

DIOXYGENE 1993

ETAT NATUREL : Elément de beaucoup le plus répandu :

- 46,4 % pondéral de la croûte terrestre, sous forme d'oxydes, silicates...
- 88,9 % pondéral de l'eau (dans la molécule H₂O), ainsi que sous forme de dioxygène, en solution (8 mg/l à 20°C).
- 20,95 % en volume de l'air, sous forme de dioxygène, soit 1,2 10¹⁵ t.
- 62,5 % pondéral du corps humain (88 % chez certains animaux marins).

FABRICATION INDUSTRIELLE du dioxygène : principalement (à 95 %) par voie cryogénique. Principe : liquéfaction de l'air puis distillation fractionnée.

Les températures critiques de N₂ (tc = - 146,9°C) et de O₂ (tc = - 118,4°C) ne permettent pas la liquéfaction de l'air par simple compression. Dans le procédé Claude, la liquéfaction est obtenue par refroidissement à l'aide d'une détente dans une turbine avec travail extérieur récupérable. L'air, comprimé entre 7 et 25 bar, est filtré, séché et décarbonaté par adsorption sur tamis moléculaires puis liquéfié à -170°C sous 5 bar, par détente.

La distillation, dans le procédé le plus utilisé, est effectuée dans une double colonne qui permet d'obtenir, en continu, des gaz purs. La 1ère colonne (moyenne pression, 5 bar) réalise une 1ère séparation de l'air en diazote gazeux pur (99,995 %) au sommet et un liquide riche en dioxygène (environ 40 %), à la base, qui est envoyé à mi-hauteur de la 2ème colonne (basse pression, 1,3 bar). O₂ à 99,5-99,7 % est récupéré à la base de cette colonne. Il contient moins de 1 ppm de diazote, la principale impureté est l'argon.

Les colonnes doubles ont environ 6 m de diamètre, de 15 à 25 m de hauteur. Elles sont en aluminium avec armatures en acier inoxydable et comportent une centaine de plateaux. L'isolation thermique est réalisée avec de la perlite.

Consommation en énergie : 400 Wh/m³ de O₂ gazeux, soit de 40 à 60 % du prix de revient.

Capacité des unités de production les plus importantes (appelées oxytonnes) : 1 500 t de O₂/jour et jusqu'à 2 500 t/j dans le complexe Sasol en Afrique du Sud.

En France, la première production industrielle de dioxygène a été effectuée par Georges Claude, le 23 avril 1905 à Boulogne-Billancourt. Il a recueilli 280 m³ de O₂ à 93 % de pureté.

La distillation des gaz de l'air produit simultanément O₂, N₂, ainsi que des gaz rares, le principal étant l'argon (0,93 % en volume dans l'air). La production est commandée par le gaz le plus demandé, l'excès de production des autres gaz étant relâché dans l'atmosphère.

Les gaz de l'air peuvent également être séparés par procédés non cryogéniques (voir le chapitre consacré à l'azote). Ces procédés sont de plus en plus utilisés pour des productions, principalement de diazote, mais aussi, de plus en plus de dioxygène, directement sur les lieux d'utilisation, lorsque les consommations restent réduites.

Conditionnement : le dioxygène et le diazote sont produits, par voie cryogénique, dans un nombre réduit d'unités de production (une douzaine en France pour L'Air Liquide, voir carte) et distribués sous trois modes :

- Par oxyducs : aux Etats-Unis, en France (dans le Nord et en Lorraine), dans le Bénélux (voir cartes) : environ 40 % de la production française. Le réseau mondial de canalisations de dioxygène et de diazote est de plus de 8 500 km dont 5 500 km exploités par L'Air Liquide, 1 200 km par Air

Products, 1 120 km par Praxair, 500 km par Messer Griesheim.

- Par des centres de conditionnement qui sont livrés en gaz liquéfié et qui livrent, par camions, sous forme gazeuse ou liquide : environ 40 % de la production française.

- Comprimé en bouteilles, à 200 bars : environ 20 % de la production française.

Le dioxygène et le diazote peuvent également être produits in situ, dans des unités destinées à approvisionner directement un utilisateur.

PRODUCTIONS : en 1992, en millions de t : Etats-Unis : 19,2, Japon : 11,5, France : 3,1.

Dans le monde, de l'ordre de 100 millions t/an soit 1/10 millions du O₂ de l'atmosphère.

Evolution de la demande annuelle de gaz de l'air aux Etats-Unis :

| années | dioxygène | diazote | argon |
|--------|------------------|------------------|-----------|
| 1966 | 10 millions de t | 3 millions de t | 100 000 t |
| 1981 | 16 millions de t | 16 millions de t | |
| 1985 | 15 millions de t | 24 millions de t | 500 000 t |
| 1992 | 19 millions de t | 27 millions de t | |

PRODUCTEURS : classés en % du marché mondial 1992 des gaz industriels (O₂, N₂, Ar).

