promu

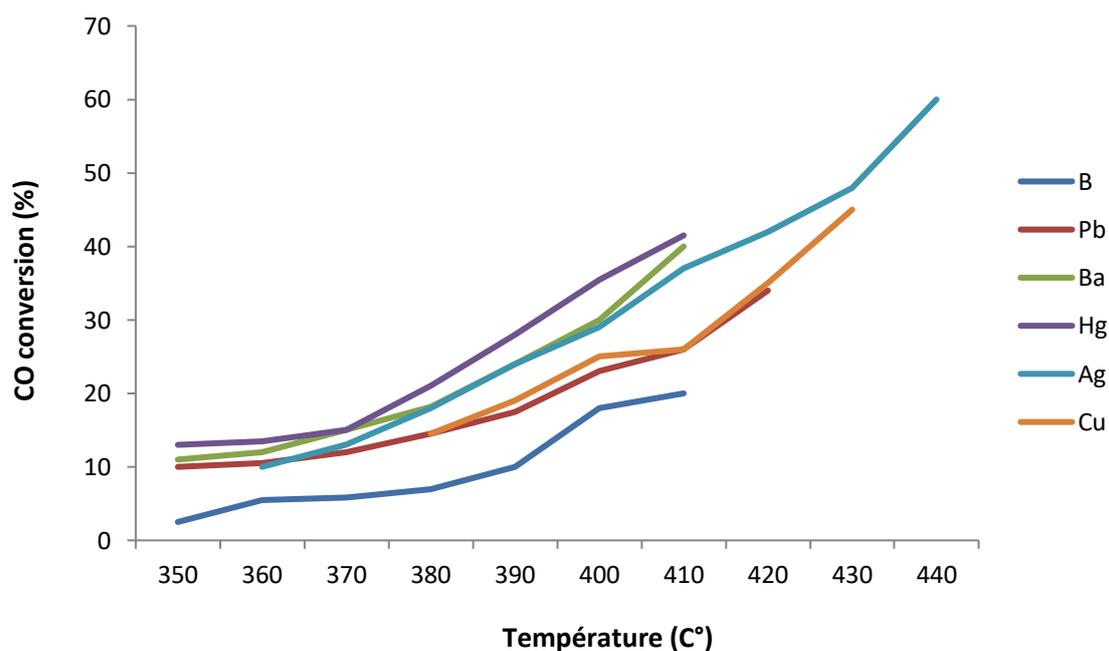


Fig.IV.7 : Effet de la température sur la conversion de CO sur le catalyseur modifié $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Cr}_2\text{O}_3$

IV.4.1. Résultats :

Les résultats de l'expérience dans les figures démontrent l'influence significative de l'énergie d'activation sur les performances de catalyseur. L'énergie d'activation affecte directement la vitesse de la réaction catalysée, une énergie d'activation plus faible entraînant des vitesses de réaction plus rapides et une meilleure efficacité du processus catalytique.

Le Tableau (IV.3) Présente les valeurs d'énergie d'activation et de conversion en pourcentage de CO en CO₂ pour le catalyseur étudié. On observe que l'incorporation de Pb, Cu, Ag, Ba et Hg en tant que promoteurs dans la formulation du catalyseur diminue significativement l'énergie d'activation 90 kJ/mol. 81 kJ/mol. 74 kJ/mol. 83 kJ/mol. 82 kJ/mol respectivement par rapport au catalyseur non promu d'énergie d'activation de 112kJ/mol ; Cette réduction de l'énergie d'activation suggère que ces éléments promoteurs créent un chemin réactionnel plus favorable pour que la réaction se produise de manière efficace.

De plus, les valeurs d'énergie d'activation plus faibles associées aux promoteurs Pb, Cu, Ag, Ba et Hg correspondent à une conversion de 25.0%, 27.9%, 32.9%, 33.5%, et 37.4% de CO en CO₂, ce qui indique une activité catalytique améliorée. Cela est conforme au principe selon lequel une énergie d'activation plus faible permet des vitesses de réaction plus rapides et une meilleure efficacité globale.

Il est aussi intéressant de constater que l'ajout de Ba, Ag et Hg augmente tous l'activité du catalyseur au-dessus des niveaux de promotion observés avec Cu dans la gamme de température étudiée (350-440 °C). L'ordre d'activité dans cette gamme de température était le suivant :

Hg > Ag > Ba > Cu > Pb > B.

