

DIOXYGENE 1996

ETAT NATUREL : élément de beaucoup le plus répandu.

- 46,4 % en masse de la croûte terrestre, sous forme d'oxydes, silicates...
- 88,9 % en masse de l'[eau](#) (dans la molécule H₂O), ainsi que sous forme de dioxygène, en solution (8 mg/L à 20°C).
- 23,1 % en masse de l'[air](#), sous forme de dioxygène, soit $1,2 \cdot 10^{15}$ t.
- 62,5 % en masse du corps humain (88 % chez certains animaux marins).

FABRICATION INDUSTRIELLE du dioxygène : principalement (à 95 %) par voie cryogénique par séparation des gaz de l'air.

Principe de la voie cryogénique : liquéfaction de l'air puis distillation fractionnée.

Les températures critiques de [N₂](#) ($t_c = -146,9^\circ\text{C}$) et de O₂ ($t_c = -118,4^\circ\text{C}$) ne permettent pas la liquéfaction de l'air par simple compression. L'air, comprimé entre 5 et 7 bar, est filtré, séché, décarbonaté par adsorption sur tamis moléculaires puis refroidi par échange thermique entre le gaz entrant et les gaz liquéfiés. Les pertes frigorifiques sont compensées par détente de 5 à 10 % du débit gazeux traité dans une turbine avec travail extérieur récupérable.

La distillation, dans le procédé le plus utilisé, est effectuée dans une double colonne qui permet d'obtenir, en continu, des gaz purs. La 1^{ère} colonne (moyenne pression, 5 bar) réalise une 1^{ère} séparation de l'air en diazote gazeux pur (99,999 %) au sommet et un liquide riche en dioxygène (environ 40 %), à la base, qui est envoyé à mi-hauteur de la 2^{ème} 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 ont entre 1 et 6 m de diamètre, de 15 à 25 m de hauteur. Elles sont en [acier inoxydable](#) ou en [aluminium](#) et comportent une centaine de plateaux. L'isolation thermique est réalisée avec de la perlite, le maintien en température ne consomme que 6 à 7 % de l'énergie totale dépensée.

Consommation en énergie : 0,4 kWh/m³ de O₂ gazeux, soit de 50 à 60 % du prix de revient.

Capacité des unités de production les plus importantes (appelées oxytonnes) : 3 000 t de O₂/jour par [Air Liquide](#) dans le complexe Sasol à Secunda en Afrique du Sud ou pour la société Shell à Bintulu en Malaisie, 3 100 t de O₂/jour et 6 500 t N₂/jour par Air Products à Botlek près de Rotterdam aux Pays-Bas.

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.

Exemple de l'usine Air Liquide de Seraing (Liège, Belgique) connectée au réseau nord européen de cette société. La capacité est de 1 100 t/jour de dioxygène.

	Capacité (m ³ /h)	Pureté
Dioxygène gazeux	30 600	99,6 %
Diazote gazeux	40 500	1 ppm de O ₂ maximum
Argon liquide	1 170	5 ppm d'impureté maximum
Azote liquide	17 500	1 ppm de O ₂ maximum
<u>Oxygène liquide</u>	250	5 ppm d'impureté maximum

Procédé non cryogénique

VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption) ou adsorption par alternance de pression et vide : l'air, à la pression atmosphérique, après séchage et épuration par filtration, passe dans une colonne de zéolites qui adsorbent plus rapidement N₂ que O₂. Les zéolites, par kg, peuvent fixer 10 L de diazote. Lorsqu'elles sont saturées, l'air est envoyé sur une seconde colonne, pendant que le N₂ de la première colonne désorbe sous vide. La pureté de O₂ obtenu ainsi par élimination de N₂ peut atteindre 90 à 95 %. Il contient 4,5 % d'argon qui comme O₂ n'est pas adsorbé. La consommation d'énergie est de 0,4 à 0,5 kWh/m³ de O₂. Ce procédé est de plus en plus employé dans des procédés industriels dont les besoins sont inférieurs à 100 t/jour, ainsi que, par exemple, dans les respirateurs utilisés à domicile.

