CHIMIE ET ÉLECTROCHIMIE

Les Procédés de Fabrication des Engrais azotés

Conférence faite à la Société d'Agriculture de Vaucluse le 10 Avril 1923

Par M. DYRION, Ancien Elève de l'Ecole Polytechnique, Ingénieur-Conseil.

Le but de la présente communication est de montrer comment la science est venue à l'aide de l'agriculture pour lui procurer les engrais sans lesquels notre sol serait incapable de produire les quantités chaque jour croissantes, de produits nécessaires à l'alimentation de ses habitants.

Jusqu'au milieu du siècle dernier, on se contentait des engrais naturels, dont l'insuffisance provoquait quelquefois les famines et les disettes que l'histoire a enregistrées.

Puis pour nous en tenir aux engrais azotés, on a commencé à exploiter au milieu du XIX^e siècle les gisements de nitrate de soude du Chili qui sont restés les grands pourvoyeurs naturels d'azote des deux continents jusqu'à la dernière guerre.

L'épuisement de ces gisements prévu dans un avenir plus ou moins éloigné a conduit les chimistes à exploiter la source d'azote inépuisable qui existe dans l'atmosphère.

Les besoins impérieux de quantités toujours croissantes d'azote, tant pour une pacifique besogne agricole que pour la fabrication des poudres et explosifs, ont intensifié les recherches scientifiques. Celles-ci ont abouti au delà de toute espérance. On produit des engrais synthétiques aussi bons et moins coûteux que les nitrates du Chili. C'est de ces engrais que nous allons nous occuper.

L'azote nécessaire au développement de la plante et à la formation des éléments quaternaires ou albuminoïdes, dont l'évolution constitue le « cycle de l'azote », est apporté le plus couramment à l'agriculture sous l'une des trois formes et avec les teneurs suivantes :

Nitrate de soude du Chili à 16 % et nitrate de chaux de Norvège à 13 %.

Cyanamide à 21 %.

Sulfate d'ammoniaque à 20 %.

L'emploi de l'azote, sous forme d'urée ou de nitrate d'ammoniaque, qui présenterait l'avantage d'une concentration beaucoup plus grande, n'est pas encore aussi répandu qu'il devrait l'être.

Ce n'est que par les patients efforts et les travaux des Sociétés telles que la nôtre que l'on viendra à bout de la routine et des préjugés des paysans, si funestes à l'essor, pourtant vital, de l'agriculture.

Sans discuter pour le moment les mérites et les inconvénients respectifs de chaque sorte d'engrais, ni la manière plus ou moins opportune dont ils cèdent leur azote, nous constaterons simplement que c'est leur teneur en azote qui, à très peu de chose près, détermine la valeur de l'engrais, et par conséquent son prix.

Jusqu'en 1914, ce sont les nitrates du Chili qui étaient les engrais azotés les plus répandus. La guerre a changé tout cela.

Si l'azote joue, en effet, un rôle pacifique dans les engrais de l'agriculture, il n'est pas moins employé comme constituant essentiel des poudres et des explosifs dont la guerre nécessite des quantités considérables. Il a donc fallu dans tous les pays belligérants intensifier, à l'occasion de la guerre, la production de l'azote synthétique. Si, grâce à la liberté des mers, nous avons pu recevoir la plus grande partie du nitrate de soude chilien dont nous avions besoin, nos ennemis, forcés par le blocus, ont développé, d'une façon colossale les procédés de fabrication tendant à extraire et à fixer l'azote atmosphérique.

C'est ainsi qu'actuellement l'Allemagne fabrique 500.000 tonnes d'azote par an, se libérant ainsi de toute importation. Pendant ce temps-là, chez nous, on fait de beaux discours, de merveilleux rapports et on discute encore sur le procédé qu'il conviendra d'employer à la Poudrerie de Toulouse pour une production de 30.000 tonnes d'azote par an. Et nous continuons, avec le change et le

frêt, à payer à l'étranger plusieurs centaines de millions par an pour importer du nitrate de soude.

Nous allons examiner les différents procédés de fixation de l'azote atmosphérique.

Les procédés les plus courants sont :

1^o Oxydation directe de l'azote de l'air par l'arc électrique ;

2^o Fixation de l'azote sur métaux ou combinaison métallique cyanamide (procédé Frank et Caro), azoture d'aluminium (procédé Serpek) ;

3^o Synthèse de l'ammoniaque par union directe de l'azote et de l'hydrogène (procédé Haber, procédé Claude).

FIXATION PAR OXYDATION DE L'AZOTE

(FABRICATION DES NITRATES)

La fixation de l'azote par l'arc résulte des études séparées de M. Guye et Birkeland Eyde (1903).

Les composés oxygénés de l'azote sont :

Le protoxyde N^2O ; le bioxyde NO ; l'anhydride azoteux N^2O^3 ; le peroxyde NO^2 ; l'anhydride azotique NO^3 .

A haute température, au-dessus de 1.000°, l'azote et l'oxygène de l'air se combinent pour donner le bioxyde d'azote.

La vitesse de la réaction augmente avec la température, alors qu'à 1900°, la réaction se ferait en 2^m,8 à 3.100° (température de l'arc électrique) la réaction se fait en moins de un millionième de seconde.

Mais cette combinaison de l'azote et de l'oxygène est une réaction dite « d'équilibre » et la décomposition du bioxyde d'azote en ses éléments a lieu encore plus rapidement que ne s'était faite sa combinaison. Il faut donc refroidir très rapidement le mélange gazeux après son passage sur l'arc.

Les différents types de fours électriques sont basés sur ce principe. Parmi eux nous citerons :

Le four Birkeland et Eyde, en service à la Société Norvégienne de l'Azote ;

Les fours Pauling et Guye utilisés par la Société de l'azote français à la Roche-de-Rame (Hautes-Alpes).

Le principe de ces fours consiste à faire passer un courant d'air très intense et très rapide sur un arc électrique aussi étalé que possible.

En principe, ces fours comportent deux électrodes en tubes de cuivre refroidis par circulation d'eau et écartés d'environ 20 cm.

En réunissant chacune des électrodes aux bornes d'une source d'électricité fournissant du courant alternatif sous une tension d'environ 5.000 volts, par l'intermédiaire d'un self qui abaisse la tension à 3.800 volts environ, on obtient un arc dont l'étalement se fait soit au moyen du champ magnétique produit par électroaimant comme dans le four Birkeland-Eyde, soit par la vitesse même du courant d'air comme dans les fours Pauling et Guye. Le tout est enfermé dans une cuve de tôle revêtue intérieurement en briques réfractaires.

