

# DIAZOTE 2019

## 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 d'ion  $\text{NH}_4^+$ , 4/5 sous forme d'ion  $\text{NO}_3^-$ ), voir le chapitre [engrais azotés](#). Sous forme organique, l'élément azote constitue environ 15 % en masse des protéines. Sous forme minérale, il est présent dans des nitrates :  $\text{KNO}_3$  (salpêtre) et  $\text{NaNO}_3$  (nitrate du Chili), des dépôts de guano (excréments d'oiseaux) et dans l'urée (voir le chapitre [engrais azotés](#)).

## 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 au [dioxygène](#)), dans une colonne de rectification, en fonction de leur température d'ébullition (diazote :  $-196^\circ\text{C}$ , dioxygène  $-185^\circ\text{C}$ ). 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  $\text{O}_2$ . 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  $\text{m}^2$  de membrane par  $\text{m}^3$  d'installation.  [\$\text{O}\_2\$](#) ,  [\$\text{H}\_2\text{O}\$](#)  et  [\$\text{CO}\_2\$](#)  diffusent plus rapidement que  $\text{N}_2$  à travers les membranes ( $\text{O}_2$  2 à 8 fois plus vite que  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 100 fois plus vite que  $\text{O}_2$ ). Le diazote obtenu est sec (avec environ 1 ppm de  $\text{H}_2\text{O}$ ) et quasiment dépourvu de  $\text{CO}_2$  (avec environ 1 ppm de  $\text{CO}_2$ ). La pureté du diazote obtenu varie de 95 à 99,5 % avec des débits variant entre 3 et  $1\,000 \text{ m}^3/\text{h}$ . De

hautes puretés peuvent être obtenues en effectuant en plus une désoxydation par réaction catalytique de O<sub>2</sub> avec H<sub>2</sub>. 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 O<sub>2</sub> que N<sub>2</sub>) 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 de diazote de pureté assez élevée (95 à 99,9 %) et de débit important (compris entre 1 000 et 2 000 m<sup>3</sup>/h).

### **Choix des diverses sources d'approvisionnement**

En fonction de la pureté et du débit souhaités.

### **Conditionnement et distribution**

Identiques à celui du [dioxygène](#), voir ce chapitre : 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 2019, la production de l'Union européenne est de 39,637 millions de t\* dont :

en milliers de t			
Allemagne	8 433	Belgique	2 604
France, en 2018	4 352	Espagne	2 065
Pays Bas, en 2018	4 089	Pologne	1 810
Italie	3 519	République tchèque	1 345

*Source : statistiques Prodcum de l'Union européenne*

\* Les données statistiques de l'Union européenne sont exprimées en m<sup>3</sup>, dans les conditions normales (0°C, 1,013 bar), dans ces conditions la masse volumique du diazote est de 1,2501 kg.m<sup>-3</sup>.

En 2017, la production du Japon est de 18,318 millions de t.

### **Principaux producteurs mondiaux :**

- [Linde](#) : AGA (Suède) et BOC (Royaume-Uni) ont été racheté par Linde respectivement en 2000 et 2006. La fusion entre Linde et Praxair est effective depuis fin 2018. Le groupe après fusion est devenu n°1 mondial des gaz industriels avec environ 24 % du marché, suivi par Air Liquide avec 18 %, Air Products avec 7 %. Les utilisations captives représentant 31 %.

- [Air Liquide](#) : avec, en 2019, 369 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.
- [Air Products](#) : exploite, dans le monde, plus de 300 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air.
- Autres producteurs importants : [Taiyo Nippon Sanso](#) (filiale de Mitsubishi Chemical, Japon), [Messer](#) (Allemagne), [Yingde](#) (Chine), Hangzhou Hangyang (Chine).

## Situation française

**Production** : elle est, en 2018, de 4 351 698 t.

**Commerce extérieur** : en 2019.

Les exportations étaient de 156 430 t avec comme marchés principaux à :

- 53 % le Luxembourg,
- 39 % l'Allemagne,
- 5 % la Belgique.

Les importations s'élevaient à 62 504 t en provenance principalement à :

- 50 % de Belgique,
- 21 % d'Allemagne,
- 10 % de Suisse,
- 9 % d'Espagne.

## 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 Strasbourg (67).

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

## Utilisations

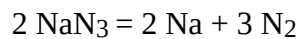
Principalement comme matière première pour la production d'[ammoniac](#), [acide nitrique](#), [urée](#), [nitrate d'ammonium](#), composés utilisés principalement pour fabriquer des [engrais azotés](#) (voir les chapitres consacrés à ces produits). Pour l'élaboration de ces composés, le diazote est 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 m<sup>3</sup>/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 ces chapitres).
- 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<sup>9</sup> – 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<sup>3</sup>/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<sup>3</sup>/h de diazote destiné à la récupération de gaz naturel.
- Avec [CO<sub>2</sub>](#) 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<sub>3</sub>, environ 150 g par airbag).



La présence de  $\text{KNO}_3$  et de  $\text{SiO}_2$  permet d'oxyder  $\text{Na}$  en  $\text{Na}_2\text{O}$  et de fixer par  $\text{SiO}_2$  les oxydes alcalins formés en donnant des silicates alcalins.  $\text{NaN}_3$  étant toxique, d'autres sources gazeuses sont en cours de développement : propergols utilisés dans la propulsion de missiles, cartouches de gaz ( $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$  ou  $\text{N}_2$ ) comprimé à 250 bar.

**Utilisations du diazote liquide** : elles représentent environ 15 % des utilisations, avec, en 2016, une consommation mondiale de 7,87 millions de t.

- Source de diazote gazeux pour la distribution en vrac par des centres de conditionnement et des utilisations ponctuelles.
- Cryoébarbage des matériaux mous ([plastiques](#), [caoutchouc](#)) :  $\text{N}_2$  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  $-80^\circ\text{C}$  à l'aide de  $\text{N}_2$  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  $\text{L}/\text{m}^3$  de sol puis, lors du maintien en température, de 90  $\text{L}/\text{j}$  pour un  $\text{m}^3$  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  [\$\text{CO}\_2\$](#) .
- Amélioration du vide par piégeage cryogénique.
- Piégeage et récupération cryogénique de composés organiques volatils.
- Essais en soufflerie effectués à  $-170^\circ\text{C}$  sur des modèles réduits.
- Effets scéniques : formation de nuages par condensation de l'humidité atmosphérique.