

DIAZOTE 2015

Ce chapitre ne s'intéresse qu'au diazote, l'azote destiné à la fertilisation est traité au chapitre [engrais](#).

ÉTAT NATUREL :

- Le diazote constitue 78,08 % en volume de l'atmosphère, soit $3,9 \cdot 10^{15}$ t.
- Par ailleurs, l'élément azote est peu abondant dans la croûte terrestre, avec 19 ppm, où il est présent dans l'humus (qui contient environ 5 % d'azote) du sol des régions tempérées, 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^-), voir le chapitre [engrais](#). Sous forme organique, l'élément azote constitue environ 15 % en masse des protéines. Sous forme minérale, il est présent dans des nitrates : KNO_3 (salpêtre) et NaNO_3 (nitrate du Chili), des dépôts de guano (excréments d'oiseaux) et dans l'[urée](#).

FABRICATION INDUSTRIELLE :

Procédé cryogénique : c'est le procédé de loin, à 80-90 %, le plus utilisé.

Il est basé sur la séparation des différents constituants de l'air (voir le chapitre consacré à l'[oxygène](#)), dans une colonne de rectification, en fonction de leur température d'ébullition (diazote : -196°C , dioxygène -185°C). L'air, comprimé sous 4 à 7 bar et purifié, est refroidi jusqu'à liquéfaction et les différents constituants séparés dans la colonne de rectification par distillation fractionnée. Ce procédé est bien adapté aux consommations supérieures à $200 \text{ m}^3/\text{h}$ nécessitant une pureté élevée, jusqu'à 99,999 % avec moins de 1 ppm de O_2 . Les capacités de production, par installation, peuvent dépasser 7 000 t/jour.

Procédés non-cryogéniques :

Le diazote, lorsque les débits désirés sont faibles (inférieurs à $5\,000 \text{ m}^3/\text{h}$) et la pureté un critère non important, peut être produit à l'aide d'un procédé non cryogénique. Toutefois, pour des débits très faibles ($< 100 \text{ m}^3/\text{h}$), qui peuvent également être obtenus par un procédé non cryogénique, les bouteilles de gaz comprimé ou le gaz liquéfié sont les plus utilisés. Voir plus loin le schéma.

La production de diazote, par procédé non cryogénique, est plus intéressante que la production de [dioxygène](#). En France, Air Liquide approvisionne, 20 % du marché du diazote à l'aide de procédés non cryogéniques. Le procédé actuellement le plus utilisé est la perméation gazeuse.

- [Perméation gazeuse](#) : c'est un procédé simple et continu.

Le procédé utilise les différences de vitesses de diffusion des molécules de gaz à travers une membrane. La membrane de polymère d'une épaisseur inférieure à 10 micromètres est fixée sur un support tubulaire. Ces tubes sont réunis en faisceau dans un module renfermant plusieurs milliers de m^2 de membrane par m^3 d'installation. [O₂](#), [H₂O](#) et [CO₂](#) 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). Le diazote obtenu est sec (avec environ 1 ppm de H_2O) et dépourvu de CO_2 (avec environ 1 ppm de CO_2). La pureté