Il s'agit de refroidir le plus rapidement possible les gaz après leur passage sur l'arc. A cet effet, on les fait détendre sur une chaudière qui produit la vapeur nécessaire au service de l'usine. La température des gaz est abaissée à 250° environ. Jusqu'à cette température les vapeurs nitreuses sont sans action sur les tôles des chaudières.

Le refroidissement ultérieur des gaz jusqu'à 40° environ, s'effectue dans de gros tubes en aluminium après lesquels les gaz passent dans une série de tours en grès dont la première est remplie de quartz et où ils sont soumis à l'action d'un courant d'eau tombant en pluie en sens inverse. Le bioxyde d'azote s'oxyde au contact

de l'air, se transforme en peroxyde puis en acide nitrique que l'on recueille sous une forme très diluée (40 %—), mais, néanmoins, suffisamment concentrée pour former des nitrates avec de la chaux avec laquelle l'acide est mis en contact. La vapeur produite dans les chaudières sert au séchage du nitrate de chaux qui est aussitôt broyé et mis en barils. Le nitrate se forme sur des cylindres tournants dans lesquels circule la vapeur.

Le nitrate de chaux ainsi obtenu est à 75-80 % et renferme 13 % d'azote.

On peut également fabriquer du nitrate de soude ou d'ammoniaque ou concentrer l'acide nitrique obtenu. Le restant des gaz très dilués non transformés en acide azotique est absorbé dans des tours où circule une solution de soude caustique. On recueille ainsi des *nitriles* de soude qui sont utilisés dans la fabrication des colorants azoïques.

Les différents systèmes de fours ont des rendements légèrement différents les uns des autres ; mais ces rendements oscillent aux environs de 60 gr. d'azote fixé par kwh (ou 900 kilos de nitrate par kilowatt-an), ce qui correspond à une utilisation réelle d'environ 3 % de l'énergie fournie.

Les fours ont des puissances de 500 à 1000 KVA.

Par des procédés divers (récupération du peroxyde d'azote par le froid produit par une machine à éthylène donnant — 80°; injection dans le four électrique d'oxygène pur provenant d'une machine à air liquide), on amène le rendement à environ 5 % et on espère arriver à produire 120 gr. d'azote par kilowatt-heure. Si donc le principe est simple, l'utilisation de l'énergie a lieu dans des conditions déplorables alors que cette énergie pourrait être beaucoup mieux utilisée à d'autres fonctions. On ne peut donc songer à fabriquer de l'azote nitrique par le procédé à l'arc que dans les pays où l'énergie électrique est à très bon compte comme en Norvège, ou bien pour utiliser les déchets d'énergie des usines de pointe, ce qui est facilité par la possibilité de mettre en marche ou d'arrêter instantanément les fours, non toutefois sans certaines difficultés opératoires. Mais les frais de premier établissement sont assez élevés : on peut les estimer à environ 5.400 fr. par tonne d'azote fixée annuellement, en supposant que l'usine soit affectée uniquement à cette fabrication.

Pour fabriquer les 60.000 tonnes dont la France a besoin au minimum par an, il faudrait mettre en œuvre une puissance de 250.000 kilowatts marchant d'une façon continue.

L'avantage du procédé est de donner directement de l'acide nitrique, ce qui peut être intéressant en temps de guerre pour le service des poudres, mais on dispose également à ce sujet des procédés d'oxydation de l'ammoniaque, tels que le procédé Ostwald dont il a été fait un large emploi au cours de la dernière guerre et grâce auquel on transforme en acide nitrique l'ammoniaque provenant de la cyanamide.

LA CYANAMIDE CALCIQUE

Sa fabrication résulte des études entreprises par Franck & Caro à partir de 1895 sur l'action de l'azote sur certains métaux alcalino-terreux pour obtenir des cyanures. Avec le baryum on obtient bien du cyanure, mais dans le cas du calcium, en faisant agir l'azote sur du carbure de calcium, on obtient la cyanamide calcique. Lorsqu'on fait agir l'azote d'alumine carbure de calcium, on obtient une troisième sorte de composé : un azoture, qui est l'azoture d'aluminium.

La cyanamide résulte de l'action de l'azote sur le carbure de calcium. Le carbure de calcium se prépare, comme l'on sait, en chauffant au four électrique un mélange de coke et de chaux.

Le carbure de cyanamide n'a pas besoin d'avoir la pureté du carbure à acétylène. On l'obtient en chauffant au four électrique un mélange de coke et de chaux. Pour obtenir une tonne de carbure à cyanamide, il faut 700 k. de coke et 1.050 k. de chaux; on use environ de 15 à 25 k. d'électrodes par tonne; la dépense d'énergie est de 3.500 kilowatts par tonne de carbure. Les fours à carbure ont des puissances variant entre 5.000 et 10.000 kilos voltampères. Un four de 8.000 KVA donne 400 k. de carbure par jour.

On prépare la cyanamide en faisant passer de l'azote sur du carbure de calcium chauffé à 1.000°.

L'azote provient généralement de la distillation fractionnée de l'air liquide obtenu au moyen d'une machine Lindé ou Claude.

Le carbure, finement broyé, est placé dans un four électrique formé d'une cuve en tôle à revêtement réfractaire dont la charge atteint jusqu'à 1.200 k. Ce four est constitué par un grand cylindre vertical en fer muni d'un double fond et d'un couvercle mobile ;

le faux fond est percé de trous par lesquels arrive l'azote ; dans l'axe du four est disposé un long crayon de charbon graphité dont les extrémités sont réunis aux pôles d'une machine électrique à faible tension.

Le four est rempli de carbure placé par couches successives séparées par des feuilles de papier. Quand le chargement est terminé on chauffe le charbon central en envoyant un courant convenable. Quand l'axe du four a atteint une température de 800 à 1000° on insuffle de l'azote et la réaction commence ; la transformation en cyanamide s'opère en 25 à 30 h.

Une fois la réaction amorcée, au bout de 18 à 20 heures, elle se continue d'elle-même et il n'est plus besoin d'échauffer le crayon de charbon central.

