

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic Republic of Algeria

Ministry of Higher Education And Scientific Research
University Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة عبد الحميد بن باديس مستغانم

Faculty of Sciences and Technology
Department of Process Engineering
Ref :...../U.M/F.S.T/2025

كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم هندسة الطرائق
رقم :..... / ج.م.ك.ع.ت//2025

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : INDUSTRIES PÉTROCHIMIQUES

Option: GÉNIE PÉTROCHIMIQUE

THÈME

Estimation du rapport vapeur/carbone à l'unité de réformage au niveau
du complexe SORFERT et modélisation

Présenté par : SADDOUKI Khouloud Fatima

Soutenu le, 18/06/ 2025 devant le jury composé de :

Président :	KHELIFA Amine	Professeur	Université de Mostaganem
Examinatrice :	LARBI Nour El Houda	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	MAROUF Kheira	Professeure	Université de Mostaganem
Co-rapporteur :	BELARBI Ilhem	MCB	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2024/2025

Remerciements

En premier lieu, je rends grâce à Dieu Tout-Puissant pour m'avoir soutenu dans les nuits de doute, pour avoir essuyé mes larmes face aux pages blanches. Sans Sa lumière, ce mémoire ne serait rien de plus que de l'encre sur du papier.

La réalisation de ce mémoire a été une aventure passionnante et exigeante qui n'aurait pas été possible sans le soutien et l'encouragement de nombreuses personnes et institutions. Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à tous ceux qui ont contribué à ce projet.

*Tout d'abord, j'aimerais remercier, chaleureusement, ma directrice de mémoire, **Madame MAAROF- KHELIFA Kheira**, professeure à l'université de Mostaganem pour avoir dirigé ce mémoire. J'ai eu le plaisir de travailler sous votre direction. Je veux vous remercier pour votre gentillesse et spontanéité avec lesquelles vous avez dirigé ce travail, ainsi que pour votre disponibilité et vos conseils que grâce à eux j'ai pu améliorer mon travail.*

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Benberghout Mokhtar pour son encadrement, qui m'a beaucoup appris sur les défis à relever dans le monde professionnel. Il a généreusement partagé ses connaissances et son expérience dans ce domaine.

*Je souhaite également exprimer ma gratitude à ma co-encadrante Madame **BELARBI Ilhem**, Maître de Conférences, pour son aide précieuse et pour le temps qu'elle m'a généreusement consacré dans la réalisation de ce travail.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **BENBERGHOUT Mokhtar**, Ingénieur au niveau du complexe SORFERT, pour son encadrement, qui m'a beaucoup appris sur les défis à relever dans le monde professionnel. Merci pour avoir généreusement partagé vos connaissances et votre expérience dans ce domaine.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur **KHELIFA Amine**, Professeure à l'université de Mostaganem, qui me fait l'honneur de présider le jury en dépit de ses nombreuses occupations.*

*Je remercie madame **LARBI Nour El Houda**, Maitre de Conférences à l'université de Mostaganem, qui a bien voulu accepter d'examiner ce modeste travail en dépit de son état.*

*Je remercie chaleureusement Monsieur **KHELIFA Mounir**, Maître assistant à l'Université de Relizane, pour l'aide précieuse qu'il m'a apportée. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Un grand merci à **Monsieur Bouhadj Houari** et Monsieur **Hadouche Youcef**, mes camarades de promo pour leurs précieux conseils et leur aide inestimable.*

*Je souhaite exprimer ma reconnaissance à Monsieur **BALI Mohamed**, Ingénieur au niveau du complexe SORFERT, le premier à m'avoir fait découvrir le sujet qui a orienté mon mémoire*

Un grand merci à l'équipe de SORFERT pour son accueil chaleureux au sein de l'usine, la patience dont elle a fait preuve pour m'expliquer les procédés, ainsi que pour la confiance qu'elle a accordée à cette étude.

Dédicaces

À ma Maman,
Ton sourire fut mon premier refuge,
Tes prières murmurées à l'aube, mon bouclier.
Merci pour tes silences qui disaient "*Je crois en toi*"
Quand les mots manquaient.

À mon Papa,
Tes yeux fiers ont été ma boussole,
Ton étreinte, ma forteresse.
Merci d'avoir porté mes rêves sur tes épaules
Quand le chemin devenait trop lourd.

À mes Frères,
Mes compagnons de rires et de combats,
Vos mots "*Courage, tu vas y arriver !*" résonnent encore dans le silence de mes
veilles.
Vous étiez le soleil dans mes tempêtes.

A la mémoire de ma défunte grand-mère qui restera à jamais dans mon cœur

À la petite fille que j'étais,
Qui a cru malgré tout,
The scary news is, you're on your own now. But the cool news is, you're on your
own now

A toute ma famille

A mes amis

Abstract

This thesis provides an in-depth analysis of the ammonia production process implemented at the SORFERT plant, structured into two main chapters. The first chapter is dedicated to general aspects of ammonia, including its physicochemical properties, major industrial applications, and a detailed description of the UHDE process. This process encompasses primary and secondary reforming, synthesis gas purification, and high-pressure catalytic ammonia synthesis. The second chapter focuses on the optimization of operating conditions, with particular emphasis on the influence of the steam-to-carbon (S/C) ratio. It presents the calculations related to natural gas and steam flow rates aimed at maximizing the yield of the synthesis reactor, and offers a comprehensive thermodynamic and kinetic analysis of the Water-Gas Shift (WGS) reaction, which is critical to the overall efficiency of the process.

Keywords: Ammonia, UHDE Process, Primary Reforming, Secondary Reforming, Synthesis Gas, Steam-to-Carbon (S/C) Ratio, Water-Gas Shift (WGS) Reaction.

ملخص

يتناول هذا البحث دراسة معمقة لعملية إنتاج الأمونياك المعتمدة في مصنع سرفرت (SORFERT)، مستنداً إلى هيكلية تتألف من فصلين رئيسيين. يُخصص الفصل الأول للجوانب العامة المتعلقة بالأمونياك، بما في ذلك خصائصه الفيزيائية والكيميائية، وتطبيقاته الصناعية الرئيسية، بالإضافة إلى وصف مفصل لعملية UHDE. وتشمل هذه الأخيرة مراحل الإصلاح الأولي والثانوي، وتنقية غاز التخليق، والتخليق التحفيزي للأمونياك تحت ضغط عالٍ. أما الفصل الثاني، فيركز على تحسين ظروف التشغيل، مع إيلاء اهتمام خاص لتأثير نسبة البخار إلى الكربون (Steam-to-Carbon, S/C). ويعرض هذا الفصل الحسابات المتعلقة بتدفقات الغاز الطبيعي وبخار الماء بهدف تعظيم مردودية مفاعل التخليق، كما يقدم تحليلاً معمقاً من الناحيتين الديناميكية الحرارية والحركية لتفاعل تحويل غاز الماء (Water-Gas Shift - WGS)، والذي يُعدّ عنصراً أساسياً في كفاءة العملية الكلية. **الكلمات المفتاحية:** الأمونياك، عملية UHDE، الإصلاح الأولي، الإصلاح الثانوي، غاز التخليق، نسبة البخار إلى الكربون (Steam-to-Carbon, S/C)، تفاعل تحويل غاز الماء (Water-Gas Shift - WGS).

Résumé

Ce mémoire examine en profondeur le procédé de production d'ammoniac mis en œuvre au sein de l'usine SORFERT, en s'appuyant sur une structure articulée en deux chapitres principaux. Le premier chapitre est consacré aux aspects généraux de l'ammoniac, notamment ses propriétés physico-chimiques, ses principales applications industrielles, ainsi qu'une description détaillée du procédé UHDE. Ce dernier inclut les étapes de reformage primaire et secondaire, la purification du gaz de synthèse, et la synthèse catalytique de l'ammoniac à haute pression. Le second chapitre porte sur l'optimisation des conditions opératoires, avec un accent particulier sur l'influence du rapport vapeur/eau au carbone (Steam-to-Carbon, S/C). Il présente les calculs relatifs aux débits de gaz naturel et de vapeur d'eau visant à maximiser le rendement du réacteur de synthèse, et propose une analyse thermodynamique et cinétique approfondie de la réaction Water-Gas Shift (WGS), essentielle à l'efficacité globale du procédé.

Mots clés: Ammoniac, Procédé UHDE, Reformage primaire, Reformage secondaire, Gaz de

synthèse, Rapport vapeur/carbone (Steam-to-Carbon, S/C), Réaction Water-Gas Shift (WGS)

Table des matières

CHAPITRE I	4
I.1 INTRODUCTION	4
I.2. PROPRIETE PHYSICO-CHIMIQUE	5
I.3. UTILISATIONS	6
I.4 TOXICITE.....	7
I.5 PROCEDE DE FABRICATION DE L'AMMONIAC(UHDE).....	8
I.6.2 PRODUCTION D'HYDROGENE	13
DESULFURISATION	14
HYDROGENATION	14
REFORMAGE PRIMAIRE	15
REFORMAGE SECONDAIRE.....	16
CONVERSION DU MONOXYDE DE CARBONE EN DIOXYDE DE CARBONE.....	17
DECARBONATATION	18
METHANATION	19
I.8 SYNTHESE DE L'AMMONIAC	20
CHAPITRE II.....	24
II.1 INTRODUCTION	24
II.2 SOLUTIONS PROPOSEES	24
II.3 CHOIX OPTIMAL	26
II.4 CALCUL DU RAPPORT VAPEUR / CARBONE.....	26
II.4.2 CAS DESIGN.....	27
II.4.3 CAS REEL	28
II.4.4 CALCUL DE LA TENEUR EN CH ₄ RESIDUEL POUR CHAQUE V/C	29
II.4.5 CALCUL DU DEBIT DE VAPREUR POUR LE RATIO	30
II.5 MODELESATION	32
II.5.1 INTRODUCTION.....	32
II.5.2 ETUDE THERMODYNAMIQUE DE LA WGS.....	33
II.5.3 ETUDE CINETIQUE DE LA WGS.....	34

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Le procédé HB par Uhde.....	8
Figure I.2 procédé de désulfurisation du gaz naturelle.....	11
Figure I.3 reformage primaire.....	12
Figure I.4 Le reformage secondaire	13
Figure I.5 procédé de reformage dans HB.....	14
Figure I.6 conversions du Monoxyde de carbone en HTS & LTS.....	15
Figure I.7 procédé BASF de décarbonatation par MDEA dans HB.....	16
Figure I.8 le réacteur d'ammoniac avec 2 lit catalytique.....	18
Figure I.9 le deuxième réacteur et le troisième lit catalytique.....	19
Figure I.10 Procédé de synthèse d'ammoniac d'après Haber Boch.....	21
Figure II.1. Evolution de la constante d'équilibre en fonction de la température.....	29
Figure II.2. Suivi de la constante de vitesse en fonction de la température.....	31
Figure II.3. Evolution de la cinétique et thermodynamique en fonction de la température.....	32

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 fiche technique de l'ammoniac.....	4
Tableau I.2 les propriétés physico-chimiques de l'ammoniac	5
Tableau I.3 Masse volumique de l'ammoniac en fonction de la température.....	5
Tableau I.4 la composition du gaz naturelle.....	10
Tableau II.1 Paramètres de service pour le cas réel et le design	23
Tableau II.2 la conversion des composant on Kmol /h par carbone cas design.....	24
Tableau II.3 la conversion des composant on Kmol /h par carbone cas réel.....	25
Tableau II.4 la conversion de CH ₄ et ça teneur résiduel pour chaque S/C.....	26
Tableau II.5 le débit de vapeur pour chaque S/C.....	26
Tableau II.8 la Consommation énergétique pour la vapeur.....	27
Tableau II.9: Les caractéristiques de la réaction WGS catalysée par Fe-Cr	31

Nomenclature

HB: Haber Bosch

HTS: High Temperature Shift

LTS: Low Temperature Shift

WGS : Water Gas Shift

$S^0_{\text{gaz, 1bar}}$: Entropie molaire standard à l'état gazeux, à 1 bar

$\Delta_f H^0_{\text{gaz}}$: Enthalpie standard de formation à l'état gazeux

$\Delta_f H^0_{\text{liquide}}$: Enthalpie standard de formation à l'état liquide

$\Delta_{\text{vap}} H^0$: Enthalpie standard de vaporisation

Cp : Capacité thermique isobare

PCS : Pouvoir Calorifique Supérieur

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur

pKa : Constante d'acidité

T°fusion : Température de fusion

T°ébullition : Température d'ébullition

INTRODUCTION GENERALE

L'ammoniac (NH_3) est un composé chimique constitué d'un atome d'azote lié à trois atomes d'hydrogène. Ce gaz incolore, caractérisé par son odeur piquante et sa grande solubilité dans l'eau, occupe une place fondamentale dans de nombreux secteurs industriels et agricoles. Principalement utilisé pour la fabrication d'engrais azotés — notamment l'urée et le nitrate d'ammonium, qui représentent environ 80 % de la production mondiale. L'ammoniac joue un rôle crucial dans la sécurité alimentaire en augmentant significativement les rendements agricoles. Par ailleurs, il constitue une matière première essentielle dans la synthèse de divers composés chimiques, plastiques, explosifs et réfrigérants.

