

DIOXYGENE 2016

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 $1,2 \cdot 10^{15}$ t.

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.

Épaisseur 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 du [diazote](#) ($t_c = -146,9^\circ\text{C}$) et du dioxygène ($t_c = -118,4^\circ\text{C}$) 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 première colonne (moyenne pression, 5 bar) réalise une première 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 deuxième colonne (basse pression, 1,3 bar). Le dioxygène 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.

Les capacités de production des unités les plus importantes (appelées oxytonnes) atteignent 4 000 t de O₂/jour et 8 000 t de N₂/jour.

Fin 2017, devrait entrer en production une unité de 5 000 t O₂/jour, exploitée par Air Liquide, à Secundo, en Afrique du Sud, afin d'approvisionner le groupe Sasol.

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.

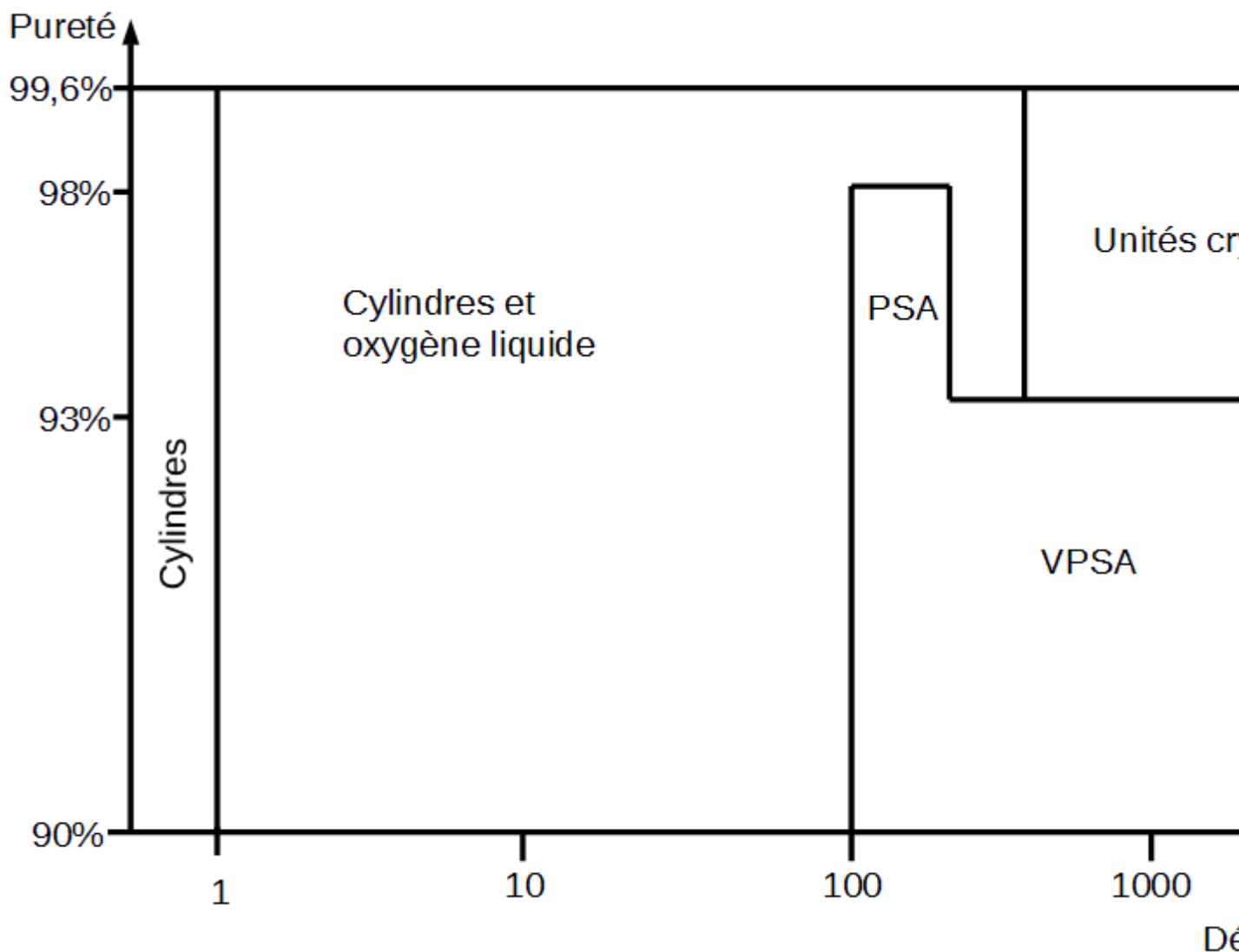
	Capacité (m ³ /h)	Pureté
Dioxygène gazeux	30 600	99,6 %
Diazote gazeux	40 500	1 ppm de O ₂ maximum
Argon liquide	1 170	5 ppm d'impureté maximum
Azote liquide	17 500	1 ppm de O ₂ maximum
Oxygène liquide	250	5 ppm d'impureté maximum



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 zéolites, 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.

Choix des diverses sources d'approvisionnement : en fonction de la pureté et du débit souhaités.