Conditionnement : le dioxygène (et le diazote) sont produits, par voie cryogénique, dans un nombre réduit d'unités de production (une vingtaine en France, voir la carte en fin de chapitre) et distribués sous trois modes :

- Par oxyducs : en France (dans le Nord et en Lorraine), dans le Bénélux (voir cartes), aux Etats-Unis, en Allemagne, en Italie, en Grande-Bretagne. Environ 40 % de la production française est distribuée sous cette forme. Le réseau mondial de canalisations de dioxygène et de diazote est de plus de 8 500 km dont 5 500 km exploités par Air Liquide, 1 200 km par Air Products, 1 120 km par Praxair, 500 km par Messer.

- Par camions, sous forme liquide : environ 40 % de la production française.

- Comprimé en bouteilles, à 200 bar : environ 20 % de la production française. Les bouteilles sont remplies, par des centres de conditionnement, à partir de liquide livré par camion.

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

PRODUCTIONS : en 1996, en 10⁶ t : Etats-Unis : 27, Japon : 12,7, France : 3,23

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
1996	27 millions de t	36,5 millions de t	

PRODUCTEURS : classés en % du marché mondial (hors ex-URSS) des gaz industriels (O₂, N₂, Ar).

Le marché, en 1995, de 28 milliards de \$ (avec 83 milliards de m³ pour N₂, 62 milliards de m³ pour O₂) est assuré au 3/4 par 8 groupes principaux :

Air Liquide : 17 % (France)	AGA (Suède) : 7 %
BOC (Royaume-Uni) : 14 %	Nippon Sanso : 7 % (Japon)
Praxair (Etats-Unis) : 14 %	Messer : 6 % (Allemagne)
Air Products (Etats-Unis) : 8 %	Linde : 6 % (Allemagne)

Air Liquide : 70 % du marché français, 30 % du marché japonais, 26 % du marché européen, 20 % du marché américain. En 1996 :

- Chiffre d'affaires : 34 382 millions de F (65 % gaz, 12 % Santé, 11 % soudage, 3 % chimie), réalisé, à 54 % en Europe et 27 % en Amérique.
- Effectifs : 27 800 personnes dans 61 pays.
- Plus de 800 unités de production non cryogéniques dans le monde.
- Filiales : [Carboxyque \(CO₂\)](#), [Oxysynthèse \(H₂O₂\)](#), avec [Elf Atochem](#).
- Capacité mondiale de production de gaz de l'air : 40 000 t/jour, plus de 550 usines de production, 6 700 km de [canalisations](#) de O₂, N₂ et H₂ (voir [cartes](#)), plus de 10 millions de bouteilles.
- Dans le monde, Air Liquide a construit plus de 3 000 unités de séparation des gaz de l'air dont plus de 50 de capacités comprises entre 1 000 et 2 500 t/j. En 1996-97, mise en service d'unités de gaz de l'air de 1 500 t/j à Fos (13), 810 t/j à Feysin (69), d'une unité de 1 500 t/j de O₂ et 70 t/j d'argon à Beaumont (Texas, Etats-Unis).

BOC : en 1995-96.

- Chiffre d'affaires : 4 020 millions de £ (70 % dans les gaz, 18 % dans les techniques de vide (Edwards), 13 % dans la santé) réalisé à 31 % en Europe, 30 % en Amérique, 30 % en Asie.

Praxair : n°1 des gaz industriels en Amérique du Nord et du Sud. En 1996 :

- Chiffre d'affaires : 4 446 millions de \$ (à 90 % dans les gaz) réalisé à 50 % aux Etats-Unis, 16 % en Europe.

- Effectifs : 18 222 personnes.