La quantité d'énergie nécessaire pour fixer 300 k. d'azote sur 1.200 k. de carbure donnant 1.500 k. de cyanamide à 20 %, est de 130 à 140 kwh, soit 0,47 kw-heure par kilo, pour fixation d'azote sur le carbure 0,47

Les autres dépenses d'énergie sont les suivantes :

Fabrication de l'azote (procédé Claude) 0 kwh.450 par kilo d'azote fixé	0,450
Broyage du carbure et de la cyanamide de 0 kwh.400	0,400
Service divers 0 kwh.170	0,170

Au total 1 kwh.500 par kilo d'azote fixé à l'état de cyanamide.

Les différents systèmes de fours nouveaux tendent à rendre l'opération continue pour diminuer les frais de main-d'œuvre.

A la sortie du four électrique la cyanamide se présente sous la forme d'une masse gris noirâtre (à cause du graphite éliminé pendant la réaction) et très dure.

Les pains de cyanamide sont abandonnés pendant 48 heures environ au refroidissement et sont ensuite broyés. Cette cyanamide en poudre peut être employée telle quelle comme engrais, mais elle présente de nombreux inconvénients ; elle occasionne des brûlures, particulièrement à la peau des mains, surtout chez les sujets alcooliques ou même simplement chez les individus qui ont bu du vin avant son emploi. On comprend donc le peu d'enthousiasme qu'éprouvent les ouvriers agricoles à manipuler cet engrais.

Aussi l'emploie-t-on généralement sous forme granulée en la lavant à l'eau ou en la traitant par la quantité de vapeur strictement nécessaire pour décomposer le carbure restant qui peut être la cause de terribles accidents par explosion d'acétylène. Mais il ne faudrait néanmoins pas laisser un excès d'eau qui diminuerait la valeur marchande du produit.

La cyanamide étant très hygrométrique, on remédie à cet inconvénient en la malaxant avec 5 ou 6 % d'huile minérale. On obtient ainsi un produit gris et onctueux qui a l'avantage de pouvoir être répandu au semoir sans produire une poussière nauséabonde et dangereuse à respirer.

La cyanamide peut être convertie en ammoniaque en la distillant en autoclaves et cet NH³ peut être converti soit en sulfate, soit transformé en acide nitrique par oxydation catalytique (Procédé Oswald).

Prix de revient de la cyanamide. — Energie électrique. — Pour produire les 4 k. de carbure nécessaires pour fixer un kilogramme d'azote :

3,2 × 4	12,8 Kwh
Pour fixer le kilogramme d'azote sur les 4 k. de carbure.	1,5 »
Total	14,3 »

Coke nécessaire à la fabrication de 4 kg de carbure : 4 × 0,7 = 2 k. 800.

Chaux — 1.050 k. de chaux (1.900 k. de calcaire) par tonne de carbure.

Electrodes — nécessaires à la fabrication de 4 k. de carbure $\frac{4 \times 20}{1000} = 0 \text{ k.080.}$

Sur les bases ci-dessus, le prix de revient du kilo d'azote fixé sous forme de cyanamide serait moins élevé même que dans le procédé Haber. Il est cependant possible de transformer la cyanamide en ammoniaque et en sulfate d'ammoniaque et même après cette double transformation l'unité d'azote obtenue à partir de la cyanamide serait, au dire des fabricants de ce produit, plus économique que celui qui résulte des autres systèmes.

Il y a lieu de remarquer que l'Allemagne tout en ayant la possibilité de fabriquer 300.000 tonnes d'azote par le procédé Haber continue à développer ses usines de cyanamide et qu'elle peut en

produire annuellement une quantité correspondant à 100.000 tonnes d'azote fixé.

URÉE ET PHOSPHAZOTE

Depuis quelque temps les recherches ont été entreprises de divers côtés par les producteurs d'ammoniaque ou d'azote synthétique dans le but de préparer industriellement l'urée. Ce produit présente au point de vue agricole un très grand intérêt pour plusieurs raisons :

Tout d'abord, il contient 46,6 % d'azote, ce qui en facilite le transport. Sa haute teneur en azote et ses propriétés chimiques permettent de l'employer à la préparation de tous les engrais composés sans inconvénient en donnant des mélanges beaucoup plus riches que les mélanges similaires préparés avec le sulfate d'ammoniaque ou le nitrate de soude, voire même le nitrate d'ammoniaque. En outre, l'azote se trouve dans l'urée sous une forme particulièrement assimilable ainsi que l'ont montré de nombreux essais culturaux. C'est, d'ailleurs, un des stades de transformation de la cyanamide dans le sol, et c'est aussi la forme de laquelle dérive l'azote qui se trouve dans le fumier de ferme. Les essais culturaux ont montré, outre la rapidité d'action, que l'urée n'est pas toxique, même employée à des doses décuplées des doses normales.

Des essais de fabrication industrielle de l'urée ont été entrepris, comme nous vous l'avons dit, par les producteurs d'ammoniaque synthétique et notamment par la Badische Aniline und Soda Fabrik. Nous ne croyons pas que, jusqu'à présent, on ait sorti industriellement de l'urée par cette méthode qui consiste à faire réagir l'acide carbonique sur l'ammoniaque sec pour produire du carbonate d'ammoniaque, duquel on obtient l'urée par déshydratation.

Le procédé employé à la Société des Produits azotés consiste à traiter la cyanamide en suspension dans l'eau par un courant de gaz carbonique provenant des fours à chaux de l'usine à carbure alimentant l'usine à cyanamide, de façon à transformer cette cyanamide de calcium en cyanamide libre CN^2H^2 très soluble dans l'eau. L'acide carbonique qui ne coûte rien remplace ici l'acide sulfurique qui, dans le procédé précédent, servait à faire passer la chaux de la cyanamide à l'état de sulfate. Ici, la chaux est insolubilisée sous forme de carbonate. Une filtration permet de séparer le carbonate insoluble des lessives de cyanamide libre, lesquelles sont enrichies par plusieurs traitements successifs séparés par des filtrations jusqu'à obtention de solutions suffisamment concentrées :

Ces solutions sont traitées par de l'acide sulfurique qui agit comme catalyseur d'hydratation en provoquant la fixation d'une molécule d'eau pour chaque molécule de cyanamide libre.

L'acide sulfurique n'agit ici que comme catalyseur et se retrouve intégralement dans la solution hydratée. En effet, l'urée, bien que composé basique, ne se combine à l'acide sulfurique que pour donner un sulfate d'urée qui est presque complètement dissocié lorsqu'il est en solution aqueuse.