L'ammoniac est connu depuis l'Antiquité, où il était extrait principalement de la décomposition de matières organiques et de substances telles que le salpêtre. Son appellation dérive du terme latin « ammoniacus », en référence au temple d'Ammon en Égypte, lieu d'extraction historique du carbonate d'ammonium naturel.

Le véritable essor industriel de l'ammoniac débute au début du XXe siècle avec l'invention du procédé Haber-Bosch. Cette innovation, développée par Fritz Haber au laboratoire puis industrialisée par Carl Bosch, a permis la synthèse directe de l'ammoniac à partir d'azote atmosphérique et d'hydrogène, à grande échelle et à moindre coût. Cette avancée a révolutionné l'agriculture moderne en répondant aux besoins alimentaires croissants d'une population mondiale en expansion. Depuis lors, la production d'ammoniac s'est imposée comme un pilier de l'industrie chimique, avec des améliorations continues visant à optimiser l'efficacité énergétique et la durabilité des procédés.

Ce travail a été réalisé au sein de l'entreprise SORFERT (SONATRACH ORASCOM FERTILISANT), un acteur industriel de premier plan en Algérie, dotée d'une capacité de production de 4400 tonnes par jour. SORFERT occupe une position stratégique dans la filière nationale des engrais azotés.

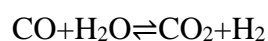
Pour maximiser le rendement en ammoniac, le procédé est réalisé dans des conditions spécifiques c'est-à-dire à une température entre 400 et 500 °C et une pression entre 150 et 300 bars en présence de catalyseur à base de fer (Fe) activé, souvent dopé avec de l'alumine (Al_2O_3) ou d'autres oxydes.

Toutefois, au fil du temps, la performance du catalyseur tend à se dégrader en raison de l'accumulation de composés inertes (CO, CO₂...), ce qui entraîne une baisse notable de l'efficacité du procédé de synthèse. Le rendement actuel de conversion, évalué à 19 %, reste inférieur au rendement théorique attendu de 23 %.

L'objectif de cette étude est d'améliorer l'efficacité de la production d'ammoniac sans modifier le catalyseur utilisé dans le procédé. Pour ce faire, l'accent est mis sur l'augmentation du rapport vapeur d'eau/méthane (H₂O/CH₄) au niveau de l'unité de reformage primaire, responsable de la conversion du méthane en monoxyde (CO) et dioxyde de carbone (CO₂). Une conversion incomplète du méthane peut entraîner l'accumulation de gaz inertes dans la boucle de synthèse, ce qui dépasse la tolérance du catalyseur et perturbe l'équilibre du procédé Haber-Bosch.

L'étude s'articule autour de deux volets principaux :

Le premier chapitre présente des généralités sur l'ammoniac ainsi que le procédé historique de sa synthèse, le procédé Haber-Bosch. Il décrit les différentes étapes nécessaires à la production industrielle d'ammoniac. Le deuxième chapitre est consacré à la solution proposée qui est l'augmentation du rapport S/C tout en préservant le catalyseur. Il met en évidence l'importance du rapport vapeur/carbone (S/C), en détaillant ses calculs et en examinant son influence sur la teneur résiduelle en méthane (CH₄) ainsi que sur la production d'hydrogène (H₂), élément clé du processus de synthèse de l'ammoniac (NH₃). Une dernière partie est consacrée à la modélisation de la réaction **Water–Gas Shift (WGS)**, définie par l'équilibre:



Cette réaction joue un rôle central dans la production industrielle d'hydrogène, indispensable à la synthèse de l'ammoniac. L'étude porte sur l'analyse cinétique et thermodynamique de cette réaction, suivie d'une modélisation détaillée. L'objectif est de déterminer les paramètres optimaux du procédé et d'en proposer une interprétation pertinente du point de vue physico-chimique.

CHAPITRE I : GENERALITES

I.1 INTRODUCTION

L'ammoniac (NH_3) est un composé chimique comportant un atome d'azote (N) et trois atomes d'hydrogène (H) existant à l'état liquide ou gazeux. Sous la pression atmosphérique et à 20°C , l'ammoniac, dont la fiche technique est représentée dans le tableau I.1 [1], est un gaz incolore d'odeur caractéristique piquante et irritante.

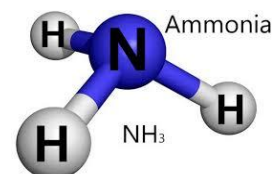


Tableau I.1: Fiche technique de l'ammoniac

Nom	Détails	
Ammoniac	Famille chimique	Composé inorganique de l'azote
	Numéro CAS	7664-41-7
	Numéro CE	231-635-3
	Numéro index	007-001-00-5
	Synonyme	Ammoniac anhydre

Dans l'industrie, l'ammoniac est classé en trois catégories principales: l'ammoniac « gris », « bleu » et « vert ». Ces désignations ne renvoient ni à une différence de composition chimique ni à une couleur physique de la molécule d'ammoniac (NH_3), qui reste identique — un gaz ou un liquide incolore à l'état pur. Il s'agit plutôt de classifications associées aux procédés de production et à leur empreinte carbone respective, en lien avec les enjeux de transition énergétique.

L'ammoniac gris, qui représente environ 90 % de la production mondiale actuelle, est produit par vaporeformage du gaz naturel selon le procédé Haber-Bosch, un procédé fortement émetteur de dioxyde de carbone (CO_2). L'ammoniac bleu repose sur le même procédé, mais intègre des technologies de capture et de stockage du CO_2 (CSC), ce qui permet de réduire significativement son impact environnemental. Enfin, l'ammoniac vert est synthétisé à partir d'hydrogène issu de l'électrolyse de l'eau, alimentée exclusivement par des sources d'énergie renouvelable, ce qui en fait une option à très faible émission de carbone [2].

I.2. PROPRIÉTÉ PHYSICO-CHIMIQUE

Les principales données physico-chimiques de l'ammoniac sont regroupées dans le tableau I.2 [2].

Tableau I.2: Propriétés physico-chimiques de l'ammoniac

Propriétés chimiques	
Formule brute	NH_3
Masse molaire	$17,0305 \pm 0,0004 \text{ g/mol}$; H: 17,76%, N: 82,25%,
pKa	9,23
Propriétés physiques	
T°fusion	$-77,74 \text{ }^\circ\text{C}$
T°ébullition	$-33,35 \text{ }^\circ\text{C}$
Solubilité	540 g L^{-1} dans l'eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$
Densité/air ($\rho_{\text{air}} = 1$)	0,8
T° d'auto-inflammation	$651 \text{ }^\circ\text{C}$
Thermochimie	
$S^\circ_{\text{gaz}, 1 \text{ bar}}$	$192,77 \text{ J/mol K}$
$\Delta H^\circ_f \text{ gaz}$	$-46,222 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($24,85 \text{ }^\circ\text{C}$)
$\Delta H^\circ_f \text{ liquide}$	$-40,2 \text{ kJ/mol}$
$\Delta H^\circ_{\text{vap}}$	$19,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($1 \text{ atm}, 25^\circ\text{C}$)
C_p	$2105,6 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ($200 \text{ }^\circ\text{C}$)
PCS	$382,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($25^\circ\text{C}, \text{ gaz}$)
PCI	$317,1 \text{ kJ mol}^{-1}$

Sa densité à l'état liquide varie selon la température comme indiqué dans le tableau I.3.

Tableau I.3: Masse volumique de l'ammoniac liquide en fonction de la température

Température ($^\circ\text{C}$)	-40	-33,4	-20	-10	0	10	15	20	30	50	100	132,4
Masse volumique (kg m^{-3})	690	679	659	647	634	621	617	607	592	558	452	253

I.3. UTILISATIONS

La production mondiale d'ammoniac a connu une croissance significative, dépassant les 140 millions de tonnes par an. Ce composé joue un rôle central dans l'industrie chimique. Actuellement, l'ammoniac dit « gris » domine le marché : il est principalement destiné à la production d'engrais (environ 80 % de la demande), mais aussi à celle d'explosifs, de carburants et de polymères. Toutefois, dans le contexte de la transition énergétique, le rôle de l'ammoniac évolue profondément. Les formes décarbonées — dites « vertes » ou « bleues » — suscitent un intérêt croissant en tant que carburants zéro émission, notamment pour le transport maritime à grande échelle, et comme vecteurs énergétiques stratégiques pour le stockage et le transport de l'hydrogène renouvelable. Ce potentiel est renforcé par sa combustion propre, qui ne génère ni dioxyde de carbone (CO₂) ni monoxyde de carbone (CO), faisant de l'ammoniac un élément clé dans le développement d'une économie bas carbone. Les principales utilisations sont:

❖ **Industrie des engrais** (≈ 80 % de la consommation mondiale):

L'ammoniac est un précurseur clé dans la production d'engrais azotés tels que le nitrate d'ammonium, l'urée et les solutions ammoniacales. Il joue un rôle fondamental dans l'amélioration des rendements agricoles.

❖ **Synthèse de produits chimiques:**

Il est utilisé comme matière première dans la fabrication de composés tels que: l'acide nitrique (par oxydation catalytique), les amines, les nitriles et les explosifs (ex. : nitrate d'ammonium-fuel oil, ou ANFO).

❖ **Secteur énergétique (en émergence):**

Vecteur d'hydrogène : L'ammoniac peut être utilisé pour le transport et le stockage de l'hydrogène renouvelable sous forme liquide ou gazeuse.

Carburant alternatif : Il est étudié comme carburant zéro-émission, notamment pour le transport maritime, en raison de sa densité énergétique et de sa combustion sans émission de CO₂.

❖ Réfrigération industrielle:

Grâce à ses excellentes propriétés thermodynamiques, l'ammoniac est employé comme fluide frigorigène dans les systèmes de réfrigération à grande échelle (froid industriel, agroalimentaire).

❖ Traitement des gaz industriels :

Il est utilisé pour la réduction catalytique sélective (SCR) ou non catalytique (SNCR) des oxydes d'azote (NO_x) dans les gaz de combustion, notamment dans les centrales thermiques et les incinérateurs.

❖ Pharmacie et produits de consommation:

On le retrouve à faible concentration dans certains produits nettoyants, et il peut servir dans la synthèse de médicaments ou de solvants organiques.

I.4 TOXICITE

La toxicité de l'ammoniac gazeux est principalement liée à sa forte solubilité dans l'eau ainsi qu'à l'alcalinité élevée des solutions qu'il forme, ce qui en fait un agent particulièrement agressif pour les muqueuses et les voies respiratoires. Sous forme liquide, l'ammoniac provoque des brûlures cryogéniques en cas de contact direct avec la peau, en raison de sa température extrêmement basse, entraînant le gel des tissus. Par ailleurs, la production actuelle d'ammoniac — majoritairement de type « gris » — est responsable d'environ 1,8 % des émissions mondiales de dioxyde de carbone (CO_2), ce qui en fait un enjeu environnemental majeur.

Les pictogrammes de danger associés à l'ammoniac sont les suivants :

H221: Gaz inflammable

H314 : Provoque des brûlures de la peau et des lésions oculaires graves

H331: Toxique par inhalation

H400: Très toxique pour les organismes aquatiques

L'étiquetage de danger correspondant est illustré à la figure I.1 [3].

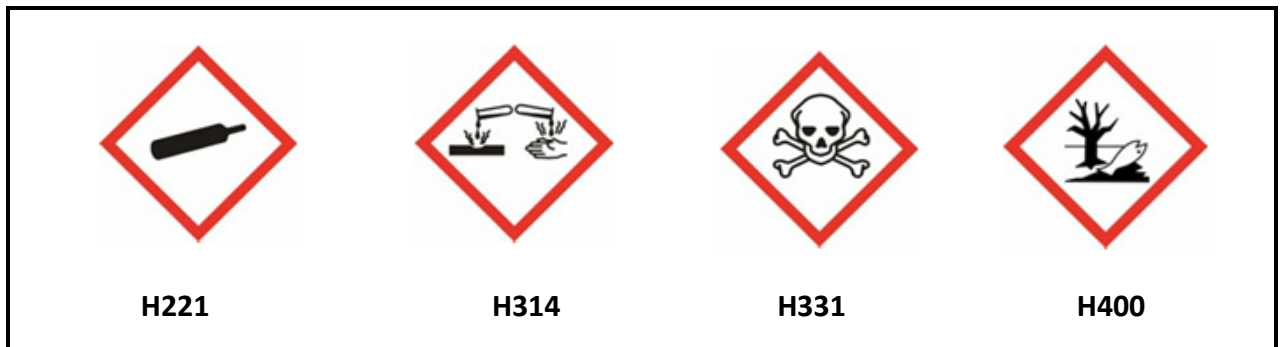


Figure I.1 : Etiquette du danger lié à l'ammoniac

I.5 PROCI

La synthèse industrielle de l'ammoniac est réalisée selon le procédé dit « Haber-Bosch », mis en œuvre à haute pression et haute température, notamment par la technologie développée par Uhde. Ce procédé conventionnel constitue la principale voie de production de l'ammoniac (NH_3) à l'échelle mondiale. Il s'agit du premier procédé chimique industriel ayant tiré parti de la haute pression pour favoriser une réaction chimique.