- En Europe : 31 usines de séparation des gaz de l'air, 1,1 million de bouteilles distribuées.

- Dans le monde : 7 650 t/jour de capacité de production de O₂ et N₂ non cryogéniques avec plus de 700 unités de production.

- 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. Participation de 21,5 % dans l'usine Air Products de L'Isle-d'Abeau (38) dont la capacité totale sera portée mi-1998 à 665 t/j.

- Après l'acquisition, en janvier 1996, de Liquid Carbonic, Praxair est le 1^{er} producteur mondial de dioxyde de carbone.

Air Products : en 1996 : 1^{er} producteur mondial de H₂ et He.

- Chiffre d'affaires : 4 008 millions de \$ réalisé à 75 % aux Etats-Unis, 22 % en Europe.

- Répartition du chiffre d'affaires : 58 % dans les gaz et 34 % dans la chimie.

- Effectifs : 15 200 personnes.

- En France : chiffre d'affaires de 701 millions de F, avec 369 personnes. Usines : Strasbourg (67) - 650 t/j, L'Isle d'Abeau (38) - 400 t/j (57 % de la production portée à 665 t/j mi-1998), et possède une participation de 50 % dans la société Soprogaz qui exploite une usine à Beauvais (60) - 600 t/jour. De plus des usines sur site desservent exclusivement un client à : Chalampé (68), Isbergues (62), Beautor (02), Chalon sur Saône (71) et Serquigny (27). Air Products détient 10 % du marché français. L'usine de Strasbourg alimente par oxydure l'aciérie électrique BSW située de l'autre côté du Rhin.

- Acquisition de la société espagnole Carbueros Metalicos.

AGA : n° 2 en France (10 % du marché), en 1996 :

- Chiffre d'affaires : 12,86 milliards de SKr réalisé à 67 % en Europe, 33 % en Amérique du Nord et du Sud.

- Effectifs : 10 521 personnes (1 278 en Suède) dans 33 pays.

- En France : chiffre d'affaires 1995 : 840 millions de F, avec 625 personnes. Usines à Toulouse, Pardies (en association 50-50 avec Air Liquide), Nice et Mantes la Jolie. Participation de 21,5 % dans l'usine Air Products de L'isle-d'Abeau (38) dont la capacité totale sera portée mi-1998 à 665 t/j.

Groupe Messer : contrôlé à 70 % par la société chimique allemande Hoechst. N°2 européen des gaz industriels, n°1 en Allemagne. En 1996 :

- Chiffre d'affaires : 2 470 millions de DM réalisé à 49 % en Allemagne, 19 % dans le reste de l'Europe. Les ventes de gaz représentent 86 % du chiffre d'affaires.

- Effectifs : 7 235 personnes dont 3 354 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.

- 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 1996 :

- Chiffre d'affaires : 8 801 millions de DM réalisé à 37 % en Allemagne, 38 % dans le reste de l'Union Européenne. 29 % du chiffre d'affaire dans les gaz industriels, 45 % dans la manutention (71 000 chariots élévateurs vendus, filiales Fenwick, Still).

- Effectifs : 30 746 personnes (17 177 en Allemagne) dont 8 472 dans les gaz industriels.

- En France : 2 442 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 1996.

- Production : 3,23 millions de t.

- Unités de production : voir carte en fin de chapitre.

- Producteurs (en estimation de part de la production) : Air Liquide : 70 %, AGA : 10 %, Air Products, Messer, Praxair, Linde...

UTILISATIONS :

- Sidérurgie : c'est le principal secteur d'utilisation du dioxygène, dans l'élaboration de l'acier dans les convertisseurs mais aussi dans les hauts fourneaux. Cette industrie utilise environ la moitié de la production de O₂ (la consommation est d'environ 60 m³ de O₂ par t d'acier). Par exemple, Air Liquide approvisionne en dioxygène le 2^{ème} sidérurgiste mondial (Pohang Steel, Corée du Sud) à l'aide de 11 unités d'une capacité totale de 7 800 t/j.