Le marché, en 1992, de 20,5 milliards de \$ (dont 29 % pour O₂, 21 % pour N₂, 12 % pour Ar, 9 % pour CO₂ et 5 % pour H₂) est assuré au 3/4 par 8 groupes principaux :

| | | | |
|---------------------------|------|------------------------------|-----|
| L'Air Liquide (France) | 20 % | Nippon Sanso (Japon) | 8 % |
| BOC (Royaume-Uni) | 17 % | AGA (Suède) | 6 % |
| Air Products (Etats-Unis) | 15 % | Messer Griesheim (Allemagne) | 5 % |
| Praxair (Etats-Unis) | 13 % | Linde (Allemagne) | 4 % |

L'Air Liquide : 70 % du marché français, 30 % du marché japonais, 26 % du marché européen, 20 % du marché américain. En 1992 :

- Chiffre d'affaires : 29 925 millions de F (72 % gaz, 13 % soudage, 3 % chimie), réalisé à 58 % en Europe et 26 % en Amérique.

- Effectifs : 28 000 personnes (8 400 en France) dans 59 pays.

- Filiales : Carboxyque (CO₂), Liquid Air Corp. et Big Three (gaz, Etats-Unis), Oxysynthèse (H₂O₂, avec Atochem).

- Capacité mondiale de production de gaz de l'air : 40 000 t/jour, plus de 550 usines de production, 6 600 km de canalisations de O₂, N₂ et H₂ (voir cartes).

Praxair : anciennement Union Carbide Gaz Industriels. N°1 des gaz industriels en Amérique du Nord et du Sud. En 1993 :

- Chiffre d'affaires : 2 438 millions de \$ réalisé à 49 % aux Etats-Unis, 16 % en Europe.

- Effectifs : 16 766 personnes dont 1 800 en Europe.

- Dans le monde : 4 650 t/jour de capacité de production de O₂ et N₂ non cryogéniques.

- En Europe : 50 unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air, 1,1 million de bouteilles distribuées.

- En France, chiffre d'affaires de 147 millions de F, avec 65 personnes. Usine à Saint-Leu-d'Esserent (Creil, 60) qui a démarré en 1980. Capacité de production : 500 t/jour dont 240 t pouvant être liquéfiés (réservoirs de 2,68 millions de l de capacité). Un gazoduc alimente une usine métallurgique en diazote gazeux et en dihydrogène.

Air Products : en 1993 :

- Chiffre d'affaires : 3 328 millions de \$ réalisé à 75 % aux Etats-Unis, 22 % en Europe.
- Répartition du chiffre d'affaires : 55 % dans les gaz et 33 % dans la chimie.
- Effectifs : 14 075 personnes.
- En France : chiffre d'affaires de 623 millions de F avec 394 personnes. Prodair, filiale d'Air Products détient une participation de 50 % dans la société Soprogaz qui exploite une usine à Beauvais (60), capacité de production : 600 t/jour. En 1989, acquisition de la société L'Oxygène Liquide. Autres usines : L'Isle d'Abeau, Strasbourg, Chalampé, Isbergues.

AGA : en 1992 :

- Chiffre d'affaires : 9 202 millions de F réalisé à 17 % en Suède, 14 % en Allemagne, 12 % aux Etats-Unis, 8 % en France. 78 % du chiffre d'affaires dans les gaz, 22 % dans le domaine du froid (société Frigoscandia, n°1 mondial dans la congélation, le stockage et le transport des produits alimentaires, devenue indépendante en 1994).
- Effectifs : 15 200 personnes dont 10 700 dans les gaz, dans plus de 30 pays.
- En France : chiffre d'affaires : 737 millions de F, avec 601 personnes. Usines à Toulouse, Pau (50 % de Fosor), Nice et Mantes la Jolie. En 1987, acquisition par O.P.A., de Duffour et Igon. En 1992, acquisition de la Compagnie des Entrepôts et Gares Frigorifiques (CEGF).

Messer Griesheim : contrôlé à 66 % par la société chimique allemande Hoechst. N°2 européen des gaz industriels, n°1 en Allemagne. En 1992 :

- Chiffre d'affaires : 2 426 millions de DM réalisé à 59 % en Allemagne, 24 % dans le reste de l'Europe. Les ventes de gaz représentent 81 % du chiffre d'affaires.
- Effectifs : 9 343 personnes dont 5 121 en Allemagne.
- Dans le monde, plus de 40 unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air, 500 km de canalisations en Allemagne (régions Rhin-Ruhr et Sarre), Espagne et Etats-Unis qui transportent 6 millions de m³/jour.
- Filiales : l'Oxyhydrique en Belgique, SIAC (production de CO₂) et Airgaz en France.
- En France : chiffre d'affaires : 290 millions de F, avec 220 personnes, 50 % de participation dans la société Soprogaz qui exploite une usine à Beauvais (60), capacité : 600 t/jour.