Le procédé Haber-Bosch (HB) repose sur la combinaison directe de l'azote (N_2), extrait de l'air, et de l'hydrogène (H_2), généralement issu du vaporeformage du méthane. La réaction est catalysée par un matériau majoritairement à base de fer, ce qui permet de réduire la température de fonctionnement nécessaire. L'efficacité de la réaction est améliorée par l'augmentation de la pression et la réduction de la température, selon les principes de l'équilibre chimique de Le Chatelier.

Dans les conditions industrielles, la réaction est généralement conduite à des pressions comprises entre 200 et 400 atmosphères, et à des températures variant de 400 à 650 °C (750 à 1200 °F). Malgré l'évolution des technologies et l'introduction de certaines optimisations, le procédé Haber-Bosch demeure la méthode la plus économiquement viable pour la fixation de l'azote à l'hydrogène, et représente toujours un pilier fondamental de l'industrie chimique mondiale [5]. Le principe du procédé peut être résumé par l'équation chimique suivante :



La production d'hydrogène (H_2) repose principalement sur l'utilisation d'eau brute ou d'hydrocarbures légers présents dans le gaz naturel et le naphta. Quant à l'azote (N_2), il est généralement extrait de l'air atmosphérique [6]. Le procédé de synthèse de l'ammoniac comprend plusieurs étapes successives, parmi lesquelles on peut citer :

I.5.1 Production d'hydrogène

- Génération de H_2 par vaporeformage du CH_4 :
 - Désulfuration du gaz naturel
 - Reforming primaire
 - Reforming secondaire
- Purification du H_2 (traitement du gaz de synthèse) :
 - Conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone (HTS<S)
 - Décarbonatation
 - Méthanisation

I.5.2 Dans le réacteur chimique

- Production catalytique de $NH_3(g)$ en combinant $H_2(g)$ et $N_2(g)$ (synthèse)

I.5.3 Aval du réacteur chimique

- Distinguer les produits et les réactifs par liquéfaction.
 - Sérié de réfrigération
- Recyclage des molécules restantes.
- Stockage

I.5.4 Récupération de l'énergie thermique émise

Dans chaque étape il y'a des processus basés sur des paramètres opératoires et des matières premières, selon le procédé HB, la production d'ammoniac est basé sur le reformage à la vapeur du gaz naturel. Le schéma du procédé HB par Uhde est représenté surla figure I.2.

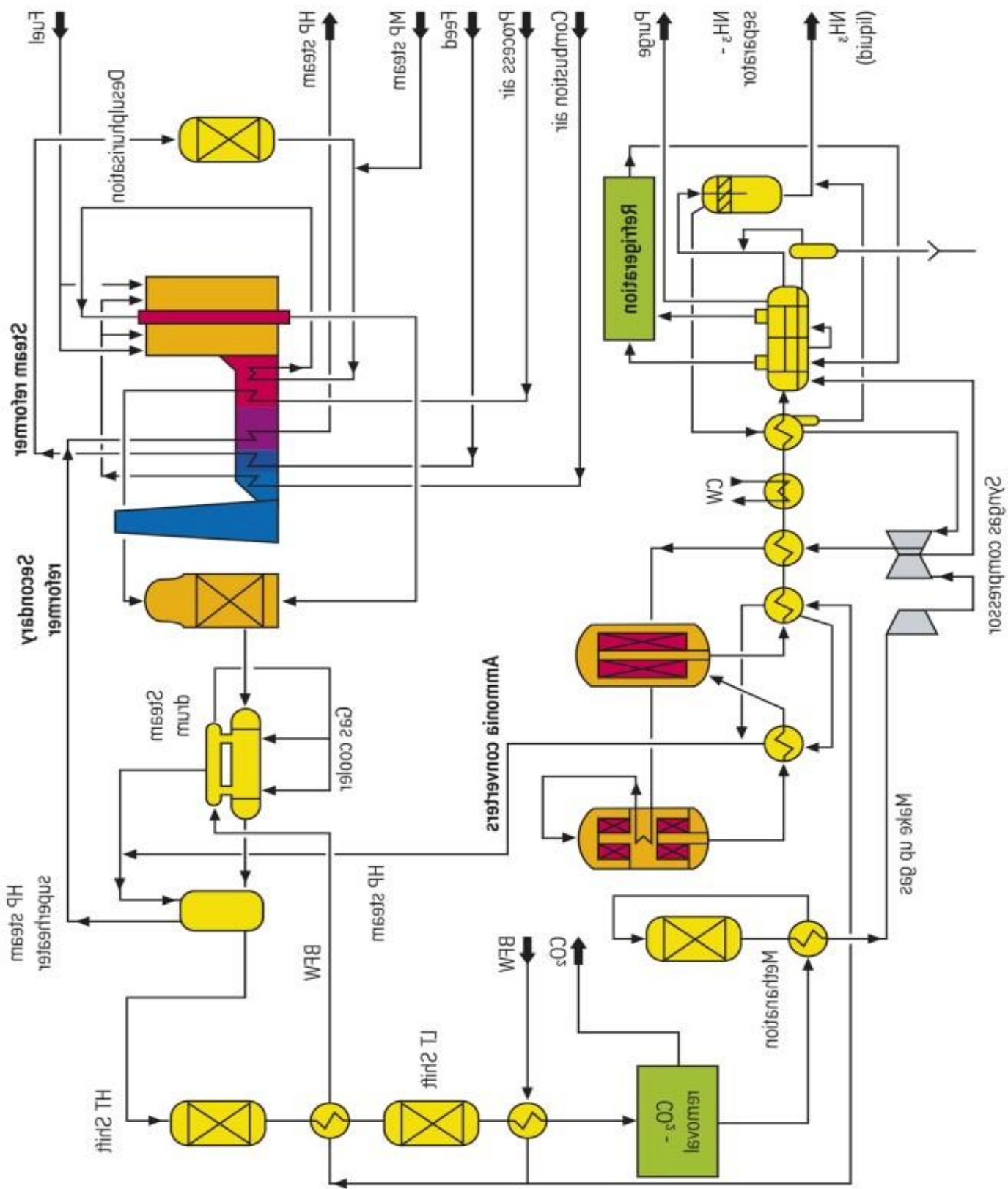


Figure I.2 : Schéma général du procédé Haber-Boch

CHAPITRE I

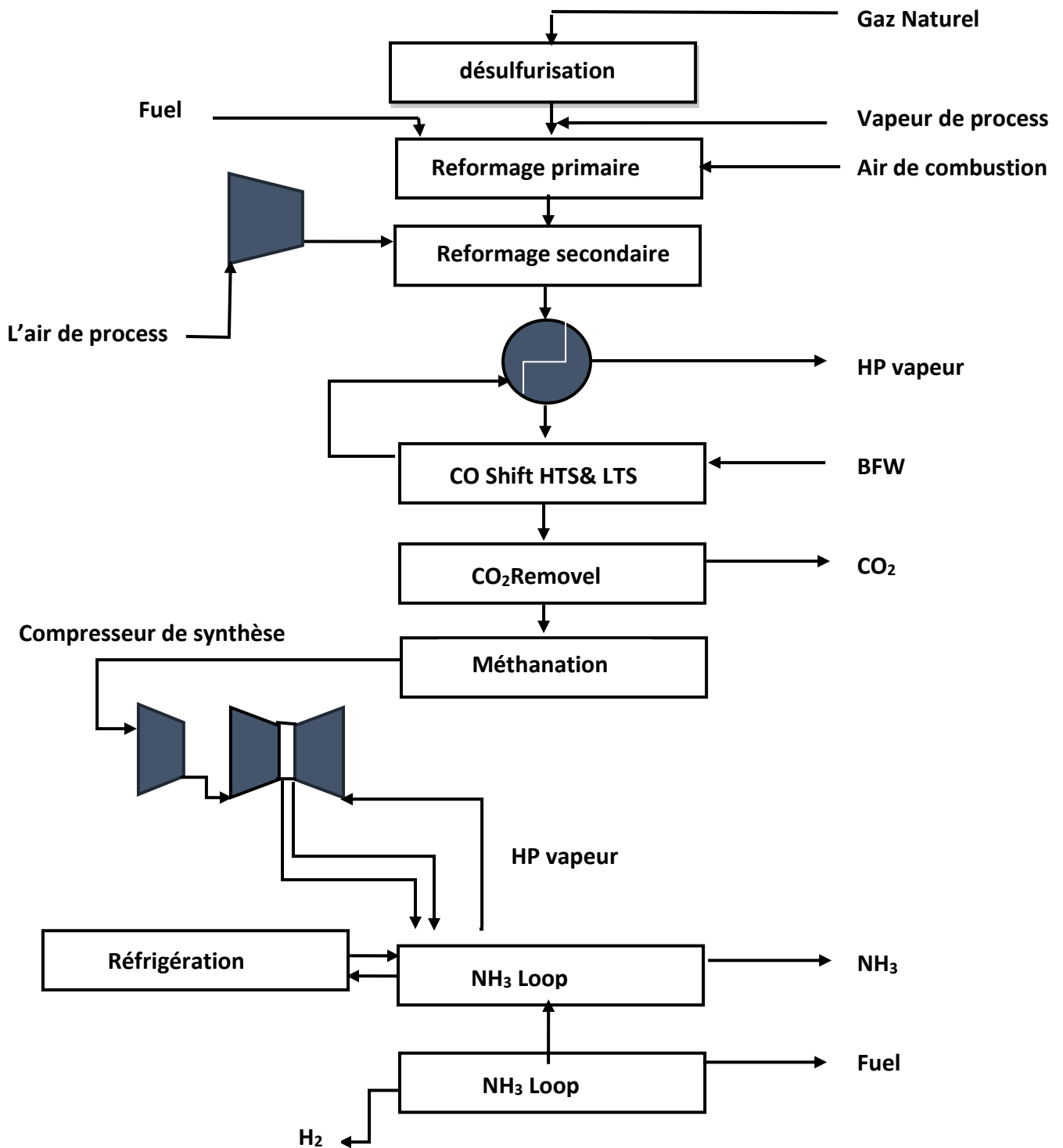


Schéma de processus pour la fabrication d'ammoniac conventionnel.

I.6 MATIERES PREMIERES DU PROCEDE

I.6.1 Gaz naturel

Le gaz naturel ainsi que certaines coupes pétrolières constituent les principales sources de gaz de synthèse, utilisé notamment pour la production d'hydrogène. En conséquence, environ 70 % de la production mondiale d'ammoniac repose sur l'utilisation du gaz naturel comme matière première. Ce choix s'explique par plusieurs avantages : un coût de production relativement faible, un impact environnemental réduit comparé à d'autres sources fossiles, et un investissement en infrastructure plus modéré, les unités de production étant plus simples à déployer. La composition typique du gaz naturel est présentée dans le tableau I.4.

Tableau I.4: Composition du gaz naturel

Composants	Formule chimique	%
Méthane	CH ₄	75,00
Éthane	C ₂ H ₆	15,00
Propane	C ₃ H ₈	5,00
Butane	C ₄ H ₁₀	0,45
I-Butane	iC ₄ H ₁₀	0,30
Pentane	C ₅ H ₁₂	0,10
i-Pentane	iC ₅ H ₁₂	0,09
Azote	N ₂	2,74
Dioxyde de carbone	CO ₂	1,3
Hélium	He	0,02

- L'oxygène de l'air atmosphérique
- L'azote de l'air atmosphérique
- La vapeur d'eau

I.6.2 Production d'hydrogène

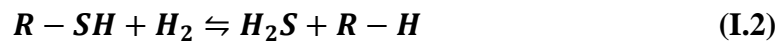
La production de H₂ est réalisée par vaporeformage du CH₄. Au préalable, le gaz naturel subit une succession de traitement qui sont:

➤ Désulfuration

Dans le cadre de la production d'hydrogène par reformage des hydrocarbures, l'élimination complète du soufre contenu dans la charge est une condition préalable indispensable à la préservation de l'activité catalytique. En effet, une unité de production d'ammoniac comporte généralement au moins cinq types de catalyseurs, tous sensibles à la contamination par les composés soufrés. L'une des premières étapes du processus de désulfuration consiste en l'hydrogénation catalytique des composés soufrés organiques, afin de les convertir intégralement en sulfure d'hydrogène (H_2S), forme plus facilement extractible lors des étapes ultérieures de purification [7].