Afin d'éviter de séparer l'urée par la chaux de ses solutions sulfuriques, on traite ces solutions par un phosphate tricalcique naturel, en présence duquel le sulfate d'urée est alors complètement dissocié. Son acide libre agit sur le phosphate suivant la réaction classique de fabrication des superphosphates et l'on obtient, ainsi, en une seule opération, un engrais mixte contenant à la fois de l'acide phosphorique soluble et de l'azote sous forme d'urée. Ce sont ces produits qui sont livrés dans le commerce sous le nom de *phosphazote*.

Dans ce procédé, l'acide sulfurique qui sert une première fois à la fabrication de l'urée, sert une seconde fois à la solubilisation de l'acide phosphorique, et cela intégralement, car le sulfate d'urée qui est déjà en grande partie dissocié en solution aqueuse, le devient totalement en présence de phosphates, parce que l'acidité libre du sulfate d'urée disparaît au fur et à mesure de sa neutralisation par le phosphate, ce qui ne permet pas au coefficient de dissociation d'être atteint.

Le phosphate ainsi obtenu n'est pas un simple mélange d'engrais comme ceux que l'on obtient par mélange de supers aux diverses matières azotées qui entrent généralement dans la fabrication des engrais composés. Aussi, il se présente sous une forme très homogène.

Le procédé permet d'obtenir, en faisant varier dans les solutions de sulfate d'urée des concentrations d'urée et d'acide sulfurique, des engrais dans lesquels l'azote et l'acide phosphorique existent en des rapports très variables qu'on ne pourrait obtenir par simple mélange de super avec les matières azotées employées couramment jusqu'ici, et permettant de réaliser de sérieuses économies de transport.

FABRICATION DE L'AMMONIAQUE SYNTHÉTIQUE

Avant de vous exposer les principes de la synthèse de l'ammoniaque par combinaison directe de l'azote et de l'hydrogène, je vais vous rappeler en deux mots en quoi consistent les phénomènes de catalyse :

1° Adsorption. — On sait que lorsqu'une substance est finement divisée, sa surface devient très grande par rapport à sa masse.

Les substances solides tendent à condenser sur leur couche superficielle les gaz et les vapeurs qui sont mis à leur contact ; c'est le phénomène de l'adsorption. Pour un même corps solide et un même gaz, cette adsorption est d'autant plus grande que la pression est plus élevée et la température plus basse. Si la surface du solide en contact avec le gaz est amenée à être très considérable par un broyage de plus en plus poussé, la condensation du gaz sur la surface du solide peut être extrêmement importante.

A titre d'exemple, le charbon de noix de coco, qui forme une poussière extrêmement fine, condense ou absorbe 15 fois son volume d'azote à la température ordinaire et 150 fois à la température de l'air liquide (-180°).

Les quantités de gaz adsorbées variant suivant la nature de ceux-ci, on s'est servi de cette propriété pour effectuer des séparations partielles de gaz. C'est ainsi qu'on est parvenu à isoler certains gaz rares de l'atmosphère : à -100° C l'oxygène, l'azote et l'argon sont adsorbés par le charbon de noix de coco ; il reste encore le néon et l'hélium ; à -185° tout le néon est adsorbé, il ne reste plus que l'hélium.

Le verre adsorbe également bien les gaz ; c'est ce qui rend très difficile l'obtention de vides très élevés dans certaines ampoules à rayon X.

L'épaisseur de la couche gazeuse qui enveloppe chaque particule solide conserve une certaine épaisseur qui se diminue aussi rapidement que les dimensions de la particule ; c'est pour cette raison que certaines poudres solides ont une fluidité analogue à celle des liquides et que leur volume peut être très grand par rapport à leur masse.

On suppose que les gaz ainsi adsorbés par un solide purement pulvérisé sont à l'état dissous. L'expérience et la théorie montrent en effet que les densités apparentes des gaz adsorbés par du charbon de noix de coco sont les mêmes que celles du même gaz liquéfié.

LA CATALYSE

Certains corps accélèrent les réactions chimiques sans paraître modifier l'état d'équilibre final, sans subir eux-mêmes aucune altération, et sans apparaître dans la réaction chimique. Ces corps sont appelés catalyseurs. En réalité il existe certains agents catalytiques susceptibles non seulement d'accélérer les réactions, mais d'en augmenter le rendement par un déplacement d'équilibre. C'est ainsi qu'en faisant passer un mélange de vapeur d'alcool éthylique et d'acide acétique sur de la silice colloïdale on a obtenu une quantité d'acétate d'éthyle de 10 % supérieure à celle qui correspond à l'équilibre théorique.

Théorie. — On sait que la vitesse d'une réaction chimique est d'autant plus élevée que les concentrations des corps mis en présence sont plus grandes ; ainsi donc, en dehors de toute action catalytique il faut s'attendre à ce que l'augmentation de concentration due au phénomène de l'adsorption augmente la vitesse de réaction. Mais l'augmentation de vitesse de réaction due à l'augmentation de concentration par adsorption est peu importante, à moins que l'adsorption ne soit sélective. Dans ces conditions elle a une influence prépondérante et peut déterminer le sens de la réaction.

Ainsi l'alcool se décompose en aldéhyde acétique et hydrogène en présence de nickel pulvérulent, tandis qu'en présence d'alumine pulvérulente il se décompose en éthylène et eau. Cela tient à ce que le nickel adsorbe très fortement l'hydrogène et à ce que l'alumine adsorbe énergiquement l'eau ; il est donc permis de penser que la présence de ces facteurs détermine la réaction chimique.

Puisque l'augmentation de concentration n'est pas le fait important de la catalyse du contact, c'est que l'agent catalysant modifie d'une manière quelconque la résistance chimique qui peut s'opposer à la réaction.

On a donc été amené à faire deux sortes d'hypothèses sur le rôle des catalyseurs ; dans la première hypothèse les agents catalyseurs joueraient un rôle purement physique, ils modifieraient le nombre des chocs entre les molécules des corps mis en présence et joueraient ainsi en quelque sorte le rôle de lubrifiant. Dans le second

ordre d'idées, le catalyseur jouerait un rôle chimique ; il transformerait une partie des molécules de l'un des corps en une ou plusieurs substances nouvelles, soit par la rupture de certaines valences normales, soit par la mise en liberté de valences internes. Jusqu'ici il n'a cependant pas été possible de donner des preuves expérimentales de la formation de ces composés intermédiaires.

