

DIAZOTE 1992

ÉTAT NATUREL :

- 75,5 % pondéral de l'atmosphère, sous forme de diazote, soit $3,9 \cdot 10^{15}$ t.
- environ 15 % en poids des protéines.
- peu abondant dans la croûte terrestre : 19 ppm, sous forme de KNO_3 (salpêtre) ou NaNO_3 (nitrate du Chili, qui résulterait de la nitrification ($\text{NH}_4^+ \longrightarrow \text{NO}_3^-$) de dépôts de guano (excréments d'oiseaux) préservés par l'aridité des lieux de formation).
- Dans les régions tempérées, l'azote est présent dans l'humus du sol, sous forme organique (plantes et organismes vivants et morts) à raison de 1 à 10 t/ha, ou sous forme minérale (100 à 200 kg/ha, 1/5 sous forme NH_4^+ , 4/5 sous forme de NO_3^-).

FABRICATION INDUSTRIELLE du diazote : principalement (à 95 %) par voie cryogénique par liquéfaction puis distillation fractionnée de l'air (voir le chapitre consacré à l'oxygène). Le diazote ainsi produit, de pureté 99,995 %, contient moins de 1 ppm de O_2 . La plus grande unité de production au monde, 6 600 t/jour, construite par Air Products, en Norvège, est opérationnelle depuis 1992. Le diazote produit est injecté, sous haute pression, dans les puits d'Ekofisk afin d'améliorer les productions de pétrole et de gaz naturel.

Procédés non cryogéniques :

Le diazote et le dioxygène, lorsque les débits désirés sont faibles (inférieurs à $5\,000 \text{ m}^3/\text{h}$) et la pureté un critère non important, peuvent être produits à l'aide de procédés non cryogéniques. Pour des débits très faibles ($< 10 \text{ m}^3/\text{h}$) qui peuvent être obtenus par le procédé non cryogénique à membrane, les bouteilles de gaz comprimé ou le gaz liquide sont utilisés.

La production de diazote, selon les procédés non cryogéniques, est plus intéressante que la production de dioxygène. En général, le dioxygène a une pureté de 92-95 % (impuretés : diazote et argon) et le diazote contient de 0,1 à 5 % de dioxygène. La production mondiale de diazote selon ces procédés est, en 1990, de 2,25 millions de t. On estime que dans 10 ans, 30 % de la production de diazote pourrait être réalisée à l'aide de procédés non cryogéniques. On distingue 3 procédés :

Par perméation gazeuse : procédé continu à l'aide de membranes polymères (épaisseur $< 10 \mu\text{m}$) fixées sur la face extérieure ou intérieure de fibres creuses. Les fibres creuses (diamètre extérieur $< 1 \text{ mm}$) sont réunies en faisceau dans des modules renfermant plusieurs milliers de m^2 de membrane par m^3 d'installation. O_2 , H_2O et CO_2 diffusent plus rapidement que N_2 à travers les membranes (O_2 2 à 8 fois plus vite que N_2 , H_2O , 100 fois plus vite que O_2). N_2 obtenu est sec (H_2O environ 1 ppm) et dépourvu de CO_2 (CO_2 environ 1 ppm). La pureté du N_2 obtenu varie de 90 à 99,9 %. De hautes puretés peuvent être obtenues en effectuant en plus une désoxydation par réaction catalytique de O_2 avec H_2 . Cette technique n'est pas, actuellement, utilisée pour produire du dioxygène pur mais seulement de l'air enrichi (à 30-40 %) en dioxygène. Air Products, a construit la plus importante unité de production, dans le monde, $1\,800 \text{ m}^3/\text{h}$ de N_2 contenant moins de 0,8 % de O_2 . N_2 est destiné à l'inertage de canalisations et réservoirs de gaz naturel sur le site de Oygarden (Norvège).

PSA (Pressure Swing Adsorption) ou adsorption par alternance de pression : l'air, sous 8 à 10 bar, après séchage et épuration par filtration, passe dans une colonne de charbon actif qui adsorbe plus rapidement O_2 que N_2 . Lorsque le charbon est saturé, l'air est envoyé sur une seconde colonne,

pendant que le O₂ de la première colonne désorbe par diminution de pression. La pureté du diazote peut atteindre 99,9 % et jusqu'à 99,99 % par désorption sous vide. La pureté du dioxygène peut atteindre 95 %, avec 4,5 % d'argon qui se fixe à la même vitesse que le dioxygène. La consommation d'énergie est de 0,25 kWh/m³ de N₂ pour une pureté de 95 % en volume (0,55 kWh/m³ pour une pureté de 99,9 %). Ce procédé est plutôt employé pour produire du diazote. Ce procédé est également utilisé pour purifier le dihydrogène.

Plus de 1500 unités, sont installées dans le monde, dont de nombreuses au Japon. La plus grande unité de fabrication de diazote au monde (180 t/jour), selon ce procédé, a été construite en 1989, par L'Air Liquide à St Illiers-La-Ville (78) pour servir de gaz "coussin" dans un réservoir souterrain de gaz naturel exploité par Gaz de France. Dans cette unité, le temps de contact gaz-charbon est de 30 s, et la production de 6 000 m³/h. Lorsque la quantité souhaitée de N₂ aura été produite, l'installation sera démontée et transportée sur un autre réservoir.

VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption) : même principe que le procédé PSA mais plutôt utilisé pour produire du dioxygène, de plus en plus dans des procédés industriels et par exemple dans les respirateurs utilisés à domicile. N₂ est adsorbé sur des zéolites qui par kg peuvent fixer 10 l de diazote. La pureté de O₂ peut atteindre 90 à 95 %. La régénération des zéolites est effectuée à l'aide du vide. La consommation d'énergie est de 0,4 à 0,5 kWh/m³ de O₂ à des puretés comprises entre 90 et 95 % en volume.

