



La liquéfaction de l'air et ses applications à la fabrication de l'oxygène et de l'azote

M. Claude

► To cite this version:

M. Claude. La liquéfaction de l'air et ses applications à la fabrication de l'oxygène et de l'azote. J. Phys. Theor. Appl., 1906, 5 (1), pp.5-24. 10.1051/jphystap:0190600500500 . jpa-00241142

HAL Id: jpa-00241142

<https://hal.science/jpa-00241142>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

JOURNAL DE PHYSIQUE THÉORIQUE ET APPLIQUÉE.

LA LIQUÉFACTION DE L'AIR ET SES APPLICATIONS A LA FABRICATION
DE L'OXYGÈNE ET DE L'AZOTE;

PAR M. GEORGES CLAUDE (1)

Parmi les sources d'oxygène si nombreuses que nous offre la nature, la seule qui contienne l'oxygène à l'état de liberté, la seule, par conséquent, qui le présente sous une forme n'exigeant pour son extraction, théoriquement du moins, aucune dépense d'énergie, c'est l'air atmosphérique. C'est donc à lui que nous nous adresserons.

Pour réaliser cette extraction théoriquement si simple de l'oxygène de l'air, nous pouvons utiliser à notre gré soit les différences chimiques, soit les différences physiques qui existent entre l'oxygène et l'azote. Les premières ont été utilisées, voici déjà de bien longues années, par Tessie du Motay, et c'est encore un procédé dérivé du sien, le procédé à la baryte, qui est à l'heure actuelle le plus remarquable et le plus économique de tous les anciens procédés.

Parmi les différences d'ordre physique, la plus intéressante est sans doute celle des volatilités. L'azote bout à -194° sous la pression atmosphérique, l'oxygène bout à $-180,5$ seulement. A première vue, cet écart de $13,5$ semble peu important, mais il ne faut pas oublier qu'en raison de la proximité du zéro absolu ces $13,5$ équivalent à un écart de plus de 60 comptés à la température de l'alcool bouillant. Si l'on considère que l'écart entre l'alcool

(1) Communication faite à l'Académie des Sciences, le 27 novembre 1905.

(2) Physique.

et l'eau est de 21° seulement — au lieu de 60 — et que ces deux liquides sont liés par une affinité notable, on en arrive à conclure que la séparation par *distillation* de l'oxygène et de l'azote doit être incomparablement plus facile que celle de l'alcool et de l'eau.

Pour mettre à profit cette séduisante facilité de séparation, nous en arrivons donc à nous préoccuper de la liquéfaction de l'air.

Je rappellerai ici que, pour liquéfier un gaz quelconque, il suffit de le soumettre à l'action combinée d'une pression assez élevée et d'une température inférieure à celle de son point critique. Pour l'air, le point critique étant situé à -140° , ce n'est d'ailleurs pas une petite affaire que le refroidissement auquel on est ainsi conduit.

On le réalise, dans la généralité des machines à air liquide actuelles, en cumulant, à l'aide d'un échangeur de températures, le froid produit par la détente de l'air comprimé. La mesure de ce froid est évidemment fournie par la quantité de travail que l'air effectue pendant sa détente, en sorte qu'il convient d'augmenter le plus possible cette quantité de travail pour obtenir un bon rendement frigorifique.

On sait que Linde, Hampson, Tripler, d'autres encore, réalisent cette détente en faisant écouler par un simple robinet de l'air préalablement comprimé à 200 atmosphères et quelquefois plus. Ils réalisent ainsi ce qu'on appelle une détente *sans* travail extérieur. De mon côté, préoccupé de la nécessité, ci-dessus rappelée, de relever le plus possible le travail de la détente, j'ai réussi à effectuer celle-ci dans des moteurs à air comprimé fonctionnant à la température de l'air liquide, c'est-à-dire à effectuer de la détente *avec* travail extérieur. Et à ce propos, je crois nécessaire d'insister quelque peu ici sur la supériorité théorique considérable de ce mode de détente.

J'ai, en effet, rencontré très souvent cette surprenante opinion, que l'on ne peut pas, par un choix approprié du mode de détente, faire varier à volonté la quantité de travail restituée par l'air qui se détend. De même, disent les partisans de cette manière de voir, qu'un travail bien déterminé est nécessaire pour comprimer isothermiquement une masse donnée d'air à une certaine pression, de même, lorsque cette masse se détend, disons, pour simplifier, à la température même de la compression, un travail non moins bien déterminé, précisément égal au premier, résulte *forcément* de la détente, car l'intégrale de *p dv* qui mesure le travail résistant de la compression se retrouvera avec des valeurs égales, mais comme travail moteur, lors

de la détente. En conséquence, tous les modes de détente se vaudront.