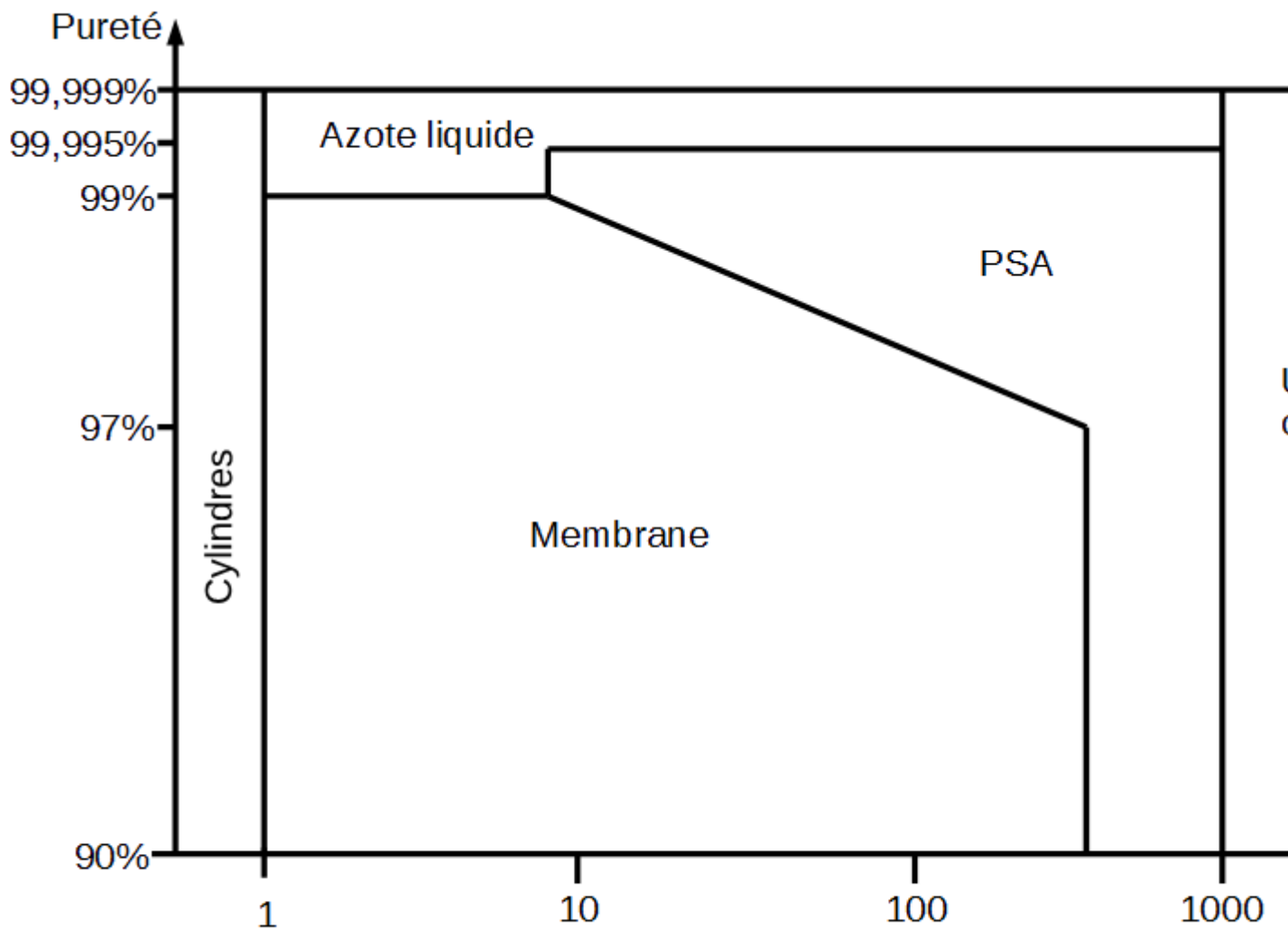
du diazote obtenu varie de 95 à 99,5 % avec des débits variant entre 3 et 1 000 m³/h. De hautes puretés peuvent être obtenues en effectuant en plus une désoxydation par réaction catalytique de O₂ avec H₂. Utilisée pour produire du diazote, cette technique n'est pas, actuellement, employée pour produire du dioxygène pur mais seulement de l'air enrichi (à 30-40 %) en dioxygène.

- Procédé PSA (Pressure Swing Adsorption)

Il utilise les différences de cinétique d'adsorption sous pression et de désorption des molécules du gaz à purifier par un substrat spécifique. L'adsorbant utilisé, le charbon actif (qui adsorbe plus rapidement O₂ que N₂) a la capacité de fixer de façon réversible le dioxygène, l'humidité et le dioxyde de carbone contenus dans l'air sous pression. La capacité d'adsorption d'un lit de charbon actif est limitée et lorsque le lit est saturé il faut le régénérer. Cette régénération est effectuée par rétrobalayage à pression atmosphérique de ce lit de charbon actif : les impuretés (dioxygène, eau, dioxyde de carbone) fixées sont alors désorbées du charbon actif et évacuées. Une unité PSA est constituée de 2 lits de charbon actif ce qui permet d'enchaîner ces 2 étapes adsorption - régénération de façon cyclique. Ce procédé est surtout utilisé pour la production d'azote de pureté assez élevée (95 à 99,9 %) et de débit important (compris entre 1000 et 2 000 m³/h).