Quoi qu'il en soit, le nombre des agents catalyseurs augmente chaque jour aussi bien dans le domaine de la chimie minérale et organique que dans celui de la chimie biologique et on peut penser avec certains chimistes que toutes les réactions chimiques peuvent plus ou moins dériver de la catalyse. D'après les théories les plus récentes toutes les réactions seraient de nature photochimique, c'est-à-dire fortement accélérées lorsqu'elles ont lieu en présence de la lumière et au contraire retardées dans l'obscurité. Cela reviendrait à dire que les réactions chimiques ne peuvent avoir lieu que par suite d'une consommation d'énergie radiante d'une fréquence caractéristique.

Une des propriétés des plus curieuses, et non des moins ennuyeuses, de la plupart des agents catalytiques est la facilité avec laquelle ils peuvent être rendus inactifs. On dit qu'ils sont « empoisonnés ». Puisque la réaction se produit sur la surface du catalyseur toute substance susceptible d'empêcher les corps réagissants d'atteindre cette surface pourra du même coup empêcher la catalyse. C'est ainsi que des traces d'oxyde de carbone suppriment complètement l'action du platine pulvérulent sur le mélange éthylène hydrogène.

Les procédés de synthèse de l'ammoniaque vont nous fournir plusieurs exemples d'actions catalytiques.

PRINCIPES DE LA SYNTHÈSE DE L'AMMONIAQUE

Dès 1884, M. le Chatelier, en appliquant son théorème du déplacement de l'équilibre chimique, avait montré que la combinaison de trois volumes d'hydrogène et d'un volume d'azote pour former deux volumes d'ammoniaque était possible aux fortes pressions et à une certaine température en présence d'un catalyseur.

La température doit être aussi faible que possible, mais néanmoins pour que la vitesse de réaction soit suffisante, elle ne doit pas descendre au-dessous de 600°. Quant à la pression, il est démontré que plus on l'augmente, plus est grand le rendement en ammoniaque.

S'appuyant sur ces idées théoriques, les deux chimistes boches Nernst et Haber, ce dernier dans les laboratoires de la puissante Société Badische Anilin und Soda Fabrik, entreprirent la synthèse de l'ammoniaque par combinaison catalytique directe de l'hydrogène et de l'azote. Nernst échoua parce que, trop bon chimiste et trop bien secondé, il employait des catalyseurs en fer trop pur. Or si le catalyseur ferrique est celui qui convient le mieux il n'est pas mauvais qu'il contienne certaines impuretés, par exemple des traces d'osmium.

Bref, en 1908, Haber en comprimant son mélange à 200 atmosphères, parvint à obtenir de l'ammoniaque, et en 1913 le procédé était au point pour une marche industrielle. Pendant la guerre il se développa considérablement et c'est grâce à lui que les Allemands purent faire durer les hostilités deux ans de plus.

PROCÉDÉ HABER

Comme nous le verrons plus loin, l'un des éléments principaux du prix de revient de l'azote fixé est celui de l'hydrogène nécessaire à la préparation de l'ammoniaque.

Dans le procédé Haber les deux gaz qu'il s'agit de combiner H et N sont empruntés l'un à l'eau, l'autre à l'air, et dans les deux cas c'est le charbon sous forme de coke qui sert à fixer l'autre composant (l'oxygène) sous forme d'oxyde de carbone accompagné d'un peu d'acide carbonique. Au moyen de gazogènes spéciaux on fabrique donc, d'une part, du « gaz à l'air » (ou gaz pauvre), qui contient surtout de l'azote avec de l'oxyde de carbone et un peu d'hydrogène, et du « gaz à l'eau » qui renferme surtout de l'hydrogène avec presque autant d'oxyde de carbone que le précédent et un peu d'azote ; les deux gaz contiennent également un peu de CO², impureté inévitable.

Après la fabrication des gaz, les étapes successives du procédé Haber sont :

Préparation du mélange ;
Purification par oxydation catalytique du CO et enlèvement du CO² ;

Compression des gaz ;

Catalyse produisant la combinaison ;

Extraction par distillation de l'ammoniaque gazeux ;

Fabrication des sels ammoniacaux, sulfate ou nitrate.

A leur sortie des gazogènes, le gaz à l'air et le gaz à l'eau sont mélangés en proportion de 2 de gaz à l'eau pour 1 de gaz pauvre ; ils sont ensuite purifiés dans différents appareils et envoyés par des turbo-ventilateurs dans les appareils où l'oxyde de carbone doit être transformé par oxydation catalytique.

Le mélange gazeux reçoit de la vapeur d'échappement des turbines (détendue à 4 k.) et se rend dans une série de grandes tours dans lesquelles, par échange de température, il est porté à environ 500° pour passer ensuite dans des chambres de catalyse dans lesquelles se trouvent les récipients catalyseurs contenant un mélange d'oxyde ferreux et de sesquioxyde de fer.

Tous les appareils dans lesquels se font ces opérations ont des dimensions considérables.

A la sortie des catalyseurs le mélange gazeux renferme surtout de l'acide carbonique et un résidu d'oxyde de carbone non oxydé. Elimination de CO², compression et purification.

Pour éliminer l'acide carbonique on comprime le mélange gazeux à 25-30 k/cm² et on le dirige en sens inverse d'un courant d'eau qui, sous cette pression, dissout de 7 à 8 fois son volume d'acide carbonique. L'eau chargée de CO² est détendue sur des turbines Pelton où on récupère les 2/3 environ de l'énergie qui a servi à la compression, tandis que l'acide carbonique et l'hydrogène sulfuré, également dissous, se dégagent et sont récupérés en vue d'une autre utilisation.

Après ce traitement, le mélange gazeux ne contient plus en dehors de l'azote et de l'hydrogène, que 2 % environ de CO et 1,5 % de CO². Il est absolument nécessaire d'éliminer ces deux gaz jusqu'aux dernières traces parce qu'ils constituent un poison violent pour les catalyseurs sur lesquels va se faire la combinaison de Az et de H.

On comprime donc tout le mélange gazeux à 220 k. environ et on le fait passer d'abord sur une solution de formiate de cuivre ammoniacal (qui dissout jusqu'à 20 fois son volume de CO), puis dans une solution de soude caustique.

