II. Perspectives de fixation de l'azote par des réacteurs à plasma

par J. Amouroux, S. Cavadias et D. Rapakoulias

(Laboratoire de génie chimique, E.N.S.C.P., 11, rue P.-et-M.-Curie, 75231 Paris Cedex 05)

Nous examinons dans cet article les perspectives d'application d'un procédé plasma à la synthèse des oxydes d'azote. L'étude thermodynamique préalable permet de prévoir deux plages de travail possibles : synthèse directe de NO vers 4 000 K ou production d'azote atomique suivie d'une trempe réactionnelle avec l'oxygène. Le rendement énergétique de chaque cas est calculé pour définir la voie la plus favorable vis-à-vis des variables expérimentales (pression, température, composition).

Les résultats expérimentaux exposés indiquent un rendement satisfaisant grâce à un procédé catalytique en phase plasma. Sur la base de ces résultats une première estimation du prix de revient de HNO_3 est réalisée pour une unité de 10 mégawatts. La comparaison avec le prix de revient des voies classiques de fabrication permet d'envisager cette technologie pour la production d'engrais.

Introduction

La fixation de l'azote a été tentée, en 1901, par le procédé Birkeland, technique qui consistait à faire jaillir un arc électrique dans l'air (1). Cette voie fut abandonnée car son rendement ne dépassait pas 1 % et, à l'époque, les techniques plasmas et les étapes fondamentales qui en contrôlent le fonctionnement étaient inconnues. En 1905, Haber réalise la synthèse de l'ammoniac dans un réacteur thermique travaillant à 600 °C et 200 atm. (2). Dès 1920, ses résultats permettent la mise au point, à Opprau, en Allemagne, d'une unité de 36 000 t/an de sulfate d'ammoniac. Par la suite, la synthèse de l'ammoniac et celle de l'acide nitrique furent développées par divers procédés, tel le procédé Haber-Bosch et le procédé Georges Claude, à Mazingarde (1 000 atm., 600 °C).

Tableau 1. Consommation mondiale des engrais (en milliers de tonnes d'éléments fertilisants et en %) *

	Engrais azotés	
	1966-67	1976-77
Monde		
Europe de l'Ouest	5 200	8 400
Europe de l'Est	1 900	5 200
U.R.S.S.	2 700	7 300
Amérique du Nord	5 800	10 500
Amérique Latine	800	2 300
Afrique	500	900
Asie	4 800	11 100
Océanie	100	200
Total	21 800	45 900
Variation 1976-77/1966-67 (%)		110
Part dans la fertilisation totale (%)	43	48
C.E.E.	3 900	6 000
Variation 1965-77/1966-67 (%)		54
Part C.E.E. dans le monde (%)	18	13
France	1 000	1 800
Variation 1976-77/1966-67 (%)		80
Part France dans la C.E.E. (%)	26	30
Part France dans le monde (%)	5	4

* *Source : F.A.O.*

Aujourd'hui (tableau 1), les engrais azotés sont parmi les produits clés de l'agriculture européenne et les contrôler revêt un caractère stratégique. Ils ont permis à l'Europe de devenir exportateur de céréales à partir des années 60.
Toutefois, leur production dépend essentiellement de celle de l'hydrogène fabriqué soit à partir du cracking catalytique du méthane, ou lors du cracking du naphta ; son prix dépend donc directement du prix du pétrole.

L'évolution énergétique de la France permet d'envisager plusieurs voies pour la synthèse de l'ammoniac et celle des engrais azotés (figure 1). Soulignons que la voie la plus favorable sera celle qui répondra aux critères économiques du moment. Dans ces conditions, l'énergie électronucléaire permet d'envisager soit l'hydrogène par électrolyse de l'eau, soit la synthèse directe des oxydes d'azote par décharge d'arc dans des mélanges air-oxygène. La première voie conduit aux procédés classiques de fabrication de l'ammoniac, ou à l'utilisation de H_2 comme combustible. La seconde permet d'envisager simultanément le stockage de l'énergie et la fabrication de NO, NO_2, intermédiaires de l'industrie des engrais pour la fabrication du HNO_3.

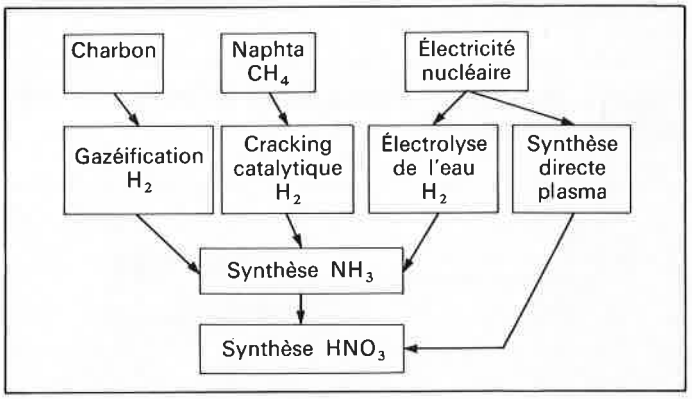

Figure 1. Voies industrielles de fixation de l'azote.