Choix des diverses sources d'approvisionnement : en fonction de la pureté et du débit souhaités.

SS



Conditionnement : identique à celui du [dioxygène](#), voir ce chapitre.

Distribution : en bouteille de diazote comprimé sous 200 bar, sous forme liquide, au moyen d'unités à membranes ou cryogéniques sur sites ou par gazoduc.

PRODUCTIONS :

En 2015, la production de l'Union européenne est de 32,114 millions de t* dont, en milliers de t :

Allemagne	7 624	Italie	2 465
France	4 122	Pologne	2 117
Belgique	2 719	Pays Bas	2 040

Source : statistiques Prodcum de l'Union européenne

* : les données statistiques de l'Union européenne sont exprimées en m³, dans les conditions normales (0°C, 1,013 bar), dans ces conditions la masse volumique du diazote est de 1,2501 kg.m⁻³.

En 2015, la production du Japon est de 17,38 millions de t.

Principaux producteurs mondiaux :

[Air Liquide](#) : avec, en 2016, 365 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air, dont 22 en Allemagne. En mai 2016, Air Liquide a finalisé l'acquisition du groupe américain Airgas.

[Praxair](#) : n°1 des gaz industriels en Amérique du Nord et du Sud. Exploite, en Europe, 60 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air et 3 pipeline, au Nord de l'Espagne et en Allemagne dans la région rhénane et la Sarre. Exploite en Amérique du Sud 50 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air et 50 en Asie. Fin 2016, Linde et Praxair ont annoncé leur fusion.

[Air Products](#) : exploite, dans le monde, plus de 300 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air.

[Linde](#) : AGA (Suède) et BOC (Royaume-Uni) ont été racheté par Linde respectivement en 2000 et 2006.

SITUATION FRANCAISE : en 2015.

La production est de 4 122 046 t.

Commerce extérieur, en 2016 :

- Exportations : 138 832 t vers le Luxembourg à 55 %, l'Allemagne à 37 %.
- Importations : 101 225 t de Belgique à 85 %, de Suisse à 6 %.

Producteurs :

[Air Liquide](#) : 14 usines cryogéniques de séparation des gaz de l'air, en métropole et une usine à Kourou, en Guyane. Les usines de métropole sont situées à :

- Moissy-Cramayel (77)
- Montoir-de-Bretagne (44)
- Sandouville (76)

- Pardies (64)
- Lacq (64)
- Tarnos (40)
- Richemont (57)
- Fos Tonkin (13)
- Fos Audience (13)
- Pierrelatte (26)
- Feysin (69)
- Jarrie (38)
- Tavaux (39)
- Dunkerque (59).

Air Products : à Schiltigheim (67), L'Isle d'Abeau (38), en association avec Messer et possède une participation de 50 % dans la société Soprogaz, en association avec Messer, qui exploite une usine à Beauvais (60).

Messer : à Beauvais (60), en association avec Air products et Saint-Herblain (44), en association avec Linde. A repris, en mars 2014, les activités françaises de Praxair, avec les unités de production de Creil (60), L'Isle d'Abeau (38), en association avec Air Products et Ugine (73).

Linde : usines de production à Salaise sur Sanne (38) et Montereau (77) ainsi qu'à Saint-Herblain (44), en association avec Messer.

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...)... Par exemple, avant la mise en service du Nord Stream Pipeline destiné à acheminer du gaz naturel russe de Vyborr en Russie jusqu'à Lubmin, en Allemagne, sur 1 224 km, il a été nécessaire de purger le gazoduc de l'air contenu. Pour cela, il a fallu injecter du diazote avec un débit de 14 000 m³/h pendant une semaine. Le diazote a été acheminé sous forme liquide puis a été vaporisé à 40°C.
- Fluide de dégazage et de brassage inerte : en métallurgie (Al), industries alimentaires (dégazage des liquides)...
- Associé à l'argon et/ou au dioxyde de carbone dans des installation automatique d'extinction d'incendies (voir le chapitre gaz rares).
- Fluide de purge pour régénérer les catalyseurs, pour purger les navires méthaniers...

- Pressurisation des circuits primaires et secondaires des réacteurs nucléaires à eau sous pression (PWR) afin d'en chasser le dihydrogène dissous.