➤ Hydrogénation

Les composés soufrés, tels que le sulfure de carbone (COS) et les mercaptans, sont convertis en sulfure d'hydrogène (H_2S) par réaction avec l'hydrogène présent dans le gaz à traiter. Cette réaction d'hydrogénation s'effectue à une température comprise entre 350 et 400 °C, en présence d'un catalyseur à base de cobalt-molybdène. Dans le premier réacteur de désulfuration, les composés soufrés organiques sont transformés en H_2S sur un lit catalytique de cobalt, selon la réaction suivante :



La teneur en hydrogène dans le gaz à traiter est généralement comprise entre 2 et 5 % en volume. Cet hydrogène provient le plus souvent du recyclage d'une fraction du gaz de synthèse produit en aval du procédé.

➤ Désulfuration finale

La désulfuration finale vise à éliminer presque totalement le soufre résiduel de la matière première destinée au four de reformage. À partir d'une charge initiale déjà appauvrie en soufre, cette étape permet d'atteindre une teneur résiduelle maximale admissible de 0,1 ppm. L'élimination complète du soufre est assurée par une réaction chimique irréversible entre le sulfure d'hydrogène (H_2S) et l'oxyde de zinc (ZnO), conformément à l'équation suivante :



A) Reformage primaire

La section de reformage se divise en deux parties principales, dont la première est appelée reformeur primaire. Dans cette unité, un mélange gazeux composé de méthane et de vapeur d'eau, dans un rapport molaire typique de 4:1, est introduit dans des tubes de réaction portés à une température comprise entre 800 et 900 °C et sous une pression variant de 15 à 30 bars. Le catalyseur utilisé est généralement à base de nickel, en raison de son efficacité dans les réactions de reformage à la vapeur. Le reformage catalytique conduit à la conversion du méthane en hydrogène (H₂), monoxyde de carbone (CO) et dioxyde de carbone (CO₂), avec un taux de conversion avoisinant 65 % pour le méthane à l'entrée. L'énergie nécessaire à la réaction endothermique est fournie par des brûleurs alimentés au gaz, disposés autour du four selon différentes configurations : chauffage latéral, supérieur ou inférieur.

Un banc de convection est intégré à l'installation afin de récupérer la chaleur résiduelle générée à l'intérieur du caisson du four, notamment celle contenue dans les gaz de combustion. Cette énergie est réutilisée pour alimenter plusieurs processus auxiliaires, tels que le chauffage supercritique de la vapeur et le préchauffage de l'air de combustion [8]. Le reformage primaire repose sur les réactions suivantes :



Les réactions (4) et (5) sont endothermiques et la réaction (6) est exothermique.

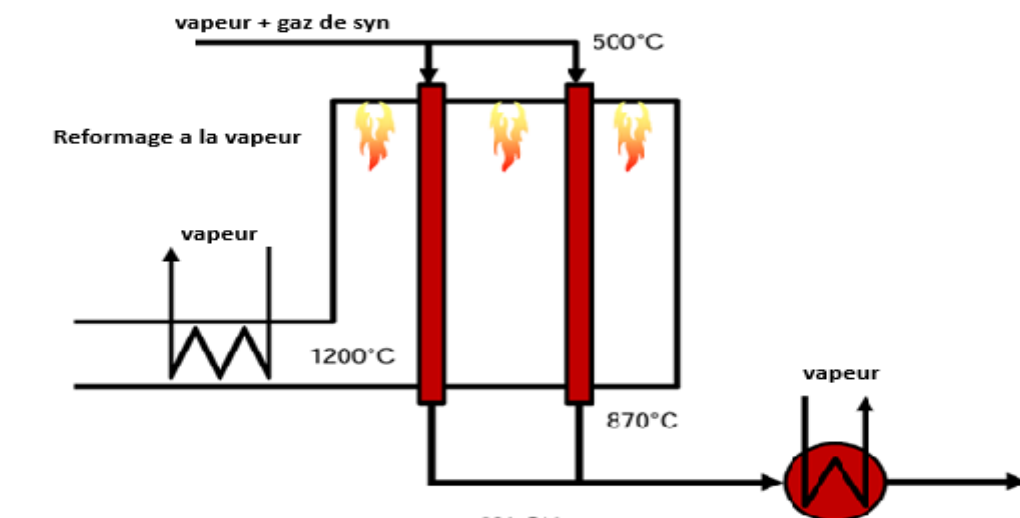


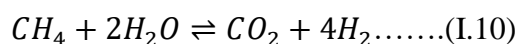
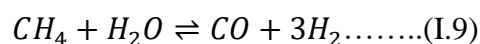
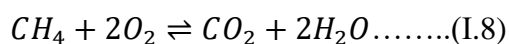
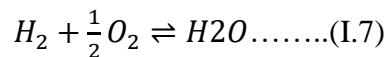
Figure I.3: reformage primaire

CHAPITRE I

B) Reformage secondaire

Le reformeur secondaire à injection d'air joue un rôle essentiel dans les unités de production d'ammoniac à partir de gaz naturel, car il constitue le moyen le plus direct d'introduire l'azote (N₂) nécessaire à la synthèse de l'ammoniac. Contrairement au reformeur primaire tubulaire, le reformeur secondaire fonctionne en régime adiabatique et sous des conditions de service plus sévères. Dans cette unité, la chaleur requise pour poursuivre la réaction de reformage est générée par la combustion partielle des hydrocarbures avec l'air injecté. Cette combustion, bien qu'exothermique, conduit à une élévation importante de la température du mélange réactionnel. Une conception rigoureuse du réacteur est donc nécessaire pour garantir la stabilité, la fiabilité et la sécurité du fonctionnement dans ces conditions extrêmes.

Le gaz partiellement converti issu du reformeur primaire est introduit dans le reformeur secondaire, où il est mélangé à un flux contrôlé d'air comprimé et préchauffé (à environ 500 °C et 40 bars). Afin de compléter la réaction endothermique amorcée en amont, la température du mélange est portée d'environ 780 °C à près de 1200 °C par combustion partielle. L'essentiel du méthane (CH₄) résiduel est alors converti dans une zone adiabatique contenant un lit catalytique, permettant d'atteindre une teneur résiduelle en CH₄ inférieure ou égale à 0,5 %, comme observé dans les unités conventionnelles. Les principales réactions chimiques se produisant au sein du reformeur secondaire sont les suivantes :



Les réactions (7) et (8) sont exothermiques et les réactions (9) et (10) sont endothermiques [9].

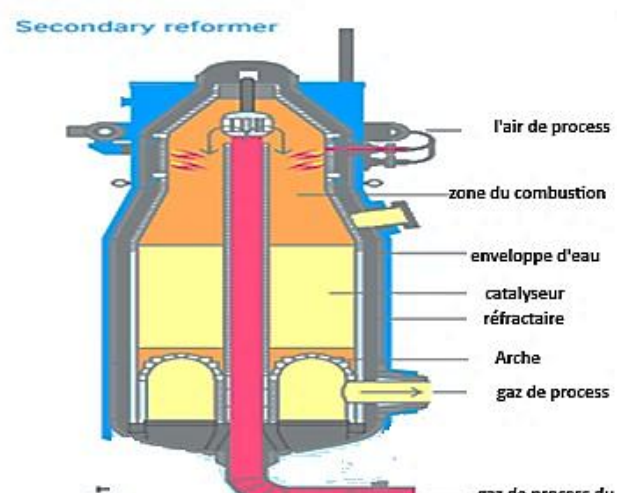


Figure I.4 : Reformage secondaire

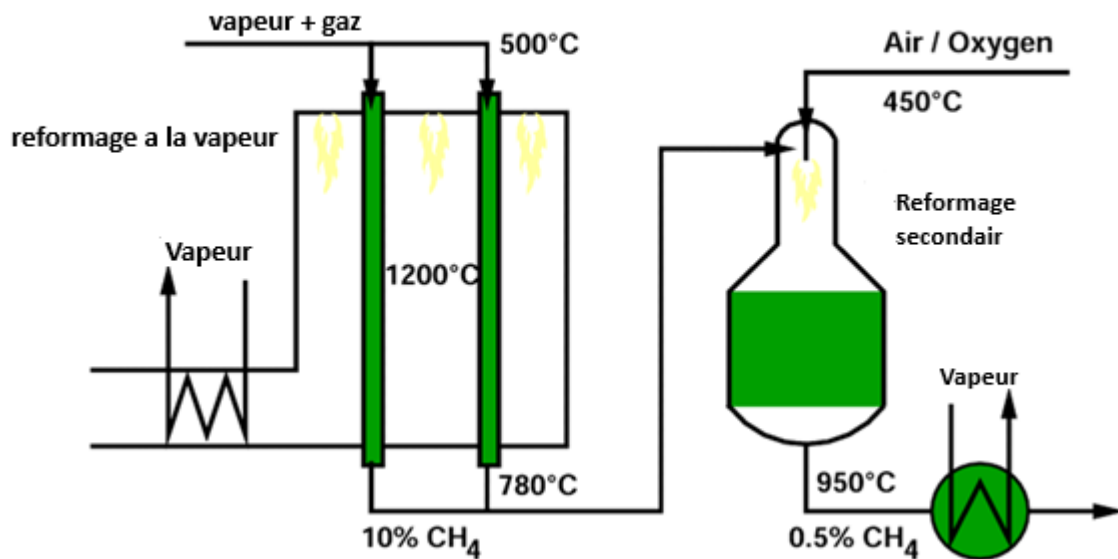
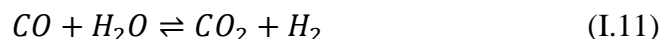


Figure I.5 : Procédé de reformage

C) Conversion du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone

Afin de répondre aux exigences de pureté du combustible synthétique dérivé de l'ammoniac, il est impératif d'éliminer entièrement les oxydes de carbone présents dans le gaz de synthèse. La première étape de ce processus repose sur la conversion du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂) par réaction avec la vapeur d'eau, selon une réaction de décalage (water-gas shift). Le dioxyde de carbone formé pourra ensuite être séparé dans les étapes ultérieures de purification. La réaction chimique associée à cette opération de conversion est donnée ci-dessous:



La conversion catalytique du monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO₂) et hydrogène (H₂) s'effectue en deux étapes successives, réparties sur deux unités distinctes :

- la première, opérant à haute température, est désignée par l'acronyme HTS (High Temperature Shift),
- la seconde, à basse température, est appelée LTS (Low Temperature Shift).

a) Conversion à haute température (HTS)

Le gaz en sortie du reformeur secondaire est d'abord refroidi par des échangeurs de chaleur, ce qui permet de récupérer l'énergie thermique résiduelle pour la production de vapeur supercritique. Ce gaz refroidi est ensuite introduit dans le réacteur HTS, qui contient un

catalyseur composé principalement d'oxyde de fer(III) (Fe_2O_3) et d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) [10].

a) Conversion à basse température (LTS)

Dans la seconde étape de conversion, réalisée à basse température (environ $200\text{ }^\circ\text{C}$), le gaz est traité en présence d'un catalyseur constitué d'oxyde de cuivre (CuO), d'oxyde de zinc (ZnO) et d'oxyde de chrome (Cr_2O_3) dispersés sur une matrice d'alumine. Avant d'entrer dans le réacteur LTS (Low Temperature Shift), le gaz est préalablement refroidi à l'aide d'un échange thermique avec l'eau de chaudière. Cette étape permet de poursuivre la conversion résiduelle du monoxyde de carbone (CO), abaissant sa teneur dans le gaz à des niveaux très faibles, généralement autour de 0,5 % en volume à la sortie de l'unité [11].

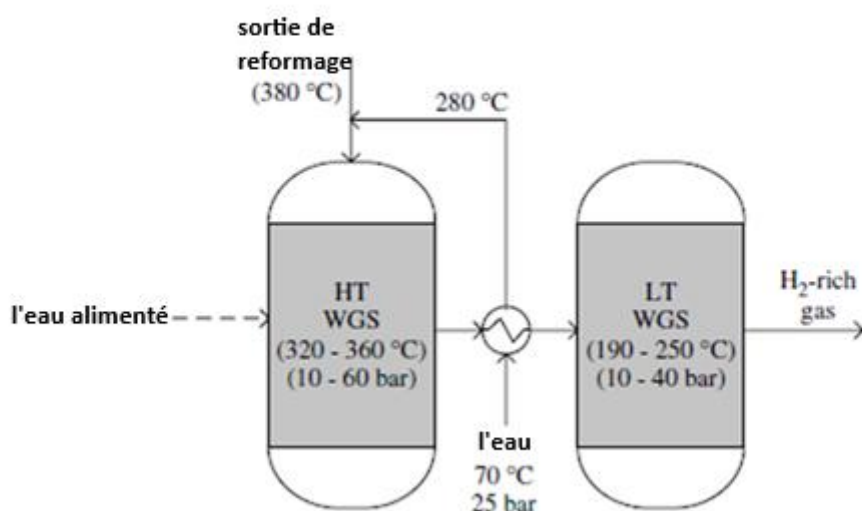


Figure I.6: Conversions du monoxyde de carbone en HTS & LTS

D) Décarbonatation

Le principal produit issu du procédé de conversion eau-gaz (Water Gas Shift, WGS) est le dioxyde de carbone (CO_2), qui doit être éliminé du gaz de synthèse avant la synthèse de l'ammoniac. Cette opération de décarbonatation repose sur l'absorption du CO_2 à l'aide d'un solvant adapté, capable de le dissoudre efficacement sous pression. À l'heure actuelle, plusieurs types de solvants sont utilisés, classés en deux grandes catégories : les solvants physiques et les solvants chimiques, le choix dépendant principalement de la concentration en CO_2 du flux traité.