1. Principe de l'activation de la molécule d'azote dans un plasma

L'activation directe de la molécule d'azote est très endothermique, elle exige 15 eV pour atteindre l'ion N_2^+, 9 eV pour la dissocier de la molécule et environ 7 eV pour l'état excité métastable $A^3 \Sigma u$ (figure 2). Dans ces conditions le rendement énergétique de la réaction $N_2 + O_2 \rightarrow 2\,NO$ ($\Delta H = 2$ eV) est d'autant plus faible que l'état excité de départ est à un niveau plus élevé. Il convient donc d'envisager la mise au point de catalyseurs en phase plasma pour améliorer le rendement énergétique de cette transformation. Enfin, la phase de temps, c'est-à-dire de stabilisation de la molécule NO, constitue l'étape clé du réacteur.

2. Données thermodynamiques

L'étude théorique des équilibres chimiques complexes par la méthode de minimalisation de l'énergie libre permet de calculer le domaine de formation de la molécule de NO et de l'atome d'azote en fonction des conditions pression, température et composition de mélange (3) (figure 3). A partir de ces graphes il est possible de calculer le rendement chimique de la transformation et l'énergie nécessaire pour la synthèse de NO (figures 4, 5, 6, 7). Dans ces conditions, deux voies de synthèse apparaissent de façon fort distinctes : une synthèse directe de la molécule NO et une synthèse

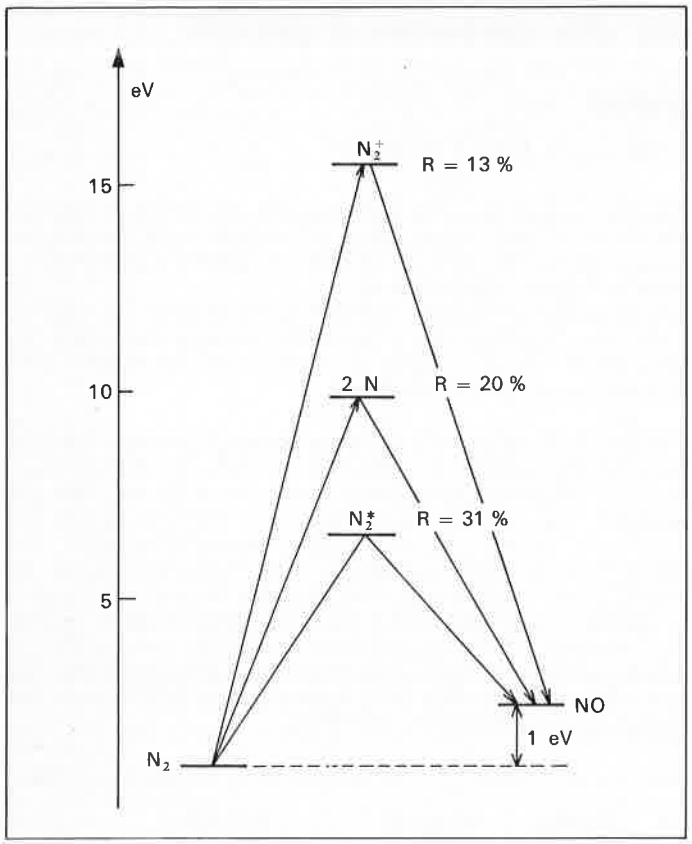

Figure 2. Rendement théorique de formation de NO, selon l'état excité de N_2.

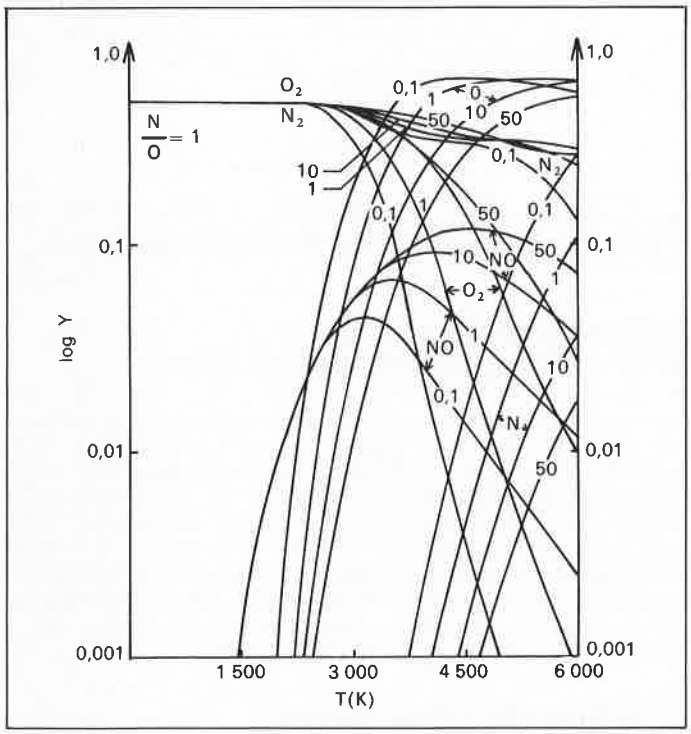

Figure 3. Diagramme d'équilibre thermodynamique à basse température, pour quatre pressions : 0,1 ; 1 ; 10 et 50 atm.

dans le réacteur de trempe par réaction entre l'atome d'azote et une molécule d'oxygène. La seconde voie paraît plus prometteuse tant du point de vue énergétique que du point de vue débit volumique d'oxyde d'azote.