Le mélange gazeux Az et H, ainsi complètement purifié, est alors admis, après passage dans un échangeur de chaleur, dans le tube catalyseur.

Le catalyseur est formé d'un cylindre en acier de 12 m. de hauteur et de 1 m. 10 de diamètre extérieur. C'est là que se produit sous la pression de 200 atmosphères et à la température optima de 550° la réaction d'équilibre par laquelle on obtient l'ammoniaque.

Mais on conçoit que le contact de l'hydrogène et de l'acier des tubes à cette température ne soit pas sans présenter de nombreux inconvénients. Il serait trop long d'entrer dans le détail des dispositions prises pour éviter la diffusion de l'hydrogène dans le métal et ses conséquences désastreuses. L'hydrogène se combinant, en effet, au carbone de l'acier donne du méthane qui forme des soufflures susceptibles de compromettre gravement la résistance des tubes à l'éclatement.

La combinaison de N avec H est en réalité continue puisque, comme nous le verrons, les gaz non combinés repassent indéfiniment dans le catalyseur ; elle est accompagnée d'un fort dégagement de chaleur que les gaz non combinés abandonnent dans les échangeurs de chaleur qui servent à réchauffer le mélange gazeux entrant dans le catalyseur.

En réalité, après le passage dans le catalyseur, 11 % seulement des gaz entrent en combinaison, c'est-à-dire que le taux d'ammoniac dans les gaz sortant des catalyseurs n'est que de 5 % ; les récupérateurs de chaleur sont indispensables, la séparation de l'ammoniac ne peut se faire qu'à l'état de dissolution aqueuse et non à l'état de gaz liquéfié, de sorte que les récupérations de chaleur sont indispensables et qu'on ne peut utiliser, pour les opérations de réfrigération le froid du gaz liquéfié. Nous ne retrouverons pas les mêmes inconvénients avec les hautes pressions mises en œuvre avec le procédé concurrent de Georges Claude.

Evidemment, toutes ces opérations de purification compliquent beaucoup le procédé ; aussi la Badische multiplie-t-elle ses efforts pour trouver un catalyseur insensible à l'action de l'oxyde de carbone. Jusqu'ici ses chimistes en ont essayé plus de 15.000 sans succès.

A leur sortie des échangeurs de chaleur, les gaz qui ont passé par le catalyseur sont refroidis en passant dans des séries de tubes enfermés dans une cuve parcourue par un courant d'eau froide. Ces tubes étroits sont parcourus en sens inverse par un courant d'eau sous pression qui dissout l'ammoniaque. Les gaz non combinés, mélangés à des gaz frais repassent dans le catalyseur.

Le sulfate d'ammonique est préparé au moyen de gypse. Mais

on peut aussi bien — et les usines allemandes sont organisées dans ce but — préparer avec l'ammoniac en dissolution, soit du nitrate d'ammonium, soit du chlorure d'ammonium ou encore oxyder l'ammoniaque pour faire de l'acide nitrique. C'est ainsi que l'usine d'Oppau est en mesure d'oxyder environ 200 tonnes d'ammoniaque par jour pour faire de l'acide nitrique en vue d'emplois probablement beaucoup moins pacifiques que les engrais azotés.

Les dépenses de premier établissement de l'usine sont à peu près équivalentes, par tonne d'azote fixé, avec les différents systèmes de fixation. (Procédé à l'arc, cyanamide, Procédé Haber).

Prix de revient. — Les éléments qui interviennent dans le prix de revient sont :

- 1° Le prix du mélange gazeux ;
- 2° Les frais de compression ;
- 3° Les frais d'extraction de NH_3 ;
- 4° Les frais de transformation en sulfate.

La dépense d'acide sulfurique pour la transformation en sulfate représente à elle seule près du quart (25 % de la dépense totale).

Le charbon et le coke (3.320 k. par tonne d'azote fixé), 13 % ; l'énergie mécanique (2.600 kwh. par tonne d'azote), 20 % ; la main-d'œuvre, 4 %.

L'amortissement est compté pour 9,5 % et l'intérêt du capital 5 %.

La part considérable pour laquelle le prix de l'acide sulfurique entre dans le prix de revient du sulfate, tend à pousser à la fabrication du nitrate d'ammoniaque, engrais excellent, et qui, contenant 33 % d'azote au lieu de 20 %, procure une économie de 40 % sur les frais de transport.

Dans les conditions dans lesquelles sont placés les Allemands (usines sur le carreau des mines de lignite, etc...) le prix de revient en usine du kilo d'azote serait 0 f.628 sous forme de sulfate d'Az H_3 et de 0,54 sous forme de nitrate d'ammoniaque (prix de 1914).

Le procédé Haber est exploité en Allemagne dans les deux usines d'Oppau (sur le Rhin) et de Merseburg en Saxe) capables de fixer la première 100.000 tonnes, la seconde 200.000 tonnes d'azote par an.

Grâce au procédé Haber, les Allemands sont complètement affranchis de tout achat de nitrate à l'étranger et avec leur production actuelle de produits azotés, s'ils sont réellement destinés à l'agriculture (ce qui est encore problématique), ils peuvent, dès maintenant, disposer de 6 à 8 fois plus d'engrais par hectare que nous n'ambitionnons à en avoir chez nous.

En France, le projet de loi Leboucq, voté par la Chambre, prévoit la constitution d'une Compagnie nationale au capital de 100 millions qui exploiterait le procédé Haber à la poudrerie de Toulouse sur le pied de 30.000 tonnes par an. Les licences du procédé ont été acquises en 1919 par les soins de M. Loucheur, alors ministre.

Evidemment, le procédé Haber a fait ses preuves et on est fixé sur le prix de revient auquel il aboutit, et il devenait urgent de prendre une solution. Il est toutefois regrettable que l'on n'ait pas réservé une part au procédé G. Claude, qui, malheureusement, n'est pas encore absolument sorti de la période des essais de fabrication industrielle, mais, qui, comme nous allons le voir, résout le problème d'une façon beaucoup plus élégante et nous aurait évité de marcher à la remorque de nos ennemis.