Discussion général :

L'objectif de cette étude était de déterminer la composition gazeuse du syngaz obtenu à partir de l'unité d'ammoniac. En analysant le chromatogramme, nous avons comparé les pourcentages mesurés ou les aires de pic de chaque composant aux valeurs design. Les résultats ont révélé une concordance relativement proche pour H₂, de légères variations pour N₂ et CO₂, une concentration de CH₄ inférieure à celle attendue et une concentration de CO supérieure à celle prévue.

Ces résultats mettent en évidence la composition réelle du syngaz analysé, montrant des variations par rapport aux valeurs attendues. Ces écarts peuvent être attribués à plusieurs facteurs, notamment la durée de vie du catalyseur et les problèmes discutés précédemment. Toutefois, pour cette analyse, nous nous sommes concentrés spécifiquement sur le rôle du catalyseur et son impact sur la composition du syngaz.

L'expérience a démontré une influence significative de l'énergie d'activation sur les performances du catalyseur. L'énergie d'activation affecte directement la vitesse de la réaction catalysée, et une énergie d'activation plus faible entraîne des vitesses de réaction plus rapides et une meilleure efficacité catalytique. Dans notre étude, Nous avons utilisé la chromatographie pour analyser le syngaz et déterminer le pourcentage de conversion du CO en CO₂ pour le catalyseur étudié.

Les résultats ont montré que l'incorporation de promoteurs tels que Pb, Cu, Ag, Ba et Hg dans la formulation du catalyseur a entraîné une diminution significative de l'énergie d'activation par rapport au catalyseur non promu. Cette réduction de l'énergie d'activation suggère que ces éléments promoteurs créent un chemin réactionnel plus favorable pour la réaction. De plus, les valeurs d'énergie d'activation plus faibles associées aux promoteurs ont conduit à une conversion améliorée du CO en CO₂, indiquant une activité catalytique accrue.

En conclusion, les résultats de notre étude montrent que l'analyse chromatographique nous a permis de déterminer la composition réelle du syngaz, mettant en évidence des variations par rapport aux valeurs attendues. De plus, l'analyse des promoteurs et de l'énergie d'activation a révélé leur influence significative sur les performances catalytiques. Ces informations sont précieuses pour optimiser la conception du catalyseur et améliorer l'efficacité des réactions de conversion du syngaz.

Conclusion générale :

En conclusion, notre étude avait pour objectif d'investiguer les raisons des variations de conversion du CO en CO₂, en mettant l'accent sur la durée de vie du catalyseur ; Nous avons utilisé une méthodologie combinant des entretiens avec des ingénieurs expérimentés, une revue de littérature approfondie et l'utilisation d'un chromatographe pour analyser les gaz. Bien que notre étude soit hypothétique et que nous n'ayons pas pu tester nos résultats sur le terrain, nous avons pu obtenir des connaissances précieuses sur le fonctionnement du catalyseur et de la chromatographie dans l'analyse du syngaz.

Nos résultats ont souligné l'importance de promouvoir l'utilisation de catalyseurs au lieu d'en acheter de nouveaux à intervalles réguliers ; Cette approche permettrait d'améliorer la durée de vie des catalyseurs et d'optimiser leur efficacité ; Bien que nous n'ayons pas pu expérimenter l'ajout d'additifs pour améliorer la conversion du CO en CO₂, nous suggérons cette piste pour des recherches futures.

Il est important de souligner certaines limitations de notre étude ; Nous n'avons pas pu tester nos hypothèses et résultats en raison de contraintes liées à la fabrication du catalyseur dans l'entreprise FERTIAL. Cependant, nous avons pu bénéficier de l'expertise des ingénieurs et de notre expérience avec le chromatographe, ce qui a enrichi notre compréhension pratique de l'analyse des gaz.

Nos travaux ouvrent la voie à de futures recherches dans ce domaine. Nous recommandons d'explorer davantage l'effet de l'ajout d'additifs sur la conversion du CO en CO₂, en réalisant des expériences concrètes pour évaluer leur efficacité. De plus, l'investigation sur l'optimisation de la durée de vie des catalyseurs reste un domaine prometteur pour de futures études.

