

DIOXYGENE 2011

ETAT NATUREL : l'oxygène est l'élément le plus répandu sur terre. Il représente :

- 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).
- 62,5 %, en masse, du corps humain (88 % chez certains animaux marins) principalement dans la molécule d'eau.
- 23,1 %, en masse, de l'air, sous forme de dioxygène, soit 1,2 10¹⁵ t.

Composition de l'air sec

(en % volume et masse. Masse de l'atmosphère : 5,13 10¹⁵ t)

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

Ce chapitre ne s'intéresse qu'au dioxygène.

FABRICATION INDUSTRIELLE :

L'obtention du dioxygène est réalisée principalement (à 95 %) par voie cryogénique par séparation des gaz de l'air.

Principe de la voie cryogénique : par liquéfaction de l'air suivie d'une distillation fractionnée.

Les températures critiques de N_2 ($t_c = -146,9^\circ C$) et de O_2 ($t_c = -118,4^\circ C$) 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). O_2 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 O_2 gazeux, soit de 50 à 60 % du prix de revient.

Les capacités de production des unités les plus importantes (appelées oxytonnes) atteignent 4 000 t de O_2 /jour et 8 000 t de N_2 /jour.

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 O_2 à 93 % de pureté.

La distillation des gaz de l'air produit simultanément O_2 , N_2 , 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

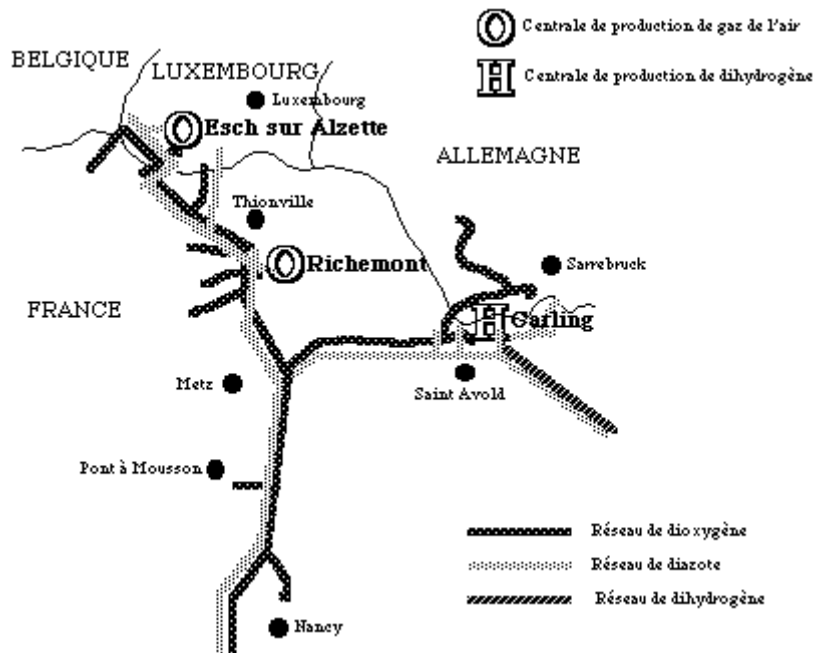
VPSA (Vacuum Pressure Swing Adsorption) ou adsorption par alternance de pression et vide : l'air, à la pression atmosphérique, après séchage et épuration par filtration, passe dans une colonne de zéolithes qui adsorbent plus rapidement N_2 que O_2 . Les zéolithes, par kg, peuvent fixer 10 L de diazote. Lorsqu'elles sont saturées, l'air est envoyé sur une seconde colonne, pendant que le N_2 de la première colonne désorbe sous vide. La pureté de O_2 obtenu ainsi par élimination de N_2 peut atteindre 90 à 95 %. Il contient 4,5 % d'argon qui comme O_2 n'est pas adsorbé. La consommation d'énergie est de 0,4 à 0,5 kWh/m³ de O_2 . 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 (le diazote et l'argon) sont produits, par voie cryogénique, dans un nombre réduit d'unités de production (une vingtaine en France) et distribués sous trois modes :

- Par oxyducs : en France, environ 45 % de la production industrielle de dioxygène est acheminée par canalisation. Le réseau mondial de canalisations de dioxygène et de diazote, en Allemagne, Benelux, Etats-Unis, France (dans le Nord et en Lorraine, voir cartes ci-dessous), Royaume Uni, Italie... 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.