PROCÉDÉ GEORGES CLAUDE

Comme le procédé Haber, le procédé Claude consiste à opérer la combinaison directe d'un mélange de 3 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'azote en présence d'un catalyseur, mais ses particularités résident :

- 1° Dans l'emploi de pressions très élevées (900 kg/cm² au lieu de 200 kg/cm², comme le procédé Haber) ;
- 2° Dans le mode de circulation du mélange gazeux ;
- 3° Dans le mode de préparation des gaz à combiner.

L'emploi des hyperpressions (pour conserver la dénomination donnée par G. Claude aux pressions élevées dont il se sert) a non seulement donné lieu à des dispositifs mécaniques des plus ingénieux, mais les dispositions prises pour tenir compte des phénomènes qui en sont la conséquence rendent le procédé Claude complètement différent du procédé allemand.

Préparation du mélange gazeux. — L'hydrogène est le gaz coûteux du mélange, tandis que l'azote, obtenu par distillation fractionnée de l'air liquide, ne coûte presque rien. G. Claude s'est donc adressé à la liquéfaction pour obtenir l'hydrogène nécessaire. Il a commencé par liquéfier du gaz à l'eau qui, comme nous l'avons vu, contient environ 50 % d'H. Cet hydrogène, se liquéfiant le dernier, on élimine successivement tous les autres gaz et, en particulier, le CO dont il ne reste plus de trace au-dessous de 210° au-dessous de zéro. Tel est le système actuellement employé à l'usine d'essai de la Grande-Paroisse, près Montereau, où fontionne un appareil de 5 tonnes d'ammoniaque par jour. Mais G. Claude ne s'est pas arrêté là ; il a eu l'idée d'utiliser les gaz des fours à coke que l'on peut avoir à très bon compte dans les usines métallurgiques. Il a donc entrepris aux Mines de Béthune des essais en vue d'extraire H du gaz de four à coke par liquéfaction.

Le procédé Haber ne permet pas d'utiliser le gaz de four à coke à cause de la présence du méthane qu'il n'est pas possible d'éliminer par catalyse.

Ce mode de production de l'hydrogène permet en outre de recueillir des quantités importantes de benzol et aussi de l'éthylène qui peut servir à faire de l'alcool.

Pour une usine de 50 t. d'azote par jour, il faut produire 2.000 m³ d'hydrogène à l'heure.

L'hydrogène et l'azote, débarrassés de toute impureté et mélangés en proportion convenable, avec un petit appoint d'azote, sont comprimés à 900—1.000 kg/cm² dans un compresseur à cinq étages de pression, qui, conformément aux lois de la thermodynamique, ne demande pour l'obtention de ces pressions qu'une puissance double de celle qui est nécessaire pour comprimer à 200 kg (car la puissance nécessaire varie comme le logarithme de la pression).

Le mélange comprimé entre ensuite dans les tubes à catalyse. La combinaison de Az avec H s'y opère à 550° avec un dégagement de chaleur considérable. On se sert de cette chaleur pour réchauffer les gaz qui arrivent froids du compresseur. Avant de passer dans le tube catalyseur, les gaz sont donc reçus dans l'espace annulaire compris entre un premier tube très épais dans lequel se trouve le catalyseur qui cède ainsi sa chaleur en se refroidissant.

Le tube qui contient la matière catalysante est vissé dans le tube extérieur à la manière d'une culasse de canon. Le remplacement du catalyseur dès que celui-ci commence à être fatigué — ce dont on s'aperçoit au rendement en ammoniaque — est donc très facile. Un tube catalyseur dure environ 600 heures.

Les tubes à catalyse doivent avoir une résistance énorme à l'éclatement et leur métal doit, en outre, être insensible à l'action de l'hydrogène à haute température. Des aciers spéciaux ou plutôt des alliages nickel (chrome Tungstène avec un peu de fer et à très haute teneur en Ni, donnent toute satisfaction.

La sécurité du personnel est encore augmentée en enfermant ces tubes à catalyse dans des massifs de béton.

La seule difficulté à vaincre dans l'emploi des hautes pressions était celle de l'étanchéité des joints. Or, si se trouve que le cuir embouti fonctionne d'autant mieux que la pression est plus forte, à la condition, bien entendu, qu'il ait les qualités de résistance et d'imperméabilité suffisantes. L'avantage des très hautes pressions est une augmentation notable du rendement. Alors qu'aux pressions de 200 kg. utilisées dans le procédé Haber, on obtient un rendement de combinaison de 13 %, à 900 atm., ce rendement atteint 40 % pour une seule opération de catalyse, soit une teneur en ammoniaque de 25 % du mélange, au lieu des 6 % du procédé Haber.

A la sortie du catalyseur, les gaz passent dans un serpentin où le refroidissement produit la condensation de l'ammoniac formé, puis dans un séparateur où cet ammoniaque liquéfié se rassemble pour être soutiré, tandis que les gaz non condensés, dans la proportion de 60 %, s'en échappent pour se diriger sur un deuxième catalyseur, puis sur un troisième disposés en série.

Après passages successifs sur quatre catalyseurs, une quantité déterminée du mélange gazeux Az — H est complètement transformée en ammoniaque sous forme liquide.

Tous ces appareils sont minuscules comparativement aux mastodontes que met en œuvre le procédé Haber. Leur installation est donc beaucoup plus commode et ne nécessite pas une concentration énorme de matériel.

On pourra donc adjoindre une fabrique d'ammoniaque à chaque cokerie ; les gaz sortant des fours seront mieux utilisés, puisqu'on n'en retire que l'hydrogène qui a faible pouvoir calorifique pour restituer les autres gaz dont l'oxyde de carbone qui peuvent resservir au chauffage.

L'ammoniaque peut être également transformé en sulfate ou en chlorure.

En résumé, les avantages que M. Claude revendique pour son procédé sont :

Economie d'installation considérable (1) (500.000 fr. par tonne d'azote par jour) ; meilleure utilisation des sous-produits des fours à coke ; répartition des usines en plusieurs points du territoire, d'où économie dans les frais de transport aux points d'utilisation ; économie de 300.000 tonnes de coke brûlées par 100.000 T. d'azote fixé.