Or, c'est évidemment là une **erreur profonde**. Le phénomène de la compression et celui de la détente ne sont pas forcément des phénomènes réversibles, et le raisonnement précédent est trop facile à discerner. Assez souvent, pendant la compression, l'intégrale *pdv* pour la masse comprimée mesure bien le travail résistant ; mais, pendant la détente, ce qui intervient dans l'intégrale qui **représente le travail de détente**, c'est, non pas la pression propre du gaz qui se détend, mais bien la contre-pression contre laquelle il travaille. Détendons notre air comprimé dans le vide : son travail d'expansion est évidemment nul ; ce n'est plus qu'un « enfoncement de portes ouvertes », si l'on me permet d'exprimer aussi vulgairement une image que je crois frappante. Et pour faire rendre le maximum de travail à l'air qui se détend, il faut lui opposer à chaque instant une contre-pression égale à sa propre pression, condition précisément réalisée — et réalisée seulement quand l'air qui se détend pousse devant lui le piston d'une machine ou les aubes d'une turbine présentant de l'inertie et fonctionnant en charge.

Réduite à ce seul point, la démonstration ne fait pas encore apparaître avec une suffisante clarté la supériorité de la détente avec travail extérieur. Si Hampson, en effet, détend son air contre la seule pression atmosphérique, Linde, lui, le détend dans une enceinte où règne une pression de 20 à 30 atmosphères. L'air comprimé doit alors vaincre cette contre-pression élevée, et la détente Linde ne devrait son froid qu'à ce travail d'expansion vain. Ce ne serait dès lors qu'une détente avec travail extérieur tout au plus incomplète. Telle est, en particulier, la théorie soutenue par M. R. Pictet. Je la crois, pour mon compte, parfaitement inexacte. Certes, le travail de refoulement de l'atmosphère ambiante est notable dans le dispositif de Linde, mais il est facile de démontrer — c'est d'ailleurs la démonstration classique de l'expérience de Joule et Thomson — que ce travail ne se traduit par aucun refroidissement. C'est sous une autre forme, l'exact équivalent du travail d'introduction à pleine pression dans les machines à air comprimé : ce travail est directement emprunté au compresseur par le piston gazeux de la canalisation, et n'entraîne aucun refroidissement ; seul compte pour le refroidissement le travail de détente proprement dit.

Eh bien ! je le répète, le travail de refoulement dans le dispo-

sitif Linde et les autres analogues est l'exact équivalent du travail d'introduction dans les machines à air comprimé : il ne se traduit par aucun refroidissement ⁽¹⁾, et seul compte, pour ce refroidissement, le travail interne de l'air qui se détend.

C'est donc à juste titre, à l'encontre de ce que pense M. Raoul Pictet, que ce mode opératoire est qualifié de détente *sans* travail extérieur. Cela lui vaut d'ailleurs d'aller chercher jusqu'à 200 atmosphères les pressions qui lui sont nécessaires et de nécessiter l'emploi d'une machine frigorifique auxiliaire; cela lui vaut, en un mot, d'être un moyen frigorifique médiocre et de n'être arrivé à fournir un mode d'obtention industrielle de l'air liquide qu'au prix d'efforts tout à fait remarquables et qui méritent au savant professeur de l'École Polytechnique de Munich l'admiration de tous les physiciens.

En résumé — et bien que s'atténuant lorsque la température s'abaisse — la supériorité économique de la détente avec travail extérieur est donc incontestable, et ce n'est qu'en désespoir de cause, après plusieurs tentatives infructueuses pour l'utiliser, que le Dr Linde et ses imitateurs se sont résignés à la détente sans travail extérieur et aux énormes pressions qu'elle comporte.

Persuadé, pour ma part, que lorsqu'une chose est possible de par la théorie, elle finit presque toujours par être réalisée pratiquement, encouragé d'ailleurs par la précieuse approbation de M. d'Arsonval et de ce grand savant qui fut pour tant de nous un guide si lumineux, M. Potier, j'ai repris, dans cette voie de l'application de la détente avec travail extérieur, toute une série d'études.