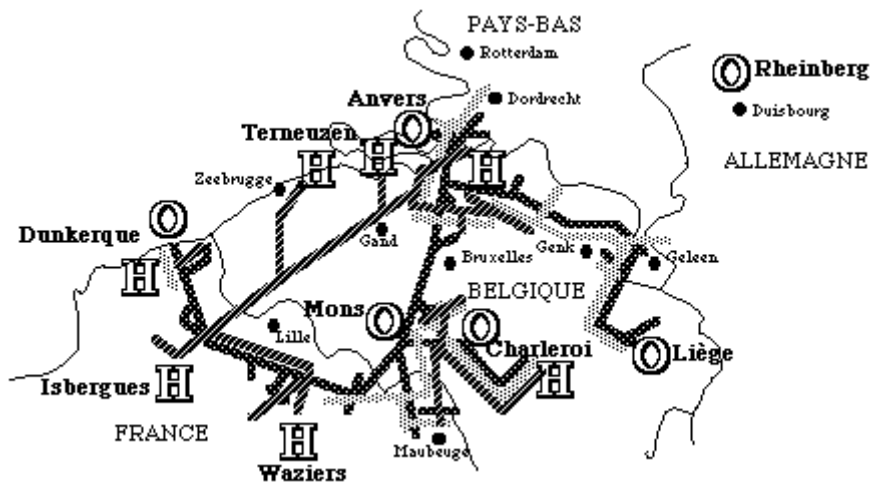
Réseau Est d'Air Liquide

(d'après un document de cette société que nous remercions)



Réseau Nord d'Air Liquide

(d'après un document de cette société que nous remercions)



- Par camions, sous forme liquide : environ 35 % 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 : dans le monde, de l'ordre de 100 millions t/an soit 1/10 millions du O₂ de l'atmosphère.

En 2011, la production de l'Union européenne est de 39,0 millions de t dont, en milliers de t :

Allemagne	9 238	République Tchèque	1 791
Italie	7 889	Pays Bas	1 672
Belgique	2 752	France	1 646
Pologne	2 094	Espagne	1 403

Source : statistiques Prodcom de l'Union européenne

En 2004, la production des Etats-Unis est de 29,3 millions de t. En 2010, celle du Japon est de 17,5 millions de t.

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	
2004	29,3 millions de t	33,4 millions de t	

Principaux producteurs : environ 65 % de la production de dioxygène est assurée directement par les industries consommatrices.

Air Liquide : dans le monde, les capacités de production du groupe sont de 130 000 t/jour, avec, en 2012, 309 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air.

Praxair : n°1 des gaz industriels en Amérique du Nord et du Sud. Exploite, en Europe, 55 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air et 3 pipeline, au Nord de l'Espagne et en Allemagne dans la région rhénane et la Sarre. Exploite en Amérique du Sud 45 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air et 40 en Asie.

Air Products : exploite, dans le monde, plus de 300 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air.

Linde : AGA (Suède) et BOC (Royaume-Uni) ont été rachetés par Linde respectivement en 2000 et 2006.

SITUATION FRANÇAISE :

- Production, en 2011 : 1,646 million de t.

- Producteurs et sites de production :

Air Liquide : 14 usines cryogéniques de séparation des gaz de l'air, en métropole et une usine à Kourou, en Guyane. Les usines de métropole sont situées à :

- Moissy-Cramayel (77)
- Montoir-de-Bretagne (44)
- Sandouville (76)
- Pardies (64)
- Lacq (64)
- Tarnos (40)
- Richemont (57)
- Fos Tonkin (13)
- Fos Audience (13)
- Pierrelatte (26)
- Feysin (69)
- Jarrie (38)
- Tavaux (39)
- Dunkerque (59)

Praxair : à Creil (60), 500 t/jour, L'Isle d'Abeau (38), 665 t/jour, en association avec Air Products et Ugine (73).

Air Products : à Schiltigheim (67) - 650 t/j, L'Isle d'Abeau (38) - 665 t/j, en association avec Praxair et possède une participation de 50 % dans la société Soprogaz, en association avec Messer, qui exploite une usine à Beauvais (60) de 600 t/jour.

Messer : à Beauvais (60), 300 t/jour, en association avec Air products et Saint-Herblain (44), 300 t/jour, en association avec Linde.

Linde : usines de production à Salaise sur Sanne (38) et Montereau (77) ainsi qu'à Saint-Herblain (44), 300 t/jour, en association avec Messer.

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 quatrième principal producteur mondial d'acier (Pohang Iron and Steel Company ou POSCO, 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, Altis Semiconductor, à Corbeil (91), l'ex-usine IBM, 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 lignine restant dans la cellulose. C'est cette lignine 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).
- Découpage et soudage par flammes oxyacétyléniques.
- Retraitement de déchets chimiques :
- 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 :

Il est utilisé comme comburant de propulsion spatiale. Le moteur Vulcain du premier étage d'Ariane V utilise 27 t de H₂ stocké liquide à 20 K et 132 t de O₂ stocké liquide à 91 K. La combustion dure 600 secondes. La poussée (1 120 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 permettait également de refroidir les 3 ordinateurs de bord et pouvait 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.