Dans le cadre du procédé Haber-Bosch, la décarbonation est généralement effectuée à l'aide de solvants chimiques dérivés des alcanolamines, parmi lesquels le monoéthanolamine (MEA) et, plus couramment, la méthyl-diéthanolamine (MDEA) [12]. L'utilisation de la MDEA constitue une technique de référence pour l'élimination du CO_2 dans les mélanges gazeux contenant de l'hydrogène (H_2) et de l'azote (N_2), en amont de la synthèse d'ammoniac. Le procédé d'absorption au moyen de la MDEA se décompose en trois étapes essentielles, chacune jouant un rôle déterminant dans l'efficacité énergétique et la durabilité globale du procédé industriel.

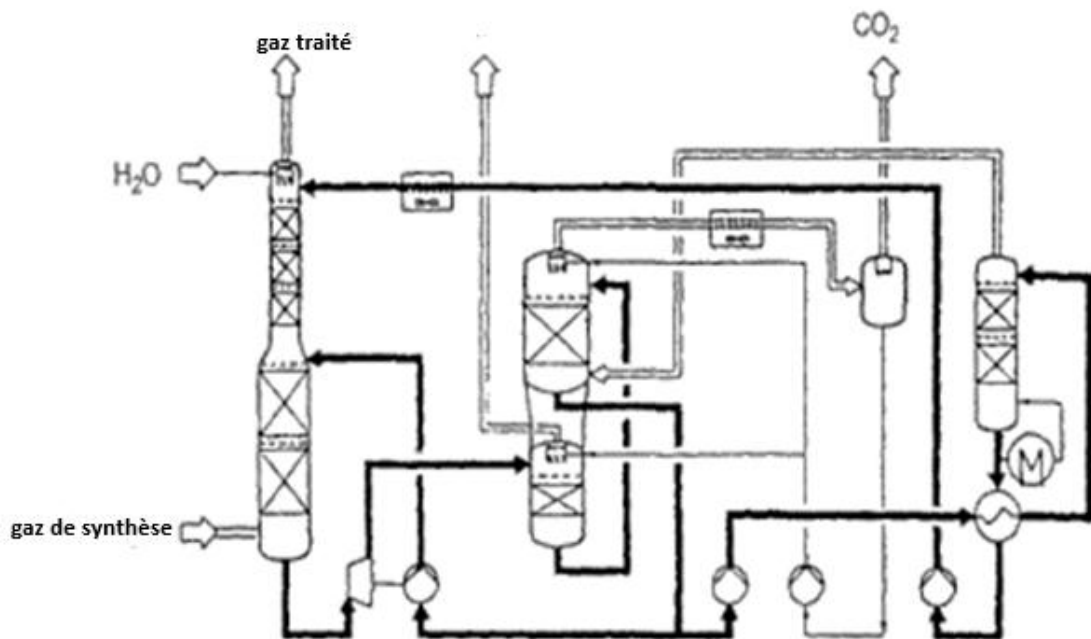


Figure I.7 : Procédé de décarbonatation par MDEA (BASF)

E) Méthanation

Après l'élimination majeure des oxydes de carbone par la réaction de décalage (Water Gas Shift) suivie de la captation du dioxyde de carbone (CO_2), le gaz de synthèse issu des unités de reformage à la vapeur pour la production d'ammoniac contient encore des traces résiduelles de monoxyde de carbone (CO), généralement comprises entre 0,2 et 0,5 % en volume, ainsi que de CO_2 , à des concentrations allant de 0,005 à 0,2 % en volume.

Dans le cas des procédés d'oxydation partielle, la teneur résiduelle en CO après la conversion est plus élevée, typiquement de l'ordre de 1,5 à 2,5 %. Ces composés, ainsi que l'humidité éventuellement présente, doivent être réduits à des niveaux extrêmement faibles (de l'ordre du

ppm), car toute substance contenant de l'oxygène est fortement toxique pour le catalyseur de synthèse de l'ammoniac [13].

L'étape de méthanation, qui consiste à convertir les oxydes de carbone en méthane (CH_4), permet d'atteindre cette pureté. Elle représente une solution simple, efficace et largement utilisée dans les unités de reformage à la vapeur pour abaisser les concentrations de CO et de CO_2 à des niveaux inférieurs à 10 ppm. Cette réaction est en réalité l'inverse du reformage à la vapeur du méthane, et s'inscrit dans la logique de valorisation énergétique des gaz résiduels.



La réaction de méthanation est conduite en présence d'un catalyseur au nickel supporté, à une pression comprise entre 25 et 35 bars, et à une température située entre 250 et 350 °C. Cette étape est intégrée dans la section de méthanation de l'unité de reformage à la vapeur.

I.8 SYNTHÈSE DE L'AMMONIAC

Après méthanation, le gaz de synthèse est d'abord débarrassé de sa phase liquide par détente puis refroidi. Il est ensuite mélangé à un flux riche en hydrogène issu du système de récupération avant d'être aspiré par un compresseur en quatre étages. Le premier étage, ou make-up, compresse environ 80 % du flux total, combinant gaz frais (N_2/H_2) et gaz recyclés non convertis. Les trois premiers étages élèvent la pression du mélange stœchiométrique de 35–39 bars à 120–150 bars. Le quatrième étage, dédié à la recompression des gaz recyclés, augmente la pression des résidus de 50–80 bars jusqu'à la pression finale de 200–210 bars, adaptée à l'entrée du réacteur de synthèse.

La configuration du procédé assure le maintien d'un rapport molaire optimal N_2/H_2 , indispensable pour maximiser le rendement de conversion, pouvant dépasser 19 %. Elle favorise également une réduction significative de la consommation énergétique par la réutilisation des gaz non convertis. En conditions industrielles, la synthèse de l'ammoniac est thermodynamiquement limitée, avec une conversion partielle de 20 à 25 % par passage unique à travers le catalyseur à base de fer, opérant sous une pression de 190 à 250 bars et une température de 350 à 500 °C [14].

Pour contrôler la chaleur exothermique de la synthèse d'ammoniac, les réacteurs sont équipés de tubes de refroidissement intégrés dans les lits catalytiques. Ces tubes transfèrent la chaleur soit vers le gaz d'alimentation pour atteindre la température d'activation, soit vers un fluide de refroidissement externe, assurant ainsi la stabilité thermique du procédé. Le gaz d'alimentation circule dans l'échangeur de chaleur, où il est refroidi puis mélangé à un flux de gaz froid pour ajuster précisément sa température avant son entrée dans le premier lit catalytique, garantissant des conditions optimales de réaction. Le gaz circule radialement dans le premier lit catalytique, puis est refroidi dans l'échangeur inter-lits côté coquille avant d'entrer dans le second lit. Ce refroidissement intermédiaire contrôle la température pour optimiser la conversion et préserver le catalyseur, assurant une réaction catalytique efficace sous conditions thermodynamiques et cinétiques maîtrisées.

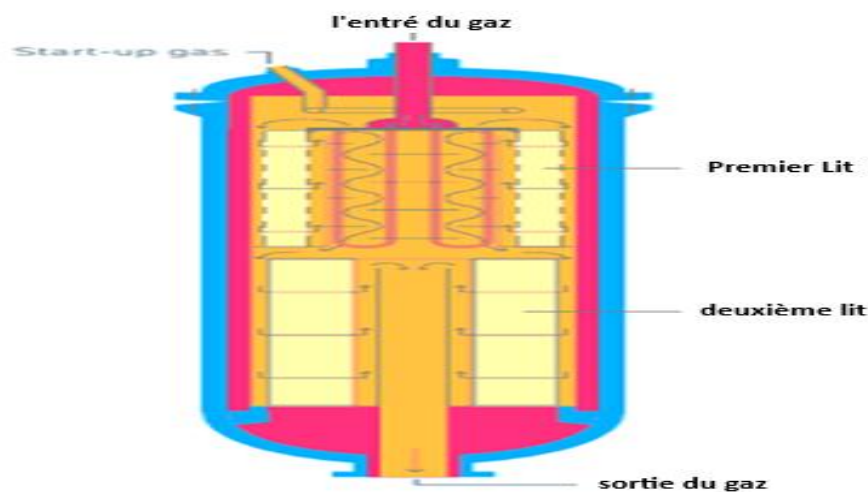


Figure I.8: Réacteur de production d'ammoniac avec 2 lits catalytiques

Dans les réacteurs de synthèse d'ammoniac, une distribution graduée du catalyseur est adoptée, avec une quantité croissante de catalyseur des lits supérieurs vers les inférieurs, afin de s'adapter au profil thermique décroissant. L'introduction directe du gaz d'alimentation est rendue possible par une trempe thermique en amont. La réaction fortement exothermique entraîne une élévation rapide de température dans le premier lit, suivie d'un refroidissement intermédiaire par injection

de gaz recyclé, optimisant ainsi les conditions thermodynamiques avant les lits suivants.

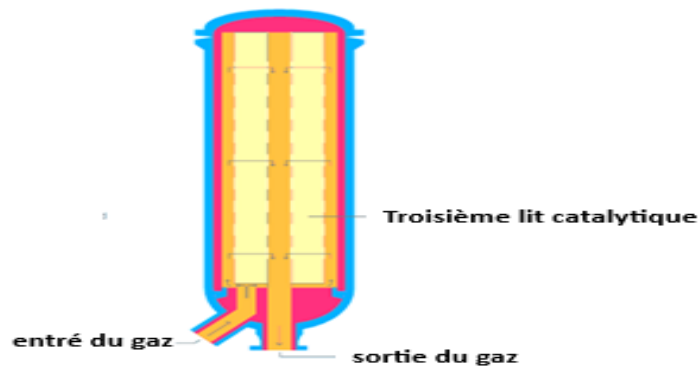


Figure I.9: Réacteur 2 contenant le 3^{ème} lit catalytique

En aval du réacteur de synthèse, l'ammoniac est séparé des gaz inertes par liquéfaction. Grâce à sa forte solubilité dans l'eau. Il est, ensuite, récupéré par absorption, puis libéré par détente dans un *stripper*. L'eau ammoniacale est recyclée après refroidissement, tandis que l'ammoniac purifié est compressé et condensé. La régulation thermique du système repose sur des échanges de chaleur entre les phases gazeuse et liquide, avec des températures de fonctionnement comprises entre $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $8\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1. Recyclage des molécules restantes

Dans un système à trois lits catalytiques, environ 17 % des réactifs sont convertis par cycle. Grâce au recyclage des gaz non réagis et un refroidissement intermédiaire, le taux de conversion global peut atteindre 98 %, tout en maintenant des conditions thermodynamiques favorables.

2. Stockage

Le stockage d'ammoniac à pression atmosphérique s'effectue à $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ dans des réservoirs cryogéniques à double paroi, dotés d'une cuve interne en acier anticorrosion et d'une isolation thermique renforcée.

3. Utilisation de la chaleur résiduelle et refroidissement

La synthèse de l'ammoniac libère $46,22\text{ kJ/mol}$, soit $2,72\text{ GJ/tonne}$ de NH_3 , dont une partie est récupérée pour produire de la vapeur haute pression. Cette valorisation thermique, optimisée avant la fin de la réaction, repose sur la désoxygénation de l'eau déminéralisée et son vaporisation dans des échangeurs spécifiques.

4. Récupération de l'hydrogène par membrane

Le procédé de séparation membranaire permet de recycler sélectivement l'hydrogène résiduel des gaz de synthèse, améliorant ainsi le rendement global du procédé Haber-Bosch grâce à des membranes sélectives exploitant la perméabilité différenciée des gaz [16].