- 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 du dioxygène 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 : dans l'oxygénothérapie pour l'assistance respiratoire, en réanimation, en anesthésie. La consommation humaine est de 3 000 à 5 000 L d'air par 24 heures. Au repos, la consommation est de 0,2 L.min⁻¹, elle passe à près de 4 L.min⁻¹ lors d'un effort intense. 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. De même, O₂ est toxique s'il est respiré à une pression > 0,17 MPa soit sous 7 m de profondeur sous l'eau. 1 g d'hémoglobine peut fixer 1,34 mL de O₂ en donnant de l'oxyhémoglobine.

- Blanchiment de la pâte à papier : le dioxygène est utilisé, après lessivage à la [soude](#) (voir le chapitre [hydroxyde de sodium](#)), afin d'éliminer une partie (environ la moitié) de la lignite restant dans la cellulose. C'est cette lignite qui est responsable de la couleur jaune de la pâte. Ce traitement, appelé cuisson étendue, permet de réduire les quantités de produits de blanchiment employés ([Cl₂](#), [ClO₂](#), [H₂O₂](#), [O₃](#)). 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 exemple, ICI et Air Liquide développent un procédé ("Sarox") permettant de traiter au dioxygène pur des déchets issus de la production de méthacrylate de méthyle (MMA) et ainsi récupérer 430 000 t/an de [H₂SO₄](#). L'unité construite à Teesside (Royaume-Uni) consomme 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.

- Traitement de l'eau : 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. Voir le chapitre [eau](#).

- **Dioxygène liquide** : utilisé comme comburant de propulsion spatiale. Le moteur Vulcain du premier étage d'Ariane V utilisera 27 t de [H₂](#) stocké liquide à 20 K et 132 t de O₂ stocké liquide à 91 K. La combustion doit durer 600 secondes. La poussée (1 200 kN) est obtenue par éjection à grande vitesse du gaz (250 kg/s) produit par la combustion à haute pression (108 bar) et haute température (3 500 K). L'alimentation s'effectue selon un débit de 200 L/s de O₂ et 600 L/s de H₂, la combustion étant effectuée en excès de H₂ afin de protéger de l'oxydation les matériaux de la chambre de combustion.

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.

L'oxygène liquide est également, par évaporation, une source de dioxygène gazeux directement utilisable par la clientèle.

L'oxygène liquide a été également utilisé comme explosif en présence de combustibles divers (paraffine, sciure de bois, noir de fumée...). Par exemple, il a été ainsi utilisé, pour la première fois à grande échelle, lors du percement du tunnel du Simplon.

Composition de l'air sec

(en % volume et masse. Masse de l'atmosphère : $5,13 \cdot 10^{15}$ t)

Gaz	% volume	% masse	Gaz	% volume	% masse
Diazote	78,09	75,52	Krypton	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$
Dioxygène	20,95	23,14	Dihydrogène	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$
Argon	0,93	1,29	Hémioxyde d'azote	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
Dioxyde de carbone	0,03	0,05	Oxyde de carbone	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$
Néon	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	Xénon	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$40 \cdot 10^{-6}$
Hélium	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$0,7 \cdot 10^{-4}$	Ozone	$1,0 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
Méthane	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$0,8 \cdot 10^{-4}$	Radon	$6,0 \cdot 10^{-18}$	$50 \cdot 10^{-18}$

La teneur moyenne en vapeur d'eau est de 0,53 % en volume (0,33 % en masse) et varie de 0,1 % en Sibérie à 5 % dans des régions côtières équatoriales.

Epaisseur de l'atmosphère : en % de la masse atmosphérique située au-dessous d'une altitude donnée.

50 % : 5 500 m 90 % : 16 100 m

67 % : 8 400 m 99 % : 31 000 m

75 % : 10 300 m