- Gonflage de pneumatiques.

- Dans l'industrie du verre pour la protection contre l'oxydation du bain d'étain, en combinaison avec le dihydrogène, sur les lignes de fabrication du verre flotté.

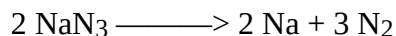
Autres utilisations :

- Le diazote ultra pur (moins de 1 ppb - $1/10^9$ - d'impuretés) est employé en électronique comme gaz vecteur de silane et des divers gaz apportant les éléments dopants. En électronique, le diazote est utilisé, en remplacement de CFC, lors du brasage de cartes. Par exemple, Air Liquide approvisionnera la société BOE, principal fabricant chinois d'écrans plats, avec 50 000 m^3/h d'azote ultra pur, pour ses usines d'Ordos, en Mongolie Intérieure et Hefei, dans la province d'Anhui.

- Dans la récupération assistée du pétrole et du gaz naturel. Par exemple, Linde a construit, à Mirfa, à Abu Dhabi, 2 usines de séparation cryogéniques des gaz de l'air avec une production de 670 000 m^3/h de diazote destiné à la récupération de gaz naturel.

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

- Les airbags sont actuellement gonflés à l'aide de diazote provenant de la décomposition d'azoture de sodium (NaN_3 , environ 150 g par airbag).



La présence de KNO_3 et de SiO2 permet d'oxyder Na en Na_2O et de fixer par SiO_2 les oxydes alcalins formés en donnant des silicates alcalins. NaN_3 étant toxique, d'autres sources gazeuses sont en cours de développement : propergols utilisés dans la propulsion de missiles, cartouches de gaz (He, Ar ou N_2) comprimé à 250 bar.

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

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

- Cryoébarbage des matériaux mous (plastiques, caoutchouc) : N_2 liquide fragilise les bavures qui sont ensuite éliminées par entrechoquement ou grenailage.

- Cryobroyage des pneus : les pneus sont déchiquetés en morceaux puis broyés, après passage dans un tunnel de congélation où ils sont refroidis vers $-80^\circ C$ à l'aide de N_2 liquide. Les composants du pneu : caoutchouc-acier-textile peuvent être ainsi séparés.

- Cryobroyage d'emballages métalliques : l'azote liquide permet de séparer les revêtements (colle, peinture, huile) des emballages, en les fragilisant et ainsi de faciliter le tri et la récupération du métal.

- Pour faciliter des assemblages mécaniques.

- Marquage du bétail.

- Congélation des sols, par exemple pour la construction de la station de métro Saint Michel, à Paris, ou de la Cité mondiale des vins, à Bordeaux (2 millions de litres de diazote liquide ont été

utilisés pour congeler l'eau du sol et ainsi édifier un mur de glace autour du chantier). Dans le sol à congeler sont introduits des tubes de cuivre d'environ 5 cm de diamètre placés tous les 0,5 à 0,8 m. Autour des tuyaux, le sol est congelé sur un rayon d'environ 1 m en 4 à 7 jours. Lors du refroidissement la consommation est de 1 500 à 2 500 L/ m³ de sol puis, lors du maintien en température, de 90 L/j pour un m³ de sol.

- Conservation des tissus vivants, du sang, du sperme...
- Surgélation des aliments fragiles tels que fraises, homards, champignons (cèpes, girolles)..., qui plongés dans le diazote liquide refroidissent très rapidement en évitant la formation de cristaux de glace.
- Surgélation rapide de la surface d'aliments (croûtage), par exemple de pâtisseries.
- Utilisation d'une petite quantité d'azote liquide lors de la mise en boîtes métalliques de boissons non gazeuses. Le diazote est destiné à assurer une pression interne suffisante dans la [boîte-boisson](#) pour que cette dernière résiste mécaniquement et se comporte de la même façon que les boîtes de boissons gazeuses, la pression étant assurée dans ce cas par le [CO2](#).
- Amélioration du vide par piégeage cryogénique.
- Piégeage et récupération cryogénique de composés organiques volatils.
- Essais en soufflerie effectués à -170°C sur des modèles réduits.
- Effets scéniques : formation de nuages par condensation de l'humidité atmosphérique.