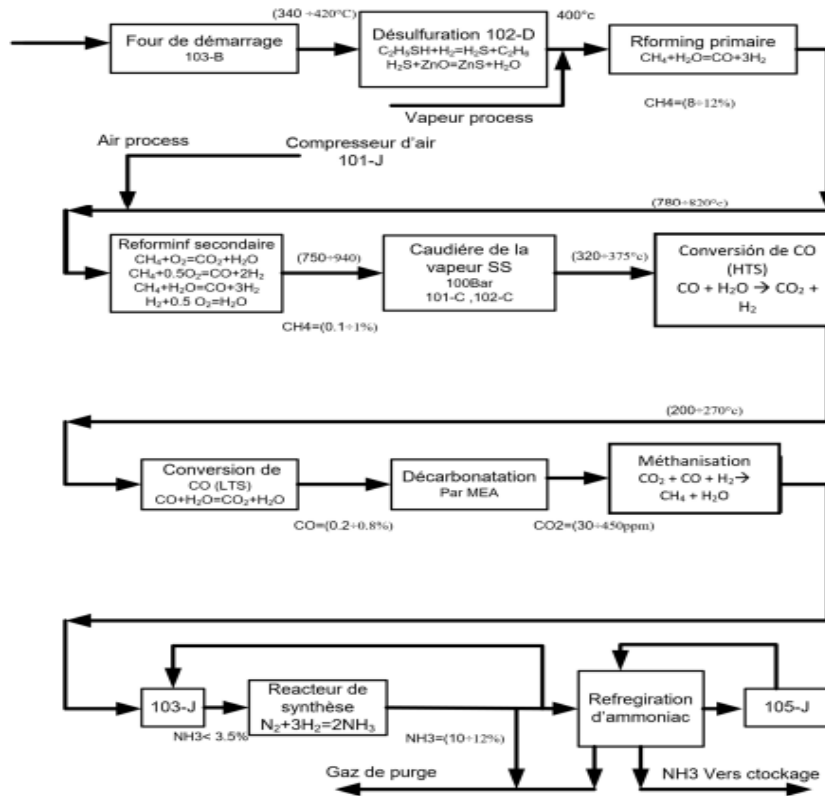


Figure I.10: Procédé de synthèse d'ammoniac d'après Haber-Boch

CHAPITRE II

II.1 INTRODUCTION

Dans l'usine SORFERT spécialisée dans la production d'ammoniac (NH_3), le réacteur de synthèse constitue une étape fondamentale du procédé. C'est à ce stade que l'azote (N_2) et l'hydrogène (H_2) réagissent sous haute pression et à température élevée, en présence d'un catalyseur à base de fer. Ce catalyseur présente une sensibilité marquée aux gaz inertes — tels que le méthane (CH_4), l'argon (Ar) et d'autres impuretés issues du gaz de synthèse (syngas) — qui ne participent pas à la réaction chimique et ont tendance à s'accumuler progressivement dans le système réactionnel. Avec le temps, cette accumulation affecte la performance du catalyseur, réduisant sa capacité à maintenir un rendement optimal. Cette dégradation se traduit par une baisse notable de l'efficacité de la réaction de synthèse, le rendement actuel étant de 19 %, alors qu'il devrait idéalement atteindre 23 %.

L'objectif de cette étude est d'identifier et de mettre en œuvre des solutions techniques permettant d'améliorer l'efficacité de la production d'ammoniac, tout en conservant le catalyseur existant.

II.2 SOLUTIONS PROPOSEES

Afin de remédier à cette problématique, nous proposons plusieurs hypothèses de solutions visant à améliorer l'efficacité de la réaction de synthèse, à savoir:

1. Augmentation de la pression

L'accroissement de la pression constitue une piste envisageable pour améliorer le rendement de la réaction de synthèse de l'ammoniac, celle-ci étant favorisée thermodynamiquement par un milieu sous haute pression. Cette approche permet, dans une certaine mesure, de compenser la perte d'activité catalytique liée à la dégradation progressive du catalyseur. Toutefois, elle implique une augmentation significative de la consommation énergétique, ainsi que des contraintes mécaniques supplémentaires (vibrations, usure accélérée des équipements), sans négliger les risques accrus en matière de sécurité opérationnelle. Il est donc essentiel de réaliser

une analyse approfondie du rapport coûts-avantages afin d'évaluer la pertinence et la durabilité de cette stratégie sur le long terme.

2. Augmentation du débit de purge

Dans le procédé Haber-Bosch (HB), la purge constitue une étape essentielle permettant l'évacuation des gaz inertes, tels que l'argon et le méthane, qui s'accumulent dans le circuit de recyclage. Leur présence réduit la pression partielle des réactifs principaux, à savoir l'azote (N_2) et l'hydrogène (H_2), et nuit ainsi à l'efficacité de la réaction de synthèse. Toutefois, une purge excessive entraîne des pertes importantes en N_2 , H_2 non convertis, ainsi qu'en ammoniac (NH_3), ce qui se traduit par une augmentation des coûts liés aux matières premières. Par ailleurs, une gestion inadéquate de cette purge peut compromettre la stabilité thermique et hydraulique du réacteur, affectant négativement le fonctionnement global de l'unité de production.

3. Optimisation Opérationnelle du Ratio Vapeur/Carbone (V/C) en Amont

L'augmentation du rapport vapeur/carbone (V/C) au niveau du reformeur primaire vise plusieurs objectifs stratégiques dans l'optimisation du procédé de synthèse de l'ammoniac. Elle permet principalement de réduire la concentration en méthane (CH_4), principal gaz inerte présent dans le gaz de synthèse (syngas), et ainsi limiter la quantité d'inertes introduits dans le réacteur de synthèse. Cette stratégie contribue également à diminuer la fréquence des purges, ce qui permet de réduire les pertes d'hydrogène (H_2) et, par conséquent, d'améliorer l'efficacité globale du procédé. Toutefois, la mise en œuvre de cette solution nécessite la production d'une quantité accrue de vapeur pure, impliquant l'installation d'une nouvelle chaudière ainsi que d'un système de dessalement. Ces équipements supplémentaires engendrent une hausse significative de la consommation énergétique, notamment liée à la génération de vapeur, et doivent faire l'objet d'une évaluation technico-économique approfondie.

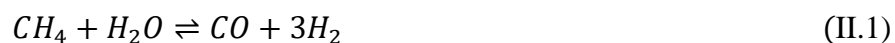
II.2 CHOIX OPTIMAL

Le choix de la solution optimale dépendra des contraintes spécifiques propres à l'unité de production, notamment les limitations budgétaires, la durée d'arrêt acceptable ainsi que l'état actuel du catalyseur. Un compromis judicieux entre l'augmentation modérée du rapport vapeur/carbone (V/C) et la mise en place d'un programme de régénération régulière du catalyseur pourrait constituer une alternative pertinente. Cette approche permettrait d'améliorer l'efficacité du procédé de manière durable, tout en prolongeant la durée de vie du catalyseur existant et en évitant, à court terme, son remplacement. Elle représente ainsi une solution techniquement viable et économiquement avantageuse pour optimiser la production sans interruption majeure du fonctionnement de l'unité.

En effet, à une température comprise entre 320 et 350 °C, le monoxyde de carbone réagit avec l'excès de vapeur d'eau selon la réaction de décalage (water-gas shift), produisant de l'hydrogène (H₂) et du dioxyde de carbone (CO₂). La présence d'un excédent de vapeur est essentielle non seulement pour favoriser l'avancement de la réaction, mais aussi pour prévenir la formation de carbone solide selon la réaction de Boudouard ($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{C}$), indésirable car elle entraîne l'encrassement catalytique. Dans les installations conventionnelles, un rapport vapeur/carbone (V/C) d'au moins 3,0 dans le reformeur est requis pour garantir un fonctionnement optimal de l'unité HTS (unité où se produit la conversion de CO en CO₂).

II.3 CALCUL DU RAPPORT VAPEUR / CARBONE**II.3.1 Introduction**

L'objectif de ce calcul est d'analyser l'influence de la variation du rapport vapeur/carbone (V/C) sur le taux de conversion du méthane (CH₄), en vue d'optimiser l'efficacité et la durabilité du procédé Haber-Bosch. Ce rapport, défini comme le rapport molaire entre la vapeur d'eau (H₂O) — notée V — et le méthane (CH₄) — noté C —, constitue un paramètre clé du procédé de reformage primaire. Le calcul du rapport V/C est fondamental, car il permet de suivre le déroulement de ce procédé, lequel repose sur une série de réactions catalytiques:



Le reformage primaire s'effectue à haute température, généralement comprise entre 800 et 900 °C, et vise à produire de l'hydrogène (H₂) à partir du méthane et de la vapeur d'eau.

Le di hydrogène ainsi formé est ensuite utilisé dans la synthèse de l'ammoniac (NH₃) selon le procédé Haber-Bosch. Par la suite, le rapport V/C sera désigné par V/C : S étant steam et C pour le carbone. Les paramètres de service sont regroupés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Paramètres de service pour le cas réel et le design

	Design	Réel
CH_4	57600 Nm ³ /h	57650 Nm ³ /h
Vapeur	179 Th/h	187Th/h
% CH_4 après le reformage secondaire	0,6	0,37
Température	353	340,9
Pression	48 Bar abs	48,7 Bar abs
Rapport (steam/ carbone)	3	3,12

II.3.2 Cas design

$$\frac{v}{c} = \frac{\text{débit de } H_2O}{\sum \text{mole d'hydrocarbure} \times \text{nombre de carbone moléculaire}} \quad [22] \quad (\text{II.1})$$

➤ **Calcul du débit de H₂O vapeur**

$$\text{Debit molaire} = \frac{\text{débit (tonne/h)} \times 1000 \text{ (kg/tonne)}}{\text{la masse molaire}} \quad (\text{II.2})$$

$$\text{débit molaire de } H_2O = \frac{179 \text{ ton/h} \times 1000 \text{ kg/ton}}{18,015 \text{ kg/kmole}} = 9936,16 \text{ kmole}$$

➤ **Calcul du débit du gaz naturel**

$$\text{Debit molaire de gaz} = \frac{\text{débit (Nm}^3\text{/h)}}{\text{Volume molaire dans les conditions normales}} \quad (\text{II.3})$$

$$\text{Debit molaire de gaz} = \frac{57600 \text{ Nm}^3\text{/h}}{22,414 \text{ Nm}^3\text{/kmol}} = 2569,82 \approx 2570 \text{ kmol/h.}$$

Les résultats regroupés dans le tableau II.2 ont été obtenus à partir des calculs des débits de gaz et de vapeur.[23]

$$\text{Debit carbone} \left(\frac{\text{kmol C}}{\text{h}} \right) = \sum (\text{Debit molaire du composé } i \times \text{Nombre d'atomes C dans } i) \quad (\text{II.4})$$

Tableau II.2: Conversion des composants en *kmol/h* par carbone cas design.

<i>Composant</i>	<i>Nombre de moles (kmol/h)</i>	<i>Carbone (kmol/h)</i>
CH ₄	2 570 × 0,75 = 1927,5	1 927,5 × 1 = 1 927,5
C ₂ H ₆	2 570 × 0,15 = 385,5	385,5 × 2 = 771,0
C ₃ H ₈	2 570 × 0,05 = 128,5	128,5 × 3 = 385,5
C ₄ H ₁₀	2 570 × 0,0045 = 11,6	11,6 × 4 = 46,4
iC ₄ H ₁₀	2 570 × 0,003 = 7,7	7,7 × 4 = 30,8
C ₅ H ₁₂	2 570 × 0,001 = 2,6	2,6 × 5 = 13
iC ₅ H ₁₂	2 570 × 0,0009 = 2,3	2,3 × 5 = 11,5
CO ₂	2 570 × 0,013 = 33,4	33,4 × 1 = 33,4
N ₂ /He	2 570 × (0,0274 + 0,0002) = 70,7	00
Total	2569,8	3 219,1

- $V/C = \frac{9936,16 \text{ kmole/h}}{3 219,1 \text{ kmole/h}} = 3,01$

➤ **Débit d'alimentation en méthane (CH₄) à l'entrée du reformage primaire**

$$\text{Débit de } CH_4 = \text{débit molaire total} \times \text{teneur de } CH_4 \quad (\text{II.4})$$

$$F_{CH_4} = 1927,5 \text{ kmol/h à l'entrée}$$

➤ **Débit de méthane (CH₄) non converti après le reformage secondaire**

$$F_{CH_4} = 0,6 \times 2570 = 15,43 \text{ kmol/h à la sortie}$$

II.3.3 Cas réel

➤ **Calcul du débit de vapeur**

$$\text{débit molaire de } H_2 = \frac{187 \text{ ton/h} \times 1000 \text{ kg/ton}}{18,015 \text{ kg/kmole}} = 10380,23 \text{ kmol/h}$$

➤ **I.5.2 Calcul du débit de gaz naturel**

$$\text{debit molaire de gaz} = \frac{57650 \text{ Nm}^3/\text{h}}{22,414 \text{ Nm}^3/\text{kmol}} = 2572,05 \text{ kmol/h}$$