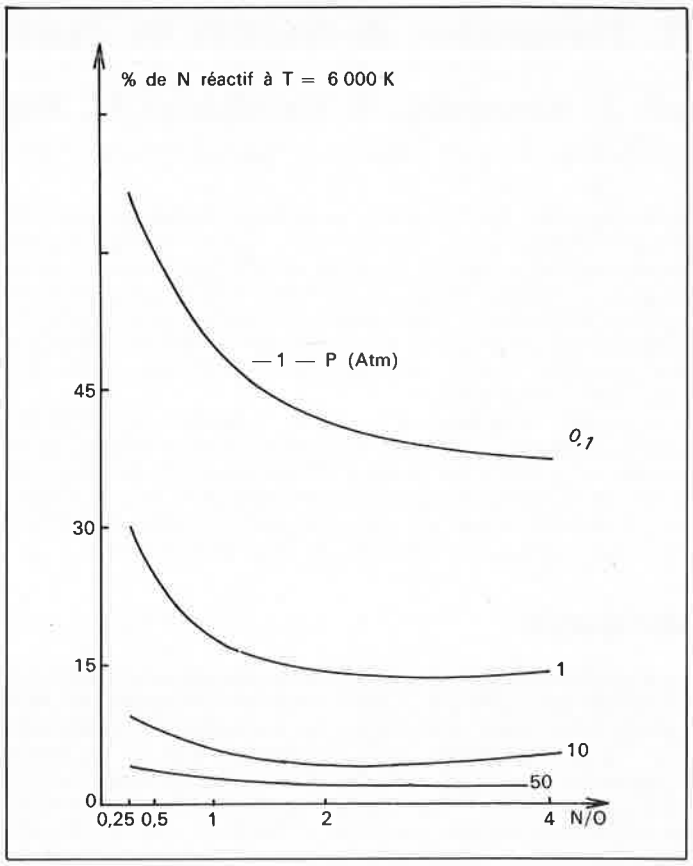

Figure 4. Taux de dissociation de l'azote à 6 000 K en fonction du rapport N/O et pour plusieurs pressions.

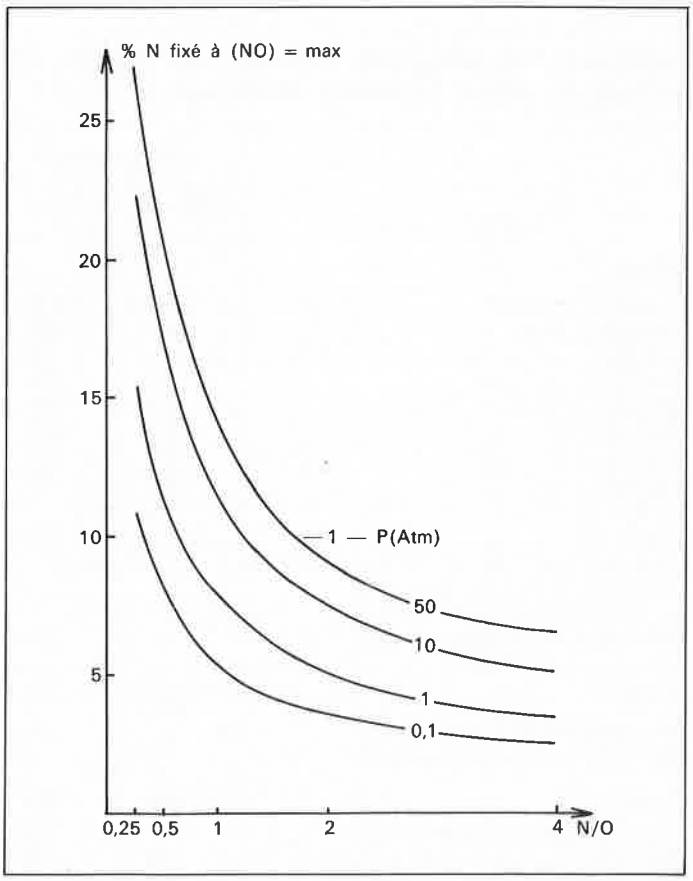

Figure 5. Taux de fixation de l'azote (synthèse directe) en fonction du rapport N/O et pour plusieurs pressions.