Producteurs selon les procédés non cryogéniques :

- Praxair (ex Union Carbide) : 4 650 t/j de N₂ et O₂.
- Medal, joint venture Du Pont - L'Air Liquide, 260 installations dans le monde (50 en France) dont 110 par membranes totalisant 1 500 t/j de N₂.
- Air Products (Permea, ex Monsanto), n°1 pour les unités à membranes, 5 000 unités installées dans le monde dont plus de 50 en France.
- Dow Chemical - Generon.
- Messer Griesheim - Carbotechnanlagenbau.

Conditionnement :

- Comprimé en bouteille : à 200 bar.
- Canalisations : dans le Nord, Lorraine, Bénélux, Allemagne (voir les cartes du chapitre oxygène).
- Liquide (te = - 196°C), livré par camions.
- Des unités sont implantées in situ pour approvisionner directement un utilisateur.

PRODUCTIONS : en 1992, en millions de t : États-Unis : 26,6, Japon : 11,4, France : 2,4.

La production est assurée par les producteurs de dioxygène (voir le chapitre : oxygène).

UTILISATIONS :

Principalement comme matière première pour la production d'ammoniac, acide nitrique, urée, nitrate d'ammonium, composés utilisés principalement pour fabriquer des engrais azotés (voir les chapitres consacrés à ces produits). Pour l'élaboration de ces composés, le diazote est directement extrait de l'air, sans séparation préalable.

Le diazote après séparation de l'air est principalement utilisé comme gaz inerte :

- Atmosphère inerte : dans le cas de risques d'incendie, explosion ou oxydation des produits, en sidérurgie, métallurgie, chimie, pétrochimie, industrie verrière, conservation des aliments (conditionnement de salades en sachets, du lait en poudre, du café soluble, des steaks hachés en

barquettes, protection des vins en cuves, stockage de la luzerne après séchage...), remplissage des lampes à incandescence (avec de l'argon)...

- Fluide de dégazage et de brassage inerte : en métallurgie (Al), industries alimentaires (dégazage des liquides)...

- Fluide de purge pour régénérer les catalyseurs, pour purger les navires méthaniers...

- N₂ est introduit au-dessus des ergols (H₂ et O₂ liquides) dans les réservoirs utilisés par les lanceurs des navettes spatiales américaines afin de diminuer les pertes, soit 400 t de N₂ par lancement. Big Three assure la fourniture de ce diazote par canalisation sous 350 bar à partir de son usine de Merrit Island située à 10 km de Cap Canaveral. L'alimentation totale en diazote de la NASA est de l'ordre de 350 000 m³/mois.

Autres utilisations :

- Le diazote ultra pur est employé en électronique comme gaz vecteur de silane et des divers gaz apportant les éléments dopants. Par exemple, l'usine IBM de Corbeil (91) utilise 25 millions de m³ de diazote/an. Ce diazote est livré par 14 km de canalisation à partir d'une usine de l'Air Liquide. En électronique, le diazote est utilisé, en remplacement de CFC, lors du brasage de cartes.

- Permet de chasser le dioxygène de l'eau utilisée dans les circuits primaires et secondaires des réacteurs nucléaires à eau sous pression, et ainsi diminuer la corrosion des canalisations.

- Dans la récupération assistée du pétrole et du gaz naturel (voir ci-dessus).

- Avec CO₂ pour la mise sous pression de la bière dans les pub anglais.

Utilisations du diazote liquide : elles représentent 15 % des utilisations totales du diazote.

- Source de diazote gazeux pour la distribution en vrac et des utilisations ponctuelles.

- Cryoébarbage des matériaux mous (plastiques, caoutchouc) : N₂ liquide fragilise les bavures qui sont ensuite éliminées par entrechoquement ou grenailage. Messer Griesheim a mis en service, en 1993, en Allemagne, la plus grosse machine au monde : 600 à 800 kg/h (cryobroyage de pneus). Les pneus sont déchiquetés en morceaux puis, après passage dans un tunnel de congélation où ils sont refroidis vers 80°C à l'aide de N₂ liquide, broyés. Les composants du pneu : caoutchouc-acier-textile sont ainsi séparés. La consommation de N₂ liquide dans le procédé Aga est de 0,6 kg/kg de pneumatique.

- Pour faciliter des assemblages mécaniques.

- Marquage du bétail.

- Congélation des sols, par exemple pour la construction de la station de métro Saint Michel ou de la Cité Mondiale des vins, à Bordeaux (2 millions de l de diazote liquide utilisés pour congeler l'eau du sol et ainsi édifier un mur de glace autour du chantier).

- Conservation des tissus vivants, du sang, du sperme...

- Surgélation des aliments fragiles tels que les fraises, les homards..., qui plongés dans le diazote liquide refroidissent très vite en évitant la formation de cristaux de glace.

- Surgélation de champignons (cèpes, girolles...) : par exemple, la société Asaï Surgelés qui produit de l'ordre de 100 t/an de champignons surgelés consomme de 1,4 à 1,8 l de N₂ liquide par kg de champignon.

- Surgélation rapide de la surface d'aliments (croûtage), par exemple de pâtisseries.

- Amélioration du vide par piégeage cryogénique.

- Piégeage et récupération cryogénique de composés organiques volatils.

- Essais en soufflerie : Messer Griesheim livre ainsi 70 000 t/an à Köln, en Allemagne.

- Effets scéniques : formation de nuages par condensation de l'humidité atmosphérique.