Tableau II.3: Conversion des composants en *kmol/h* par carbone cas réel

Composant	Débit (<i>kmol/h</i>)	Carbone (<i>kmol/h</i>)
CH ₄	0,75 × 2 572,05 = 1 929,03	1929,04 × 1 = 1929,04
C ₂ H ₆	0,15 × 2 572,05 = 385,81	385,81 × 2 = 771,615
C ₃ H ₈	0,05 × 2 572,05 = 128,60	128,57 × 3 = 385,71
C ₄ H ₁₀	0,0045 × 2 572,05 = 11,57	11,57 × 4 = 46,28
iC ₄ H ₁₀	0,003 × 2 572,05 = 7,71	7,71 × 4 = 30,84
C ₅ H ₁₂	0,001 × 2 572,05 = 2,57	2,57 × 5 = 12,85
iC ₅ H ₁₂	0,0009 × 2 572,05 = 2,31	2,31 × 5 = 11,55
CO ₂	0,013 × 2 572,05 = 33,44	33,34 × 1 = 33,34
Total	2501,04	3221,56

- $V/C = \frac{10380,23 \text{ Kmol/h}}{3 221,56 \text{ Kmole/h}} = 3,2$

➤ **Débit de CH₄ entrant dans le reformage primaire**

$$F_{CH_4} = 1929,03 \text{ kmol/h à l'entrée}$$

➤ **Débit de CH₄ résiduel après reformage secondaire**

$$F_{CH_4} = 0,0037 \times 2573,66 = 9,52 \text{ kmol/h à la sortie}$$

II.3.4 Calcul de la teneur en CH₄ résiduel pour chaque V/C

$$F_{CH_4, \text{ out}} = F_{CH_4, \text{ in}} \times \left(1 - \frac{\text{Conversion}}{100}\right) \quad (\text{II.5}) [17]$$

Tableau II.4: Conversion de CH₄ et sa teneur résiduelle pour chaque V/C

V/C	Conversion CH ₄ (%)	CH ₄ résiduel (Kmol/h)
2,4	98,50	$1\,930,25 \times (1 - 0,985) = 28,95$
2,6	98,80	$1\,930,25 \times (1 - 0,988) = 23,16$
3,0	99,04	$1\,930,25 \times (1 - 0,9904) = 18,53$
3,12	99,07	$1\,930,25 \times (1 - 0,9907) = 17,95$
3,20	99,51	$1\,930,25 \times (1 - 0,9951) = 9,52$
3,5	99,60	$1\,930,25 \times (1 - 0,996) = 7,72$

II.3.5 Calcul du débit de vapeur pour le ratio

$$\text{On a: Rapport} = \text{Rapport} = \frac{\text{débit de vapeur (kmol/h)}}{\text{débit de carbone (kmol/h)}} \quad (\text{II.6})$$

$$\text{Donc, } \text{débit de vapeur} = \text{le rapport} \times \text{debit de carbone} \times \frac{18}{100} \quad (\text{II.7})$$

Tableau II.5: Débit de vapeur pour chaque V/C

Ratio S/C	Calcul	Débit vapeur (t/h)
2,4	$2,4 \times 3\,243,60 \times 0,018$	140,1
2,6	$2,6 \times 3\,243,60 \times 0,018$	151,8
3,0	$3,0 \times 3\,243,60 \times 0,018$	175,2
3,12	$3,12 \times 3\,243,60 \times 0,018$	182,2
3,20	$3,20 \times 3\,243,60 \times 0,018$	187,0
3,5	$3,5 \times 3\,243,60 \times 0,018$	204,4

Cependant, l'augmentation du débit de vapeur entraîne une élévation significative de la consommation énergétique, ce qui peut nuire à la rentabilité globale du procédé. À l'inverse, une réduction du rapport vapeur/carbone (V/C) permet de diminuer la demande en vapeur, contribuant ainsi à une économie d'énergie. Toutefois, cette réduction s'accompagne d'un risque accru de formation de coke et d'une baisse de l'efficacité de conversion du méthane, compromettant la stabilité et la performance du reformage.

Un compromis optimal est atteint pour un rapport V/C de 3,0, qui permet d'atteindre un taux d'atteindre un taux de conversion du CH₄ de 99,04 %, tout en maintenant le débit de vapeur à un niveau minimal acceptable. Ce cas, correspondant aux conditions de conception, assure un équilibre satisfaisant entre rendement, sécurité opérationnelle et efficacité énergétique.

Tableau II.8: Consommation énergétique pour la vapeur

Ratio V/C	Conversion CH ₄ (%)	Débit Vapeur (t/h)	Énergie Relative*(%)
2,4	98,50	140,1	82
2,6	98,80	151,8	89
3,0	99,04	175,2	100 (c)
3,12	99,07	182,2	104
3,20	99,51	187,0	107
3,5	99,60	204,4	117

Pour maximiser les économies d'énergie, un rapport vapeur/carbone (V/C) compris entre 2,6 et 2,8 permet de réduire la consommation de vapeur jusqu'à 10 %. Toutefois, cette réduction s'accompagne d'un risque accru de formation de coke en raison de la présence résiduelle de méthane (CH₄), ce qui peut compromettre la stabilité du reformage.

Pour une performance optimale, un rapport V/C de 3,0 assure une conversion élevée du méthane (>99 %) tout en maintenant les coûts d'exploitation à un niveau maîtrisé, sans présenter de risque technique significatif. Cette configuration offre un bon équilibre entre efficacité énergétique et durabilité opérationnelle.

À des fins de sécurité catalytique maximale, un rapport V/C compris entre 3,12 et 3,20 permet d'éliminer tout risque de formation de coke et d'atteindre une conversion du CH₄ supérieure à 99,5 %. Toutefois, cela entraîne une surcharge énergétique estimée entre 4 et 7 %, qui demeure économiquement acceptable dans certaines conditions.

Ainsi, le rapport V/C = 3,0 constitue le compromis optimal : il garantit la sécurité du procédé de reformage, optimise le rendement énergétique du procédé Haber-Bosch et évite à la fois les pertes associées au sous-vaporeformage et les coûts inutiles liés à un surdimensionnement des apports en vapeur.

II.4 MODELESATION

II.4.1 Introduction

La réaction **Water–Gas Shift** (WGS : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$) constitue une étape clé dans la production industrielle d'hydrogène, utilisée historiquement pour la synthèse de l'ammoniac et, plus récemment, dans le cadre de la transition énergétique (valorisation du biogaz et production d'hydrogène vert) [24,25]. De nature **exothermique** ($\Delta H \approx -41 \text{ kJ/mol}$), cette réaction présente un **compromis thermodynamique et cinétique** : la conversion est favorisée à basse température, tandis que la vitesse réactionnelle est accrue à haute température. Pour surmonter cette limitation, le procédé industriel combine deux étapes successives : un réacteur **HTS** (High Temperature Shift, 350–450 °C, catalyseur Fe–Cr) assurant une conversion initiale rapide (~80–85 %), suivi d'un réacteur **LTS** (Low Temperature Shift, 200–300 °C, catalyseur Cu–Zn/Al₂O₃) permettant d'atteindre des conversions supérieures à 95 % [26].

Sur le plan **mécanistique**, deux voies principales sont distinguées : le **mécanisme redox**, dominant à haute température, et le **mécanisme associatif de type Langmuir–Hinshelwood**, actif à basse température [27]. Côté **cinétique**, l'activité catalytique est décrite par des lois d'Arrhenius, avec des énergies d'activation comprises entre **60 et 127 kJ/mol**, en fonction du catalyseur et des conditions opératoires.

Des recherches récentes, notamment celles publiées en 2025, ont approfondi la compréhension des mécanismes via la **DFT (Density Functional Theory)** et les **modèles microcinétiques**, tout en explorant de nouveaux **catalyseurs nanostructurés** (nano-Fe–Cr, pérovskites Cu-modifiées), des **micro-réacteurs à membrane**, et des systèmes **SEWGS** intégrant l'adsorption du CO₂ [28,29].

Dans ce cadre, le présent mémoire vise à exploiter ces avancées pour modéliser de manière rigoureuse la cinétique de la réaction WGS sur la chaîne HTS–LTS, et à proposer une interprétation physico-chimique des paramètres optimisés.

II.4.2 Etude thermodynamique de la WGS

À partir des propriétés et des relations thermodynamiques, la constante d'équilibre pour la réaction de déplacement des gaz de l'eau peut être dérivée de manière conventionnelle, comme le montre l'équation suivante [30] :

$$\ln K_{\text{éq}} = \frac{5693,5}{T} + 1,077 \times \ln T + 5,44 \times 10^{-4}T - 1,125 \times 10^{-7}T^2 - 13,148$$

Avec :

- T est la température absolue en Kelvin (K).
- $K_{\text{éq}}$ est sans unité (rapport de pressions partielles, si les gaz sont supposés parfaits).

Cette équation est issue de l'ajustement thermodynamique de la variation de l'énergie libre standard de réaction (ΔG°) en fonction de la température, en tenant compte de la chaleur standard de réaction (ΔH°), des entropies standards des gaz et des capacités calorifiques variables des espèces impliquées. Cela permet une description très précise du comportement de $K_{\text{éq}}$ entre 400 et 1000 K.

Moe [31] a simplifié cette équation pour offrir l'équation décrite ci-dessous, pratique pour les calculs rapides dans des modélisations de réacteurs.

$$K_{\text{éq}} = \exp\left(\frac{4577,8}{T} - 4,33\right) \quad (\text{II.11})$$

Le suivi de $K_{\text{éq}}$ en fonction de la température est donné dans la figure suivante:

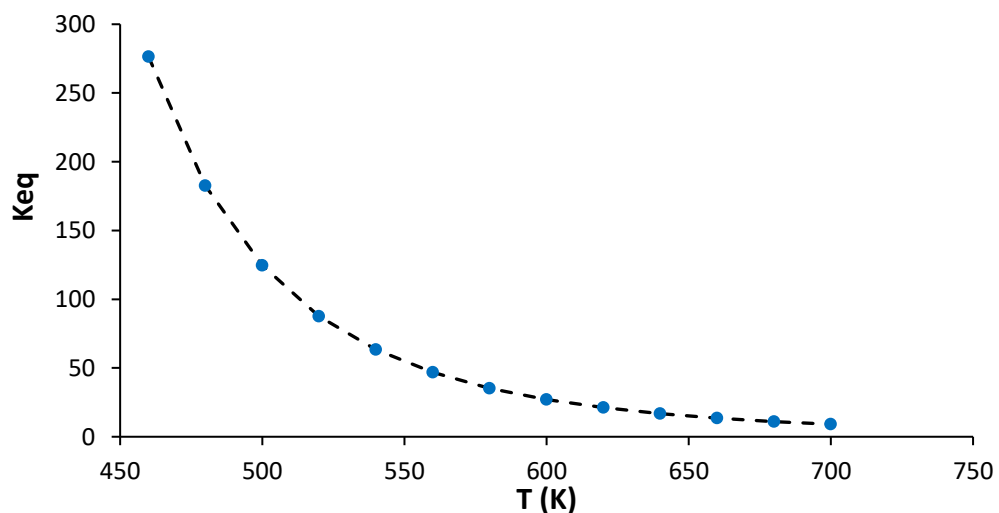


Figure II.1. Evolution de la constante d'équilibre en fonction de la température.

La figure II.1 montre une évolution disproportionnelle entre la constante d'équilibre et la température. En effet, l'augmentation de la température engendre la diminution de la constante d'équilibre et vice-versa. Ceci s'explique par le caractère exothermique de la WGS ($\Delta H^\circ = -41,2 \text{ kJ/mol}$ à 298 K [32]). Par conséquent, il semblerait adéquat de faire fonctionner la WGS à basses température suivant les résultats de la thermodynamique.

II.4.3 Etude cinétique de la WGS

La vitesse d'une réaction chimique dépend de manière significative de la température, comme le décrit la loi d'Arrhenius. Celle-ci établit que la constante de vitesse k varie exponentiellement avec l'inverse de la température absolue T , selon l'expression suivante :

$$k(T) = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (\text{II.13})$$

Où :

- $k(T)$ est la constante de vitesse à la température T ;
- A est le facteur de fréquence d'Arrhenius, lié à la fréquence des collisions efficaces entre réactifs;
- E_a est l'énergie d'activation (J/mol), barrière énergétique à franchir pour que la réaction se produise;
- R est la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J/mol K}$);
- T est la température en kelvin.

Dans le cas de la réaction WGS ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$), plusieurs auteurs ont appliqué cette loi pour modéliser les vitesses observées sur des catalyseurs variés. Par exemple, Choi et Stenger [31] ont évalué des constantes de vitesse sur un catalyseur Fe–Cr dans un réacteur continu, obtenant une énergie d'activation de $87,4 \text{ kJ/mol}$ pour la réaction à haute température. D'autres études comme celle de Baraj et al. [32] confirment que la dépendance Arrhenius reste valable pour une large gamme de températures, bien que des déviations soient observées en cas de mécanismes complexes ou de limitations diffusionnelles à haute température.