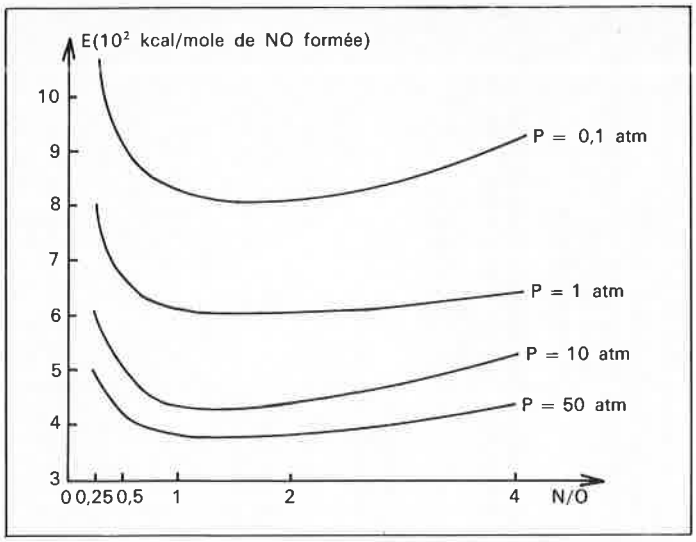

Figure 6. Consommation énergétique de la synthèse directe.

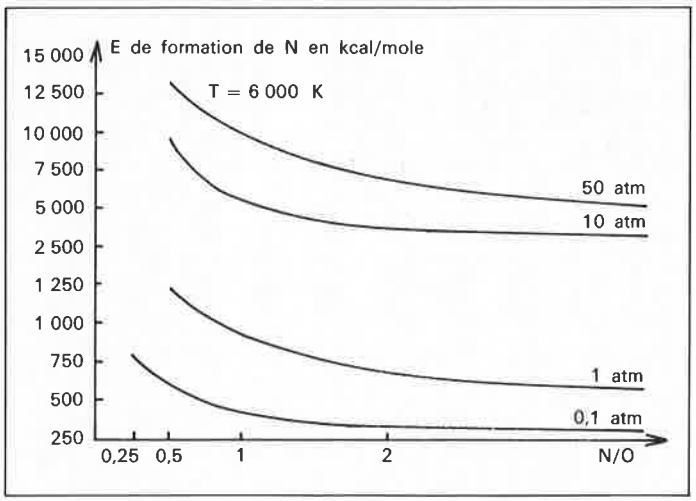

Figure 7. Consommation énergétique de la dissociation de l'azote.

3. État de l'art

L'analyse des travaux effectués, depuis le début du siècle, montre une évolution des mélanges employés vers l'air inversé plutôt que l'air et une diminution de la pression de travail de 1 atm à 0,1 atmosphère (4-9). Simultanément, le taux de fixation de N_2 passe de 1 % à 15 %. Les travaux les plus récents, publiés sur le sujet, indiquent des rendements chimiques de l'ordre de 10 % et des rendements énergétiques de l'ordre de 2,5 %. Ils sont obtenus avec des plasmas d'arc alimentés en azote et trempé par l'air à la pression de 10 atm (tableau 2). Dans ces conditions, l'influence de catalyseur doit être capable de modifier de façon importante ces résultats.

4. Rôle des catalyseurs

L'emploi de catalyseur dans les réacteurs à plasma n'a fait l'objet d'aucune étude systématique. Quelques travaux mentionnent le rôle de la nature des électrodes sur les rendements des tenues en plasma d'arc (10-12).
L'étude systématique des catalyseurs a été entreprise par notre équipe sur la fixation de l'azote en phase plasma (13-17). Les travaux principaux indiquent que l'action du catalyseur procède d'un contrôle de la température de vibration de la molécule d'azote excité sur le métastable $A^3 \Sigma u$. Ce résultat a été obtenu dans un plasma haute fréquence-basse pression (30 mbar) en travaillant sur des mélanges $N_2 + O_2$ de type stœchiométrique ou air inverse. Il montre que la présence d'un catalyseur de type WO_3 et MoO_3 modifie le rendement chimique en azote fixé de 9 % à 19 % pour des conditions opératoires identiques par ailleurs (figure 8). Ce catalyseur était placé sur la paroi du réacteur. Ce résultat permet de conclure que les molécules d'azote excités en post-décharge, c'est-à-dire dans le réacteur de trempe, se fixent sur le catalyseur et réagissent avec l'oxyde à composition variable WO_3 et MoO_3 pour fournir NO et NO_2 (15). Ainsi, la présence de catalyseur en phase plasma permet d'envisager de façon plus précise la conception d'un réacteur de synthèse.