Quant à la question du prix de revient, elle n'est pas encore élucidée, le procédé Claude n'étant pas encore, à proprement parler, exploité industriellement. Une vive controverse s'est élevée, entre M. Claude et M. Patart, Directeur des Poudres, dans les séances que la Société des Ingénieurs civils a consacrées à la question de l'Azote en 1922. Evidemment, le procédé Haber a fait ses preuves industrielles, et des garanties peuvent être données quant au prix de revient, et c'est pourquoi, en raison de l'urgence, la Chambre des Députés a voté l'exploitation de ce dernier procédé par la Société Nationale à laquelle sera concédée la Poudrerie de Toulouse. Mais il faut espérer que l'Etat saura réserver son concours au procédé Claude dès que celui-ci pourra être exploité. Dans tous les cas, malgré les garanties et les précautions prises, *l'exploitation du procédé Haber* mise sur pied par des ingénieurs allemands, pourrait donner lieu à des mécomptes, tandis que cette éventualité ne serait pas à redouter avec le procédé français.

LE SULFATE D'AMMONIAQUE

SOUS-PRODUIT DE LA DISTILLATION DE LA HOUILLE

Je n'insisterai pas sur les procédés bien connus de récupération du sulfate d'ammoniaque provenant de la distillation de la houille dans les usines à gaz et les cokeries.

Cette récupération nous fournit environ 10.000 tonnes d'azote par an.

Comme il ne s'agit que d'un sous-produit dont la vente est facile et que son prix est fixé d'après le cours de l'azote de nitrates, beaucoup d'usines n'emploient que des procédés de récupération très imparfaits.

Pour ces procédés, comme sur beaucoup d'autres terrains, nous sommes très en retard ; la plupart des usines à gaz possèdent des installations archaïques.

Des rendements en sulfate de 4 à 6 k. en usine à gaz, de 7 à 9 k. en cokerie, par tonne de houille carbonisée, avec des consommations de vapeur de 300 k. par m³ d'eaux ammoniacales distillées, sont une honte.

Il serait facile, en modernisant l'outillage et en exploitant convenablement la sulfatation semi-directe d'augmenter ces rendements de 25 à 30 %, ce qui nous donnerait toujours 15.000 tonnes d'engrais de plus par an.

CONCLUSIONS

Je viens de vous exposer d'une façon bien imparfaite mais aussi simplement que je l'ai pu, les procédés les plus courants et les plus récents de fixation de l'Azote de l'air en vue de la fabrication des engrais.

La question importante est celle du prix de revient, car c'est de celui-ci que dépendra le prix de vente, donc la possibilité d'emploi des engrais en plus ou moins grande quantité.

Je vous ai indiqué, pour chaque procédé, les éléments qui entraient en ligne de compte dans le prix de revient, mais, dans les

conditions actuelles, une comparaison à ce point de vue entre les différents procédés est très difficile à établir, en raison surtout de la différence des moyens mis en œuvre.

Tandis qu'un procédé exigera une quantité énorme de charbon, tel autre ne fera appel qu'à la houille blanche. Suivant les contrées, les prix de ces deux éléments varient considérablement. Les chiffres donnés pour une usine allemande placée sur le carreau d'une mine de lignite à ciel ouvert, peuvent être modifiés d'une façon considérable si on les compare à ceux d'une autre usine située loin des charbonnages.

Enfin, les variations incessantes qui se produisent dans les prix des combustibles, de la main-d'œuvre et même de la force motrice hydraulique, ne sont pas non plus pour simplifier le problème.

Les protagonistes du procédé Haber indiquent cependant des prix qui donnent un gros intérêt au procédé, mais les partisans du procédé Claude paraissent disposés à accepter la concurrence.

Pour le moment, il n'est pas possible de conclure en faveur d'un procédé plutôt que d'un autre. Contentons-nous de payer jusqu'à nouvel ordre, l'azote un peu plus de 5 fr. le kilo. Mais employons-en quand même malgré son prix, car si nous attendions le retour des prix d'avant guerre, nous pourrions bien n'avoir plus de pain dans quelques années.

Malgré la forme simple que j'ai tenu à lui conserver, je vous prie Messieurs, d'excuser l'aridité de cette communication.

J'espère qu'elle convaincra la plupart d'entre vous de la nécessité d'une union étroite de l'Agriculture avec la Science et l'Industrie en faisant ressortir les services que celles-ci peuvent rendre à la première, et j'ajouterai, dans cet ordre d'idées, à la question des engrais, plusieurs autres questions à l'ordre du jour telles que l'Electrification des campagnes, la culture mécanique, la modernisation des exploitations et des industries agricoles.

Si nous ne voulons pas exposer l'humanité à mourir de faim dans quelques années, il faut empêcher l'exode des paysans vers les villes et suppléer au manque de main-d'œuvre, en rendant agréable la vie à la campagne, en augmentant le rendement de la terre et en facilitant les travaux des champs. Mais pour cela, il faudra venir à bout de bien des routines, de bien des idées fausses et préconçues. Sans nous laisser arrêter par l'immensité de la tâche, c'est à nous qu'il appartient de montrer aux paysans que le déterminisme scientifique peut venir à bout de l'explication de beaucoup de choses mystérieuses pour eux.

Les peuples du Nord moins privilégiés que nous tant sous le rapport de la douceur du climat que de la fertilité du sol ont compris ces choses depuis longtemps. Eux aussi ont leurs lunes roussees et leurs sortilèges et maléfices, mais ils ont fini par comprendre, pour ne pas mourir de faim, qu'en enfouissant de l'azote dans leur sol, ils amélioreraient son rendement dans des proportions considérables. Et ils arrivent ainsi, dans des terres sablonneuses, à récolter 25 à 30 quintaux de blé à l'hectare, tandis que nous n'en obtenons 13 qu'à grand'peine et que nous sommes obligés, pour faire la soudre, d'acheter du blé à l'étranger et d'exporter notre or.

Que nos paysans tout en se méfiant des charlatans et de leurs procédés mirifiques, cessent d'opposer une incrédulité ou un scepticisme systématiques aux notions théoriques qui ont fait leurs preuves et qu'il est indispensable de propager pour le plus grand profit non seulement de ceux qui les appliquent, mais aussi et surtout pour la prospérité plus grande de la Nation.

Virgile chantait déjà, non sans une restriction, le bonheur de l'homme des champs :

« O fortunatos nimium, sua si bona norint Agricolas ».

Mais il pressentait la nécessité de la connaissance des causes des phénomènes, ce qui est en définitive, le but même de la science, en préférant au cours de ses mêmes Géorgiques :

« Felix qui potuit rerum cognoscere causas ! »

(1) L'usine d'Oppau fournissant 300 T. d'azote par jour aurait coûté 375 millions de francs (prix de 1914).