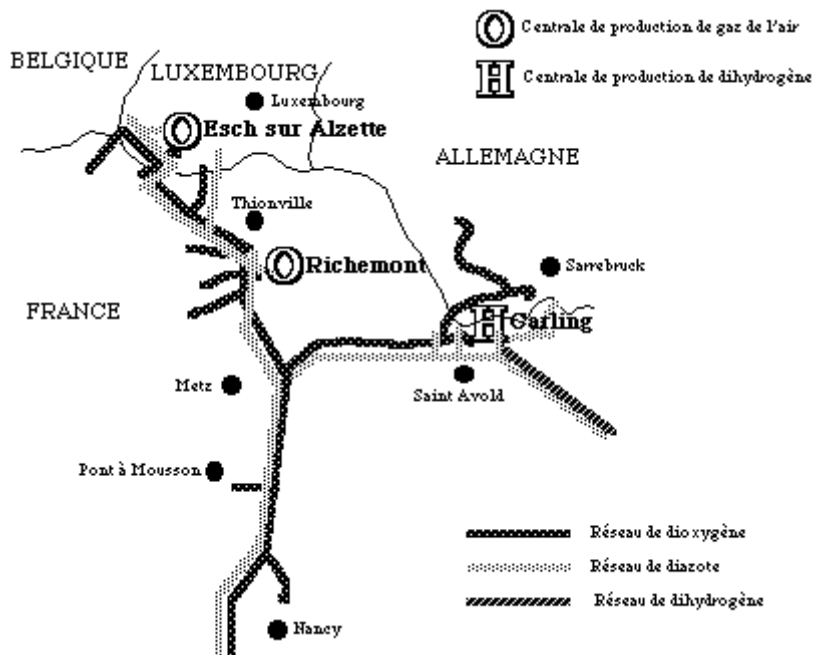


Conditionnement : le dioxygène (le diazote et l'argon) sont produits, par voie cryogénique, dans un nombre réduit d'unités de production (une vingtaine en France) et distribués sous trois modes :

- 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.

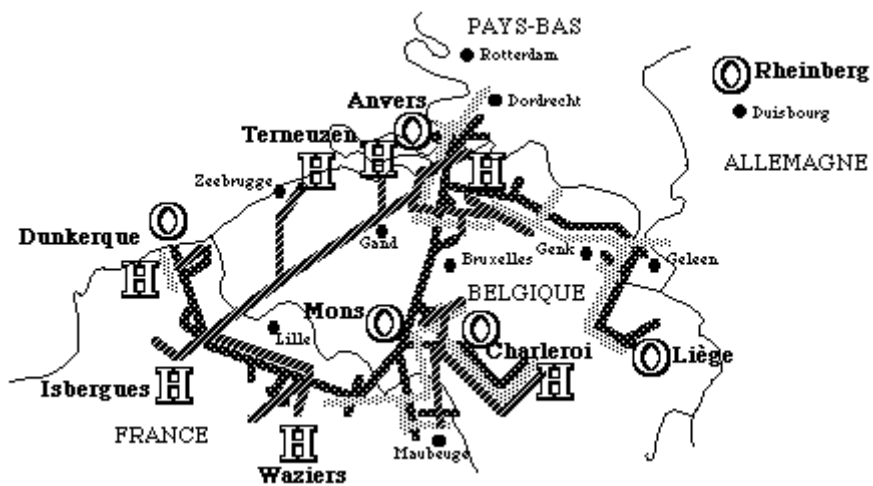
Réseau Est d'Air Liquide

(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, elle est estimée à 300 millions t/an soit 2,5/10 millions du dioxygène de l'atmosphère.

En 2015, la production de l'Union européenne est de 39,872 millions de t* dont, en milliers de t :

Allemagne	9 407	Belgique	2 549
Italie	4 786	Pologne	2 257
Pays Bas	3 853	République tchèque	1 782
Espagne	2 590	France, en 2011	1 646

Source : statistiques Prodcum de l'Union européenne

* : les données statistiques de l'Union européenne sont exprimées en m³, dans les conditions normales (0°C, 1,013 bar), dans ces conditions la masse volumique du dioxygène est de 1,4287 kg.m⁻³. Depuis 2012, la production française est confidentielle.

En 2015, la production du Japon est de 17,556 millions de t.

Évolution 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 plus de 130 000 t/jour, avec, en 2016, 365 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air, dont 22 en Allemagne. En mai 2016, Air Liquide a finalisé l'acquisition du groupe américain Airgas.

Praxair : n°1 des gaz industriels en Amérique du Nord et du Sud. Exploite, en Europe, 60 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 50 grandes unités cryogéniques de séparation des gaz de l'air et 50 en Asie. Fin 2016, Linde et Praxair ont annoncé leur fusion.

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 racheté par Linde respectivement en 2000 et 2006.

SITUATION FRANCAISE : en 2016.

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

- Commerce extérieur :

Exportations : 363 210 t vers l'Allemagne à 58 %, le Luxembourg à 36 %.

Importations : 129 380 t de Belgique à 87 %.

- 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).

Air Products : à Schiltigheim (67) avec 650 t/j, L'Isle d'Abeau (38) avec 665 t/j, en association avec Messer 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), avec 300 t/jour, en association avec Air products et Saint-Herblain (44), avec 300 t/jour, en association avec Linde. A repris, en mars 2014, les activités françaises de Praxair, avec les unités de production de Creil (60), avec 500 t/jour, L'Isle d'Abeau (38), avec 665 t/jour, en association avec Air Products et Ugine (73).

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](#).

DIOXYGENE 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 contenaient 1 892 500 L de H₂ liquide et 1 324 750 L de O₂ liquide. De plus, des moteurs auxiliaires à H₂ et O₂ fournissaient l'électricité de la navette et servaient à l'allumage des moteurs qui ajustaient la trajectoire de la navette et permettaient 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.