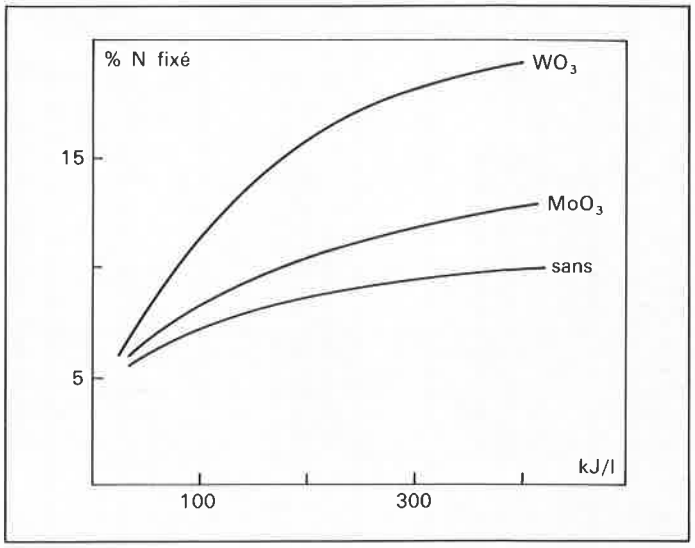

Figure 8. Taux de fixation de l'azote expérimentale, sans catalyseur, et avec MoO_3 et WO_3 comme catalyseurs.

5. Proposition d'un réacteur de synthèse d'oxyde d'azote pour une unité de puissance 10 mégawatts

Les travaux de mise en œuvre d'un réacteur de synthèse des oxydes d'azote sont essentiellement orientés vers la mise au point de plasma d'arc haute pression travaillant dans l'air ou dans l'azote (18). La phase la plus cruciale de la récupération de la molécule NO est alors liée au réacteur de trempe qui exige des vitesses de travail de l'ordre de 10^7 à 10^8 K/s. Ces conditions nécessitent la mise en œuvre de réacteur de trempe constitué par des échangeurs réalisés avec des tuyaux de diamètre voisin du millimètre. Il s'agit d'une limite technologique tant du point de vue de sa mise en œuvre que du point de vue de la conception de la récupération d'énergie. Il convient de souligner que la stabilisation, en phase homogène, de la molécule de NO synthétisée à 3 500-4 000 K apparaît d'autant plus difficile que le large excès d'énergie présent dans de nombreuses espèces excitées : N_2 $A^3 \Sigma u$, N_2^+, N, etc., contribue à détruire la molécule de NO.

A partir des travaux récents des équipes françaises, nous pouvons indiquer ce que sera une unité de synthèse d'oxyde d'azote par voie plasma. Les propositions les plus crédibles constituent à réaliser un réacteur à arc à électrode gainé employant le Zr comme métal. Dans ces conditions l'arc triphasé fonctionne parfaitement à l'air et permet d'envisager à basse pression (0,1-0,5 bar) un travail dans des conditions hors d'équilibre. Le mélange air-oxygène doit être réalisé par l'emploi d'un champ magnétique afin de permettre un mélangeage efficace entre le plasma et l'oxygène. Le four haute température est recouvert d'une couche d'oxyde réfractaire dopé avec un mélange de MoO_3 ou WO_3 et la trempe de gaz réactionnel sera optimale par l'emploi d'un lit fluidisé de type

Tableau 2. Travaux récents sur la synthèse des oxydes d'azote.

Référence	Atmosphère	Énergie nécessaire	Rendement chimique (%)	Caractéristique des réacteurs	Conditions
A. Czernickowski et R. Bajorek	Argon + air	3 304 kcal/mole soit 14,15 MJ/mole	7 % avec un flux d'air de 1 800 l/K	Plasmatron guide d'onde 2 kW c.w. puissance microonde à 2,45 GHz	Puissance de 0,2 à 2,5 kW
A. Czernickowski et R. Bajorek	Azote + O_2	1 296 kcal/mole soit 5,42 MJ/mole			Puissance de 1 à 2 kW
1970 P. R. Amman et R. S. Timmins	Air	7 200 kcal/mole soit 3,01 MJ/mole	7 %	Plasma d'arc continu Trempe par injection d'eau	Puissance entre 2 et 6 kW
1969 Ganc	Avec différents plasmas	864-1 440 kcal/mole soit 3,6-6,02 MJ/mole			Puissance entre 50 et 500 kW
1975 Krop		792 kcal/mole soit 3,31 MJ/mole			
1965 Aksinov	Jet d'air	2 952 kcal/mole soit 12,34 MJ/mole			Puissance absorbée 5 kW, flux du gaz : 0,5 m^3/h
F. Coudert, J. M. Baronnet, P. Fauchais et J. Rakowitz	H_2-O_2 injecté en aval de la zone d'accrochage de l'arc 40 % N_2	864 kcal/mole soit 3,61 MJ/mole 90 MJ/kg NO_2	6,5 % 10 % NO	Générateur à arc soufflé (continu), cathode (W-théorie), anode-tuyère : Cu, trempe à injection d'eau	Puissance de l'arc : 8 à 17 kW, 20 à 52 Nl/mn de N_2, 8 à 90 Nl/mn de O_2, P_{bec} : 2,8 bars, P_{trempe} : 1,2 bar
I. Pollo	Argon I	2 716 kcal/mole 11,11 MJ/mole	2,46 % NO	*Four I :* cathode W + quelques % Th, refroidissement sur échangeur tubulaire à contre-courant d'eau Trempe : 10^6 deg/s	Puissance : 30 kW Trempe par refroidissement sur un disque tournant P atmosphérique
	Argon I	1 814,4 kcal/mole 7,50 MJ/mole	1,07 % NO		
	Azote I	2 332,8 kcal/mole 9,75 MJ/mole	2,96 % NO	*Four II :* cathode Zr, anode : disque tournant refroidi à l'eau arc extérieur Trempe : 10^7 deg/s	Rendement maximal pour une enthalpie du plasma d'air de 4 à 7 MJ/kg 120... 200 kJ/mole
	Azote I	1 785,6 kcal/mole 7,46 MJ/mole	2,25 % NO		
	Air II	5 040 kcal/mole 21,07 MJ/mole	2,87 % NO	*Four III :* cathode Zr, anode cylindrique arc intérieur, trempe sur disque tournant Trempe : 10^7 deg/s	
	Air II	2 455,2 kcal/mole 10,26 MJ/mole	2,40 % NO		
	Air III	1 749,6 kcal/mole 7,31 MJ/mole	3,50 % NO	*Four IV :* cathode Zr, trempe par injection d'eau puis les produits sont refroidis par échangeur α' spirale Trempe : 10^8 deg/s	
	Air III	1 274,4 kcal/mole 5,33 MJ/mole	2,42 % NO		
	Air IV	1 281,6 kcal/mole 5,36 MJ/mole	4,75 % NO		
	Air IV	763,2 kcal/mole 3,19 MJ/mole	2,80 % NO		