Cette aventure de recherche a été riche en défis et en apprentissages. Nous avons pu appliquer nos connaissances théoriques à des applications concrètes, renforcer nos compétences pratiques en utilisant le chromatographe et affiner notre capacité à résoudre des problèmes et à penser de manière critique. De plus, cette expérience a renforcé notre passion pour l'investigation scientifique et a nourri notre motivation à poursuivre des études supérieures ou une carrière dans ce domaine.

En somme, notre étude contribue à combler le fossé de connaissances existant en mettant en évidence l'importance de promouvoir les catalyseurs et en suggérant des pistes pour améliorer la conversion du CO en CO₂. Les résultats et les recommandations de cette recherche pourraient avoir un impact significatif sur l'industrie et ouvrir de nouvelles perspectives dans le domaine de la synthèse de l'ammoniac.

Références :

- [1] [13] Sarra, M. (2017). *ETUDE L'ELIMINATION DE CO2 PAR ABSORPTION UTILISANT DES SOLUTIONS AQUEUSES (TEA, aMDEA, MEA) AU NIVEAU DE LA SECTION DE DECARBONATATION FERTIAL-ANNABA*. [Thesis] p.76. Available at: <https://biblio.univ-annaba.dz/ingeniorat/wp-content/uploads/2018/03/Messadek-Sarra.pdf>.
- [2] “Fiche Produit NH3 (N°CAS : 1336-21-6).” Techniques de L’Ingénieur, www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/fabrication-des-grands-produits-industriels-en-chimie-et-petrochimie-42319210/ammoniac-j6135/fiche-produit-nh3-n-cas-1336-21-6-j6135v2niv10002.html.
- [3] (“AMMONIAC, Propriétés Chimiques - Encyclopædia Universalis”)
- [4] (Introduction à La Production D’ammoniac | Organitzem)
- [5] Shiko, G. “Modélisation Des Données Techniques Des Systèmes de Production Type Ligne de Fabrication Des Familles de Produit.” *Revue Française de Gestion Industrielle*, vol. 13, no. 6, 1 Dec. 1994, pp. 39–51, <https://doi.org/10.53102/1994.13.06.1034>.
- [6] Manuel Opérateur, technology de KELLOGG, 1975. volume 01, 02, 03, Edition KELLOGG France.
- [7] (“Gaz Naturel : Définition Illustrée et Explications”) tableau
- [8] 1991-163-mai-juin-p227-fiche-catalyse28-1.pdf Engineering Data Book SI Version, 12th ed., Vol II, Section 22, 2004
- [9] Oularbi, M.S. (2017). Recyclage des eaux de chemisage de la section Reforming de l’unité ammoniac ‘FERTIAL’ : Dimensionnement d’un échangeur à plaques, calcul de la puissance d’une pompe et évaluation technico-économique. [Thesis] Available at: [file:///C:/Users/NGC/Downloads/Oularbi-Mohamed-Sa%C3%AFd%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/NGC/Downloads/Oularbi-Mohamed-Sa%C3%AFd%20(1).pdf) [Accessed 2023]. [10] (Génie Des Procédés – BIBLIOTHEQUE de LA FACULTE de TECHNOLOGIE)
- [11] Dimensionnement d’un échangeur additionnel pour le refroidissement du gaz de synthèse dans la section de méthanisation Fertial_Annaba 2018
- [12] (PDF) Basic Plant Design of High-Temperature Water Gas Shift Reaction ([researchgate.net](https://www.researchgate.net))
- [14] Rajendra Dongre. Chitin-Chitosan. BoD – Books on Demand, 18 July 2018.
- [15] Livre TECHNIQUES DE L’INGENIEUR Réf : J6135 v2[Doc. J6135]
- [16] Biechlin, S. “Préparation de Gaz Pour La Synthèse de L’ammoniac .” Division Catalyse, p. fiche 28. <file:///C:/Users/User1/OneDrive/Bureau/m%C3%A9moire/1991-163-mai-juin-p227-fiche-catalyse28-1.pdf>.
- [17] Manuel opératoire de fabrication d’ammoniac
- [18] Luyben, W.L. (2007). *Chemical Reactor Design and Control*. Google Books. John Wiley & Sons.
- [19] Khan, N.A., Jamil, M., Ara, A. and Das, S. (2011). Explicit Solution for Time-Fractional Batch Reactor System. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 9(1). doi:<https://doi.org/10.2202/1542-6580.2602>.