Les difficultés du graissage de la machine de détente, qui avaient été la grosse pierre d'achoppement de mes prédécesseurs, ont tout d'abord été résolues grâce aux qualités d'incongelabilité de l'éther de pétrole, mises à profit pendant la période de mise en route, puis grâce à l'*autolubrification* réalisée en régime par l'air liquide même qui se forme dans la machine (*fig. 4*). Mais ceci n'a été à vrai dire que la partie la plus facile de ma tâche. Ces résultats étaient déjà à peu près acquis lors de la présentation de ma première Note à l'Académie, en septembre 1900, et ce n'est qu'en juin 1902 que j'ai pu annoncer le succès définitif de mes recherches sur la liquéfaction de l'air.

Une première cause des résultats détestables obtenus au début,

(1) Sauf le léger travail extérieur dû à l'augmentation de *pv* pendant la détente.

c'est que l'air liquide n'est pas, comme je l'avais cru tout d'abord, un excellent lubrifiant : aussi, l'autolubrification s'accompagne-t-elle d'un relèvement notable des frottements, donc d'un dégagement de chaleur qui entraîne la destruction d'une partie de l'air liquide.

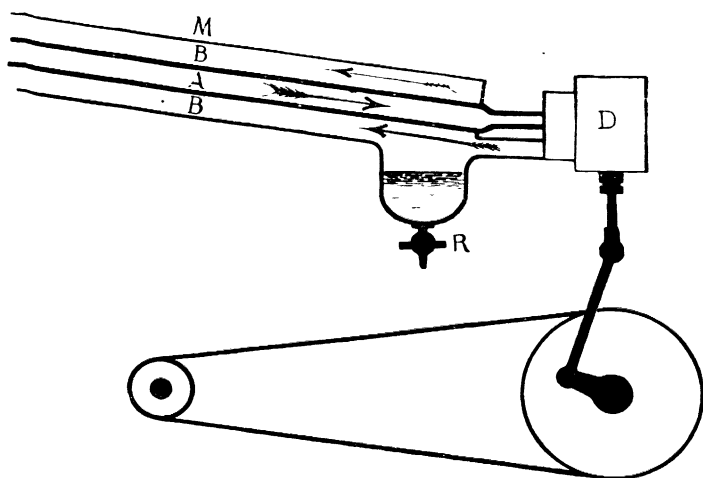


Fig. 1. — Detente et lubrification extérieure et autolubrification.

Mais le point essentiel est le suivant :

Pour épuiser tout l'effet de la détente de notre air comprimé, il convient de pousser celle-ci jusqu'à la pression atmosphérique : une partie de l'air détendu se liquéfie alors spontanément. Dans ces conditions, la température finale de la détente est forcément de -190° , puisque telle est la température d'ébullition de l'air liquide sous la pression atmosphérique. La partie non liquéfiée de l'air détendu, soit plus des 9 dixièmes, quittant la machine à cette température extrêmement basse de -190° pour pénétrer dans l'échangeur, va donc refroidir l'air comprimé qui, en dépit de sa chaleur spécifique, à ces basses températures, arrivera ainsi à la machine à -135° .

Or, à ces conditions de température et de pression, l'air comprimé est *encore* *considérablement* au-dessus de la température de liquéfaction : n'est pas encore un liquide qu'il est presque plus difficile de liquéfier : d'abord, l'air arrive à la machine non plus comprimé

que ne le voudraient les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, comme c'est d'ailleurs le cas pour tous les fluides comprimés au voisinage immédiat de leur liquéfaction. Il nous faut donc introduire dans la machine, à chaque cylindrée, énormément plus d'air comprimé que ne l'indiquent les formules relatives aux gaz parfaits. Par exemple, il résulte des expériences remarquables de Witkowski qu'à notre pression de 40 atmosphères et à la température de -135° , le supplément de consommation de ce fait est de plus de 90 0/0, ce qui est désastreux. En outre, et malgré ce gaspillage, le travail d'expansion de l'air comprimé reste faible, par suite du manque d'élasticité causé par le voisinage de la liquéfaction. Il est bien évident que la détente avec travail extérieur ne saurait fournir dans ces conditions que de déplorables résultats.

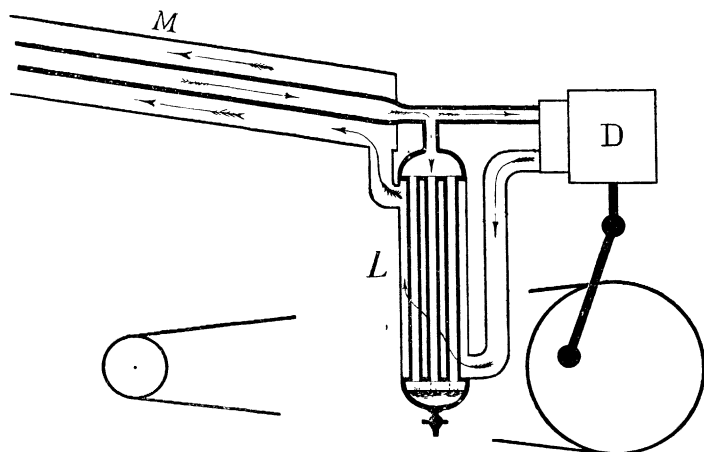


FIG. 2. — Détente avec travail extérieur et liquéfaction sous pression.