ZrO_2 dopé de WO_3. Une telle unité est compatible avec le caractère corrosif du mélange gazeux et les chocs thermiques de mise en route et d'arrêt du réacteur (figure 9).

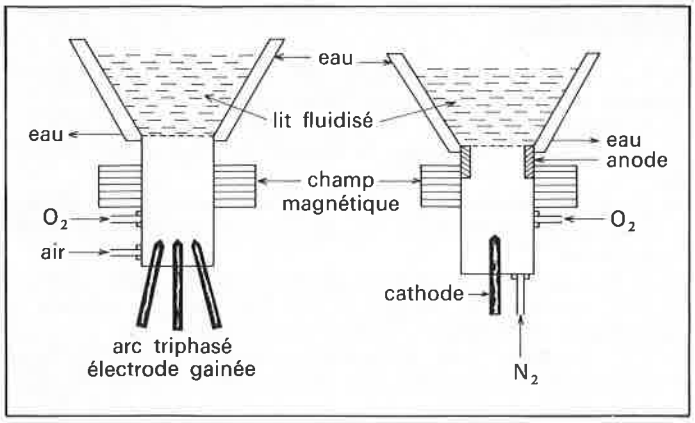

Figure 9. Schéma de principe de deux procédés de production d'oxydes d'azote par plasma d'arc avec trempe par lit fluidisé de catalyseur.

6. Aspect économique du problème

L'analyse énergétique de la production d'oxyde a été effectuée, pour une unité de 10 MW, en prenant pour hypothèse que 25 % de l'énergie était perdue dans les fluides de refroidissement (19).

Dans ces conditions, les 2 voies théoriques ont été envisagées : synthèse directe de NO et production d'azote atomique suivie de la synthèse de NO dans le réacteur de trempe (tableau 3).

La première voie conduit à une production de 11 t/j ou 8,9 t/j de NO selon l'efficacité des réacteurs de trempe; la consommation énergétique s'établit à 16 MWh/t ou 9,6 MWh/t selon l'énergie récupérée dans le réacteur de trempe. Cette voie correspond à la majorité des travaux relevés dans la bibliographie.

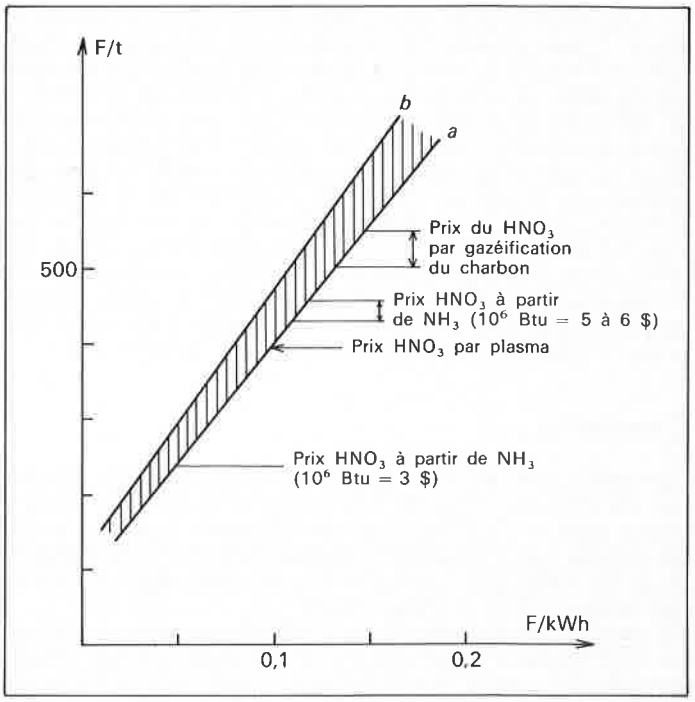

Figure 10. Comparaison de différents prix de revient de HNO_3 selon le prix du kWh industriel. Les deux courbes correspondent aux prix de matière + énergie (a) et au prix de revient à la sortie de l'atelier (b).