- [20] Mason, D. and Piret, E.L. (1950). Continuous Flow Stirred Tank Reactor Systems. 42(5), pp.817–825. doi:<https://doi.org/10.1021/ie50485a022>.
- [21] Rase, H.F. (2013). *Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics*. Butterworth-Heinemann.
- [22] Lu, J., Yu, L., Zhang, X., Zhang, S. and Dai, W. (2008). Hydrogen Production from a Fluidized-bed Coal Gasifier with In Situ Fixation of CO₂. 31(2), pp.197–207. doi:<https://doi.org/10.1002/ceat.200700380>.
- [23] ABOUDHEIR, A., AKANDE, A., IDEM, R. and DALAI, A. (2006). Experimental studies and comprehensive reactor modeling of hydrogen production by the catalytic reforming of methanol in a packed bed tubular reactor over a Ni/Al₂O₃ catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(6), pp.752–761. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2005.06.020>.
- [24] Radcliffe, A., Singh, R., Berchtold, K. and Lima, F. (2016). Modeling and Optimization of High-Performance Polymer Membrane Reactor Systems for Water–Gas Shift Reaction Applications. *Processes*, 4(2), p.8. doi:<https://doi.org/10.3390/pr4020008>.
- [25] Goerke, O., Pfeifer, P. and Schubert, K.R. (2004). Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors. 263(1), pp.11–18. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.11.036>.
- [26] Rounthwaite, D.P. (1983). Improved ammonia plant catalysts. Pressure drop can be minimized using appropriately sized reforming catalysts, water-resistant high-temperature shift catalysts, and a new generation of low-temperature shift catalysts. *Plant/Operations Progress*, 2(2), pp.127–131. doi:<https://doi.org/10.1002/prsb.720020215>.
- [27] Smith R J, B., Loganathan, M. and Shantha, M.S. (2010). A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 8(1). doi:<https://doi.org/10.2202/1542-6580.2238>.
- [28] Rase, H.F. (2013). *Fixed-Bed Reactor Design and Diagnostics*. Butterworth-Heinemann.
- [29][30] Eigenberger, G. (1992). Fixed-Bed Reactors. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol B4, [online] 4. Available at : <https://elib.unistuttgart.de/bitstream/11682/1848/1/eig16.pdf>.
- [31] Smith, A., Anderson, U., Garcia-Urbe, D., and Stewart, A. (2019) A comprehensive review of fixed-bed reactors: design, operation, and applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 82, 12-29.
- [32] Chang, S., Fornasiero, P., Gunnoe, T.B., Jones, C.W., Linic, S., Ooi, T., Williams, R.M. and Zhao, H. (2016). ACS Catalysis and the Scope of Papers Sought in Three Catalysis Subdisciplines: Biocatalysis and Enzymology, Molecular Catalysis for Organic Synthesis, and Heterogeneous Photocatalysis. *ACS Catalysis*, 6(7), pp.4782–4785. doi:<https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01749>.
- [33] Riekert, L. (1985). Observation and quantification of activity and selectivity of solid catalysts. *Applied Catalysis*, 15(1), pp.89–102. doi:[https://doi.org/10.1016/s0166-9834\(00\)81490-6](https://doi.org/10.1016/s0166-9834(00)81490-6).
- [34] Zhu, M. and Wachs, I.E. (2015). Iron-Based Catalysts for the High-Temperature Water–Gas Shift (HT-WGS) Reaction: A Review. *ACS Catalysis*, 6(2), pp.722–732. doi:<https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02594>.