Ainsi, l'application de la loi d'Arrhenius constitue une étape essentielle dans l'interprétation cinétique de la réaction WGS, permettant de relier les conditions opératoires à la dynamique de conversion. La réaction WGS présente les caractéristiques cinétiques montrées dans le tableau suivant:

Tableau II.9: Les caractéristiques de la réaction WGS catalysée par Fe-Cr [33].

Paramètres	Valeurs	Unités
k_0	117,8	$mol\ g^{-1}\ s^{-1}$
E_a	101,9	$kJ\ mol^{-1}$
A	$1,2 \times 10^9$	$mol\ g^{-1}\ s^{-1}$

Le suivi cinétique de la réaction WGS que nous avons établi est présenté dans la figure II.2.

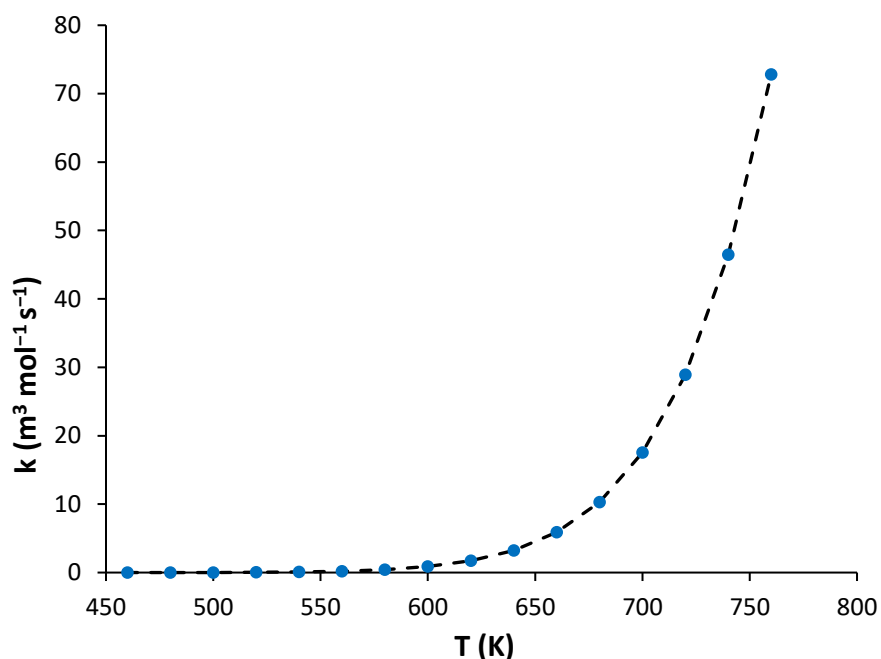


Figure II.2. Suivi de la constante de vitesse en fonction de la température.

La cinétique suit l'évolution exponentielle proportionnelle à la température. L'augmentation est mieux visible à partir de 600 K. Cette étude confirme l'effet synergique qu'a la température sur la constante de vitesse aperçu au préalable d'après le principe cinétique d'Arrhenius.

A ce stade, les principes thermodynamiques et cinétique de la réaction WGS ne coïncident pas, il faudra trouver un compromis. En effet, d'après la thermodynamique, la réaction est favorisée à basse température mais cinétiquement elle est limitée. En outre, l'élévation de la température va accélérer la réaction mais va réduire la constante d'équilibre, autrement dit, elle va réduire le pourcentage de conversion de CO.

L'enjeu majeur de l'optimisation étudiée, c'est de trouver la température adéquate qui offrirait un taux de conversion acceptable tout en gardant une vitesse de réaction raisonnable. Afin d'y

parvenir, la figure II.3 regroupe l'évolution de la cinétique et de la thermodynamique conjointement.

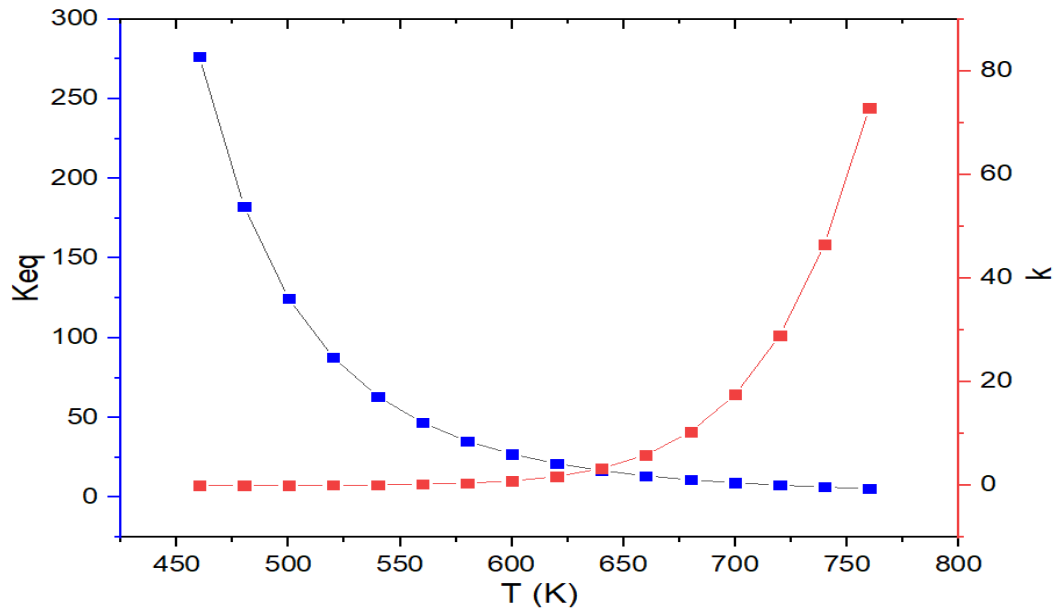


Figure II.3. Evolution de la cinétique et thermodynamique en fonction de la température.

La figure II.3 illustre de manière explicite l'influence de la température sur la réaction WGS. Les deux courbes représentées présentent un point d'intersection à $T = 637 \text{ K}$, soit environ $364 \text{ °C} \pm 10 \text{ °C}$. Cette valeur correspond à la température optimale de fonctionnement pour le premier réacteur, permettant d'atteindre un taux de conversion du CO élevé tout en assurant une bonne efficacité du procédé. Ce résultat est en parfaite cohérence avec la température observée au sein de l'unité industrielle, estimée à 370 °C .

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but de trouver une solution au problème qui touche l'unité de production de l'ammoniac et réside dans le fait que le rendement est faible. Alors qu'il devrait être de 23 % il n'est que 19%.

L'augmentation du rendement de production de l'ammoniac (NH_3) dans un procédé Haber-Bosch passe par plusieurs leviers d'optimisation, touchant à la thermodynamique, à la cinétique, à l'ingénierie des procédés et à la gestion des ressources

Améliorer le rendement de production d'ammoniac, c'est trouver un équilibre entre :

- Conditions physico-chimiques idéales
- Coûts énergétiques
- Longévité du catalyseur
- Stabilité et sécurité du procédé

En l'absence de possibilité de remplacement du catalyseur, l'optimisation du rapport vapeur/carbone (S/C) s'est imposée comme principal levier d'action. Les résultats obtenus ont démontré qu'un rapport S/C de 3,2 permet d'atteindre un taux de conversion du méthane (CH_4) de 99,5 %, tout en entraînant une augmentation de la consommation énergétique pouvant atteindre 7 %. Cette surconsommation reste néanmoins jugée acceptable au regard des gains en efficacité réactionnelle.

Bibliographié

- [1] Ammoniac et solutions aqueuses - Edition : Juin 2021
- [2] Production du gaz ammoniac NH₃ Synthèse bibliographique par Pr. A/Malek ROULA
- [3] AMMONIAC Essais de dispersion atmosphérique à grande échelle Rémy BOUET Unité Thématique Phénoménologie 1999 Page 11
- [4] Progress in green ammonia production as potential carbon-free fuel par Ghassan Chehade, Ibrahim Dincer 2021
- [5] Brightling John. Ammonia and the fertilizer industry: the development of ammonia at Billingham. Johnson Matthey Technol Rev 2018.
<https://doi.org/10.1595/205651318X696341>.
- [6] manuelle du formation SORFRT.
- [7] Technique de l'ingénieur Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique Production des gaz de synthèse par Jean-Paul MAZAU.
- [8] K. Kochloefl, "Steam reforming" in Handbook of Heterogeneous Catalysis (ed. G. Ertl, H. Knorzinger, J. Weitkamp), VCH Weinheim. 1997, vol. 4, 1819-1931.
- [9] GBH entreprises, LTD "steam reforming" by GERARD B HAWKINS.
- [10] M.apple, Ammonia Principles and Industrial Practice, Shift Conversion in Steam Reforming Plants
p 119.
- [11] M. apple, Ammonia Principles and Industrial Practice, Low-Temperature Shift Conversion (LTS)
p 122.
- [12] R. E. Meissner, U. Wagner, Oil Gas. 81 (Feb. 7, 1983) p 55.
- [13] M. apple, Ammonia Principles and Industrial Practice, Methanation p 141
- [14] Uhde dual pressure process for large scale ammonia plants 2004.
- [15] Ammoniac, Opérations unitaires. Génie de la réaction chimique (2018) par ROUWANE A.
DOI: [10.51257/a-v2-j6135](https://doi.org/10.51257/a-v2-j6135)

- [16] M. Apple, *Ammonia Principles and Industrial Practice*, p 168, 165, 168
- [17] THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE, Conception et dimensionnement de réacteurs échangeurs microstructures pour la production de gaz de synthèse par vaporeformage du méthane 2 octobre 2013
- [18] I. Yahiaoui, *Les plans d'expériences. Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré*, 2014-2015.
- [19] J. Goupy, *Les plans d'expériences*, revue MODULAD, 2006.
- [20] F. Ducrot, <https://math.univ-angers.fr/~ducrot/CSG/modelisation2008>.
- [21] rapports de l'AIE, IRENA, et projets industriels comme Yara, Air Products NEOM
- [22] : Liu, Y. et al. (2020). Optimal steam-to-carbon ratio for natural gas reformers. *Chemical Engineering Journal*, 387
- [23] : Smith, R. *Chemical Process Design and Integration* (Wiley, 2016) – Éq. 5.12 (bilans matière).
- [24] Dehimi, L., Alioui, O., Benguerba, Y., Yadav, K. K., Bhutto, J. K., Fallatah, A. M., ... Erto, A. *Hydrogen production by the water–gas shift reaction: A comprehensive review on catalysts, kinetics, and reaction mechanism. Fuel Processing Technology*, 267 (2025) 108163.
- [25] Baraj, E., Ciahotný, K., & Hlincík, T. *The water-gas shift reaction: catalysts and reaction mechanism. Fuel*, 288 (2021) 119817.
- [26] R.-R. Lee, I.-J. Jeon, W.-J. Jang, H.-S. Roh, J.-O. Shim, Advances in Catalysts for Water–Gas Shift Reaction Using Waste-Derived Synthesis Gas, *Catalysts* 13(4) (2023) 710. <https://doi.org/10.3390/catal13040710>.
- [27] P. Ebrahimi, A. Kumar, M. Khraisheh, A review of recent advances in water-gas shift catalysis for hydrogen production, *Emergent Materials* 3 (2020) 881–917. <https://doi.org/10.1007/s42247-020-00116-y>.
- [28] R. Houston, N. Labbé, D. Hayes, C. S. Daw, N. Abdoulmoumine, Intermediate temperature water–gas shift kinetics for hydrogen production, *React. Chem. Eng.*, 4 (2019) 1814–1822. <https://doi.org/10.1039/C9RE00121B>.

- [29] X. Yao, Z. Wei, J. Mei, X. Guo, X. Tian, The reverse water gas shift reaction (RWGS) mechanism study on the γ -MoC(100) surface, RSC Adv., 15 (2025) 460-466. [10.1039/D4RA08671F](https://doi.org/10.1039/D4RA08671F).
- [30] G.C. Chinchin, P.J. Denny, J.R. Jennings, M.S. Spencer, K.C. Waugh, Synthesis of Methanol: Part 1. Catalysts and Kinetics, Applied Catalysis, 36 (1988) 1-65. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80103-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80103-7).
- [31] J.M. Moe, Design of water-gas shift reactors, Chemical Engineering Progress, 58 (1962) 33-36.
- [32] Y. Choi, H.G. Stenger, Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen, Journal of Power Sources 124 (2003) 432-439. [doi:10.1016/S0378-7753\(03\)00614-1](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00614-1).
- [33] M. Kraussler, M. Binder, S. Fail, A. Plaza, A. Cortes, H. Hofbauer, Validation of a kinetic model for the catalyzed water gas shift reaction applying a Fe/Cr catalyst processing product gas from biomass steam gasification. In Proceedings of the 23rd European Biomass Conference and Exhibition, 2015.