Tableau 3. Production de HNO_3 par plasma. Calcul théorique pour une unité de 10 mégawatts.

	N/O = 1 ; P = 10 atm T_M = 4 000 K (voie NO)	N/O = 4 ; P = 0,1 atm T_M = 6 000 K (voie N)
ΔH	1,92 MJ/mole NO	1,17 MJ/mole NO
Capacité NO	Trempe 100 % : 11 t/jour Trempe 80 % : 8,9 t/jour	16,6 t/jour 13,2 t/jour
Capacité HNO_3	Trempe 100 % : 23,0 t/jour Trempe 80 % : 18,5 t/jour	39,0 t/jour 28,0 t/jour
Rendement chimique théorique	17 %	42 %
Consommation d'énergie pour : • réaction • chauffage gaz • pertes	 0,38 MWh 7,12 MWh 2,5 MWh	 3,5 MWh 4,0 MWh 2,5 MWh
Énergie récupérée • taux = 40 % • taux = 80 %	 2,8 MWh 5,6 MWh	 3,2 MWh 6,4 MWh
Bilan d'énergie consommée	7,2 MWh (40 %) 4,4 MWh (80 %)	6,8 MWh (40 %) 3,6 MWh (80 %)
Capacité optimale de production	23 t/jour	39 t/jour
Consommation	16 MWh/t NO (40 %) 9,6 MWh/t NO (80 %) 4,2 MWh/t HNO_3 (40 %) 2,46 MWh/t HNO_3 (80 %)	9,8 MWh/t NO (40 %) 5,2 MWh/t NO (80 %) 2,5 MWh/t HNO_3 (40 %) 1,3 MWh/t HNO_3 (80 %)

Consommation actuelle pour NH_3 : 1,2 MWh/t NH_3.

La deuxième voie conduit à une production de 16,6 t/j ou 13,2 t/j de NO et la consommation énergétique finale dépend de l'efficacité du réacteur de trempe : 9,8 MWh/t ou 5,2 MWh/t. Elle correspond à la proposition de réalisation d'un réacteur hors d'équilibre en arc triphasé.

Ces considérations permettent d'envisager le calcul du coût d'une tonne d'acide nitrique 35° Baumé par la voie plasma. Cette estimation a été effectuée en employant les informations fournies par les études expérimentales en cours à l'Université de Limoges sur un pilote de 10 kW. Néanmoins, nous avons admis qu'une partie de l'énergie recueillie lors de la trempe pourrait être récupérée dans le cas d'une unité pilote de 10 MW. La figure 10 indique que le prix de HNO_3 est voisin de 400 à 500 F/t à condition d'admettre que l'énergie électrique est aux environs de 100 F/MWh (prix 1980 à partir de l'électronucléaire). Le prix de HNO_3 proposé dans les études économiques qui envisagent la gazéification des charbons est de 500 à 600 F/t et l'acide nitrique en 1980 à partir du méthane importé atteindra 450 F/t si l'on prend la référence des cours internationaux 10^6 BTU = 5 $.

Conclusion

Cette étude ouvre la voie à la synthèse directe des oxydes d'azote par des techniques plasmas. Elle démontre que la technologie à plasma apparaît crédible, à condition de pouvoir mettre en œuvre un réacteur à lit catalytique capable d'améliorer le rendement à partir des espèces métastables de l'azote, c'est-à-dire sans passer par la dissociation en phase plasma.
Du point de vue économique, les calculs effectués dans un cas peu favorable indiquent malgré tout que la fabrication de l'acide nitrique par voie plasma est à un prix inférieur à celui de la technique de gazéification. La comparaison avec la voie naphta ou la voie méthane dépend bien évidemment de l'évolution du prix du brut et de la thermie-gaz. Dans l'hypothèse probable d'un alignement du prix du gaz sur le prix du brut (brut 1980 à 35 $ le baril et 10^6 BTU à 5 $), le procédé plasma devient meilleur marché que la voie thermique. Enfin, ajoutons que dans l'état actuel de la préparation du nitrate d'ammoniac, le liant employé (craie) donne un granulé après séchage au four dont le calibre n'est pas compatible avec tous les semoirs. Cette médiocre présentation du produit conduit à une perte de 80 à 90 % de l'engrais en fonction des conditions climatiques de la région. Un encapsulage au plasma par une coque de céramique poreuse conduirait à l'utilisation à 80 à 90 % de l'engrais par la plante. Cette voie prometteuse constitue également une modification prochaine des techniques de fertilisation des sols.