Linde : en 1992 :

- Chiffre d'affaires : 7 534 millions de DM réalisé à 50 % en Allemagne, 30 % dans le reste de l'Union Européenne. 26 % du chiffre d'affaire dans les gaz industriels, 42 % dans la manutention (filiales Fenwik, Still).
- Effectifs : 30 425 personnes (19 310 en Allemagne).
- En France : 2 381 personnes dont une centaine dans les gaz industriels, usines de séparation des gaz de l'air à Salaise sur Sanne (38) et Montereau (77). Capacités de production : N₂ gaz : 150 t/j, O₂ gaz : 170 t/j, O₂ et N₂ liquide : 400 t/j, Ar : 1,6 millions de m³/an.

SITUATION FRANÇAISE : en 1993.

- Production : 2,94 millions de t.
- Unités de production : voir cartes pour L'Air Liquide et ci-dessus pour les autres sociétés.

- Producteurs (en estimation de part de la production) : L'Air Liquide : 65 %, Air Products : 20 %, AGA : 10 %, Airgaz (Messer Griesheim), Praxair, Linde...

UTILISATIONS : principale : en sidérurgie, dans les hauts fourneaux et les convertisseurs, de l'ordre de la moitié de la consommation de O₂ (60 m³ de O₂ par t d'acier). Autres :

- Combustions : le remplacement de l'air par le dioxygène pur permet d'atteindre des températures plus élevées, d'économiser de l'énergie (le volume de diazote non utilisé n'est pas chauffé) et d'éviter la pollution due aux poussières entraînées par le diazote rejeté dans l'atmosphère. Dans les fours de l'industrie verrière, le remplacement de l'air par l'oxygène lors de la combustion permet de diviser par 5 à 10 les émissions d'oxydes d'azote.

- Chimie : dans la production d'oxyde d'éthylène, d'oxyde de propylène, de chlorure de vinyle par oxychloration, de dioxyde de titane par le procédé au dichlore, dans le raffinage des produits pétroliers, pour régénérer des catalyseurs...

- Electronique : pour la fabrication de SiO₂ sur les wafers de silicium. Par exemple, l'usine IBM de Corbeil (91) consomme par an 160 000 m³ de O₂ de haute pureté.

- Santé : pour l'assistance respiratoire, en réanimation, en anesthésie. La consommation humaine est de 3 000 à 5 000 l d'air par 24 heures. L'homme peut respirer une atmosphère contenant entre 14 % et 75 %, en volume, de dioxygène. En dessous de 7 %, des troubles graves apparaissent, en dessous de 3 %, c'est l'asphyxie. Au dessus de 75 % les symptômes d'hyperoxie apparaissent et il y a danger de mort.

- Blanchiment de la pâte à papier : en 1990, 70 000 t/jour de pâte à papier, dans le monde, sont traitées au dioxygène et au peroxyde d'hydrogène qui remplacent le dichlore Aux Etats-Unis, utilisation dans ce secteur, en 1992, de 1800 t de O₂/jour. En France, en 1992, la Cellulose du Rhône et d'Aquitaine, consomme de 18 à 20 kg de O₂/t de pâte.

- Découpage et soudage par flammes oxyacétyléniques.

- Retraitement de déchets chimiques : par et L'Air Liquide développent un procédé ("Sarox") permettant de traiter au dioxygène pur des déchets issus de la production de méthacrylate de méthyl (MMA) et ainsi récupérer 430 000 t/an de H₂SO₄. L'unité construite à Teesside (Royaume-Uni) consommera 650 t de O₂/jour fourni par BOC. Le MMA est un intermédiaire dans la fabrication de plastiques acryliques ("Plexiglas"). 1 t de MMA génère 3 t de déchets soufrés.

- Oxygénation de la Seine en aval de Paris, au pont d'Argenteuil, par injection de plus de 200 000 l/h de O₂, afin de créer une zone de refuge pour les poissons, en cas de pollution brutale.

- **Dioxygène liquide** : utilisé comme explosif et comburant de propulsion spatiale. Le moteur Vulcain du premier étage d'Ariane V utilisera 25,6 t de H₂ liquide et 130,6 t de O₂ liquide. Les réservoirs du lanceur des navettes spatiales américaines contiennent 1 892 500 l de H₂ liquide et 1 324 750 l de O₂ liquide. De plus, des moteurs auxiliaires à H₂ et O₂ fournissent l'électricité de la navette et servent à l'allumage des moteurs qui ajustent la trajectoire de la navette et permettent de revenir sur terre. Dans ce cas, O₂ est à 99,999 % et la quantité utilisée est de l'ordre de 50 t. Dans la navette, O₂ permet également de refroidir les 3 ordinateurs de bord et peut être vaporisé pour reconstituer l'air respiratoire.