- [35] Gawande, M.B., Branco, P.S. and Varma, R.S. (2013). Nano-magnetite (Fe₃O₄) as a support for recyclable catalysts in the development of sustainable methodologies. *Chemical Society Reviews*, 42(8), p.3371. doi:<https://doi.org/10.1039/c3cs35480f>.
- [36] Watanabe, T., Ikeda, K., Katayama, M. and Inada, Y. (2016). *In-situ*XAFS study for calcination process of Cr catalyst supported on γ -Al₂O₃ and SiO₂. *Journal of Physics: Conference Series*, 712(10.1088/1742-6596/712/1/012073), p.012073. doi:<https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012073>.
- [37] Semantic Scholar. (2002). *Application of a Decomposition Strategy to the Optimal Synthesis/Design and Operation of a Fuel Cell Based Total Energy System*. [online] Available at: <https://www.semanticscholar.org/paper/Application-of-a-Decomposition-Strategy-to-the-and-Georgopoulos/65abb189c6937c69aad6d3bfbf289a08c54c3f42>.
- [38][40][41][43][44][45][50][53] Matthey, J. (2016). *High-temperature-shift-catalysts*. [online] matthey.com. Available at: <https://matthey.com/products-and-markets/chemicals/high-temperature-shift-catalysts>.
- [39] Devkota, S. (2019). Basic Plant Design of High-Temperature Water Gas Shift Reaction. doi:<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.15393.53601>.
- [42] Tanksinternational.it. (n.d.). *Fûts en acier - Emballages Flexibles*. [online] Available at: <https://www.tanksinternational.it/fr/categories/5/sacs-a-fond-rond-pour-seaux-et-f%C3%BBts/22> [Accessed 15 May 2023].
- [46] Bond, G.C. (1991). Supported metal catalysts: some unsolved problems. *Chemical Society Reviews*, 20(4), p.441. doi:<https://doi.org/10.1039/cs9912000441>.
- [47] Gaber, M.A.F.M. (2018). Water effect on the new catalyst of high temperature shift conversion during first reduction. *Applied Petrochemical Research*, 9(1), pp.63–65. doi:<https://doi.org/10.1007/s13203-018-0222-9>.
- [48][49] Gonzalez, J.C., Gonzalez, M.G., Laborde, M.A. and Moreno, N. (1986). Effect of temperature and reduction on the activity of high temperature water gas shift catalysts. *Applied Catalysis*, 20(1-2), pp.3–13. doi:[https://doi.org/10.1016/0166-9834\(86\)80005-7](https://doi.org/10.1016/0166-9834(86)80005-7).
- [51] Rounthwaite, D.P. (1983). Improved ammonia plant catalysts. Pressure drop can be minimized using appropriately sized reforming catalysts, water-resistant high temperature shift catalysts, and a new generation of low-temperature shift catalysts. *Plant/Operations Progress*, 2(2), pp.127–131. doi:<https://doi.org/10.1002/prsb.720020215>.
- [52] Tiancun, X., Lidun, A., Weimin, Z., Shishan, S. and Guoxin, X. (1992). Mechanism of sulfur poisoning on supported noble metal catalyst ? The adsorption and transformation of sulfur on palladium catalysts with different supports. *Catalysis Letters*, 12(1-3), pp.287–296. doi:<https://doi.org/10.1007/bf00767211>.
- [54][55][56] Eigenberger, G. (1992). Fixed-Bed Reactors. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Vol B4, [online] 4. Available at : <https://elib.unistuttgart.de/bitstream/11682/1848/1/eig16.pdf>.
- [57] Eliyan, F.F. and Alfantazi, A. (2014). On the theory of CO₂ corrosion reactions Investigating their interrelation with the corrosion products and API-X100 steel microstructure. *Corrosion Science*, 85, pp.380–393. doi:<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.055>.

- [58] Holland, C. D., & Wilde, E. N. (2012). *Chemical Engineering, Volume 1: Fluid Flow, Heat Transfer and Mass Transfer* (3rd ed.). Butterworth-Heinemann***.
- [59][63] Rhodes, C., Peter Williams, B., King, F. and Hutchings, G.J. (2002). Promotion of Fe₃O₄/Cr₂O₃ high temperature water gas shift catalyst. *Catalysis Communications*, 3(8), pp.381–384. doi:[https://doi.org/10.1016/s1566-7367\(02\)00156-5](https://doi.org/10.1016/s1566-7367(02)00156-5).
- [60] Martos, C., Dufour, J. and Ruiz, A. (2009). Synthesis of Fe₃O₄-based catalysts for the high-temperature water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(10), pp.4475–4481. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.08.042>.
- [61] Katja Dettmer-Wilde and Engewald, W. (2014). *Practical Gas Chromatography A Comprehensive Reference*. Berlin, Heidelberg Springer.
- [62] Bensakhria, A. (2017). *Chromatographie en phase gazeuse (CPG)» Analytical Toxicology*. [online] Analytical Toxicology. Available at: <https://www.analyticaltoxicology.com/chromatographie-phase-gazeuse-cpg/>.