Bibliographie

(1) R. F. Baddour, R. S. Timmins, The applications of plasmas to chemical processing, Pergamon Press., 1967.
(2) F. Haber, A. Koning, *Z. Électrochem.*, 1970, **16** (7), 803.
(3) J. Amouroux, S. Cavadias, D. Rapakoulias, *Ann. Chim.*, 1977, **2**, 269.
(4) A. Czernickowski, R. Bajorek, R. Pardsa, E. Reszke, 3e Symposium international de chimie des plasmas, IUPAC, Limoges 1977.
(5) P. R. Amman, R. S. Timmins, *ATChE Journal*, 1966, p. 956.
(6) S. N. Ganz, A. P. Melnik, V. D. Parkhomenko, Plasma y khimiceskoy technologie, Tecnika, Iciev, 1969.
(7) J. F. Coudert, J. M. Baronnet, J. Rakowitz, P. Fauchais, 3e Symposium international de chimie des plasmas, IUPAC, Limoges, 1977, p. G.1.6.
(8) I. Pollo, *Idem*, p. G.1.9.
(9) E. N. Eremin, A. N. Mal'tsev, L. A. Rusakova, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1974, **48**, 1229; *idem*, 1256.
(10) B. W. Brooks, R. M. Seaport, *J. Appli. Chem. Biotectinol.*, 1974, **24**, 621.
(11) P. Meubus, *Can. J. Chem. Eng.*, 1975, **53**, 653.
(12) E. N. Eremin, V. L. Syaduk, *Russ. J. Phys. Chem.*, 1975, **49 (4)**, 587.
(13) D. Rapakoulias, Thèse d'État, Université P.-et-M.-Curie, 1979, Paris.
(14) S. Cavadias, Thèse 3e Cycle, Université P.-et-M.-Curie, 1979, Paris.
(15) D. Rapakoulias, S. Cavadias, J. Amouroux, *Rev. Phys. Appl.*, 1980, **15**, 1261.
(16) D. Rapakoulias, J. Amouroux, 4e international Symposium on plasma chemistry, Vol. 2, p. 372, Zurich 1979.
(17) S. Cavadias, D. Rapakoulias, J. Amouroux, *Idem*, p. 378.
(18) J. M. Baronnet, J. F. Coudert, J. Rakowitz, E. Bourdin, P. Fauchais, Synthèse des oxydes d'azote en plasma d'arc. Rapport ATP « Utilisations physiques et chimiques de l'électricité », 1978.
(19) J. Amouroux, S. Cavadias, N. Guihenec, Étude technico-économique de la synthèse des oxydes d'azote par des réacteurs à plasmas. Rapport Club EDF, Chimie des plasmas.

III. Étude technico-économique de production d'aciers au plasma

par J. Amouroux, J. L. Codron, D. Morvan

(Laboratoire de génie chimique, École Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11, rue Pierre-et-Marie Curie, 75005 Paris)

L'article analyse l'intérêt économique de la technologie plasma appliquée à la réduction du minerai de fer.
L'utilisation de la technique plasma, pour l'obtention des métaux ultra-purs (fer et ferroalliages), apparaît bien adaptée aux nécessités d'un marché exigeant la production d'aciers à hautes performances. Cette technologie présente comme avantages une grande souplesse de mise en œuvre (mise en route et arrêt rapide) et un faible encombrement comparé aux techniques thermiques. Dans le cadre d'un développement des aciers spéciaux, du recyclage des copeaux ou d'aciers, et enfin dans l'hypothèse de l'emploi de minerai riche et bon marché, cette technique semble très compétitive par rapport aux techniques classiques comportant de nombreuses étapes dans l'élaboration des matériaux finis. Dans le cas de la fonderie, elle permet en outre de s'adapter rapidement à une demande de produits diversifiés. Enfin, son prix de revient est actuellement tout à fait équivalent, voir inférieur, à celui des techniques classiques.

1. Introduction

La production d'acier dans le monde a plus que doublé durant les quinze dernières années. D'après les estimations de l'Institut international du fer et de l'acier, la tendance à la hausse devrait continuer durant les dix années qui viennent, années pendant lesquelles l'offre devrait pouvoir correspondre à la demande.

Toutefois, il est apparu récemment une diminution des réserves de minerais riches et une augmentation du prix de l'énergie et des matériaux réducteurs (gaz ou charbon). De plus, la mise au point de procédés industriels nouveaux a exigé, ces dernières années, la recherche de métaux ou alliages à haute tenue à la corrosion. Sur le plan des réalisations techniques, ces contraintes nouvelles se sont traduites par la recherche de procédés de fabrication de métaux ou alliages ultra-purs. Ainsi, l'étape de base de