Pour améliorer ces résultats, il suffirait de relever, et assez peu, la température initiale de l'air comprimé, car cette zone de perturbation profonde des propriétés des fluides comprimés est localisée au voisinage immédiat de la liquéfaction. Pour y arriver, j'ai imaginé, au lieu de faire pénétrer directement dans l'échangeur l'air détendu à -190° qui s'échappe de la machine, d'intercaler sur sa route ce que j'appelle un *liquéfacteur* (fig. 2), c'est-à-dire un faisceau tubulaire alimenté par une partie de l'air comprimé et froid du circuit d'alimentation de la machine. Sous l'effet combiné de sa pression et des

— 190° de l'air détendu qui circule autour de lui, cet air comprimé va se liquéfier, mais, en raison de sa pression, il va se liquéfier vers — 110° seulement.

L'air détendu extérieur, qui doit céder à l'air comprimé interne, pour le liquéfier, une partie de son froid, va donc souffrir. **A vrai dire, la liquéfaction seule de l'air intérieur ne suffit à un réchauffement appréciable, puisque la chaleur latente de liquéfaction de l'air au voisinage de son point critique est très faible, mais le refroidissement de l'air liquide au-dessous de — 140° et sa formation, qui diminuera sa vaporisation lors de son soulage à l'extérieur, et le refroidissement jusqu'à — 140° de l'air comprimé avant sa liquéfaction, absorbent en outre assez de froid pour relever largement jusqu'à — 140° la température de l'air détendu.** Pénétrant dans l'échangeur à cette température et non plus à — 190°, il refroidira beaucoup moins l'air d'admission, et notre but sera atteint.

Effectivement, le simple relèvement d'une trentaine de degrés réalisé ainsi dans la température initiale de la détente suffit pour abaisser de 90 0 0 à moins de 20 0 0 notre gaspillage d'air comprimé. En outre, l'air comprimé employé, plus élastique, pourra produire par sa détente plus de travail et, partant, plus de froid. Ce perfectionnement réalisé ainsi pour la liquéfaction de l'air a quelque chose d'analogue à la surchauffe de la vapeur.

Dans ces conditions, le mécanisme de la liquéfaction est changé. Au lieu que chaque détente, partant d'une température initiale très basse, entraîne une abondante liquéfaction à l'intérieur de la machine, c'est tout au plus si elle se termine ici par l'apparition d'une légère buée d'air liquide. Tout le phénomène de la liquéfaction est délégué dans le liquefacteur. Nous aurions donc tort de compter sur l'autolubrification pour assurer la marche de la machine, et il nous faut ici graisser d'une façon permanente. Mais ce n'est pas un avantage de plus, puisque j'ai dit tout à l'heure que l'air liquide est un médiocre lubrifiant.

Ainsi, grâce à ce perfectionnement si simple de la liquéfaction sous pression, on réalise du coup ce triple avantage : 1° la détente avec travail externe au zéro absolu qui paralysait la machine se réduit presque à rien la contraction anormale de l'air comprimé élastifié au voisinage de la liquéfaction, enfin 2° la température de liquéfaction de la machine de détente, l'échappement, est de tripler le rendement de la machine de tout point de vue, et de doubler notablement

du coup le rendement des meilleurs appareils basés sur la détente sans travail externe — ceci, ne l'oublions pas, avec 30 à 40 atmosphères au lieu de 200 et sans la complication de machines frigorifiques auxiliaires.

J'en arrive à l'extraction de l'oxygène.

Pour extraire l'oxygène de l'air liquide, nous savons déjà qu'on se base sur la différence considérable des volatilités de l'oxygène et de l'azote. Ce dernier, bouillant à -194° contre $-180^{\circ},5$ seulement, est des deux gaz le plus difficilement condensable, donc le plus volatil.

Aussi, quand de l'air liquide s'évapore, l'azote s'échappe surtout au début de l'évaporation, tandis que l'oxygène se concentre dans le liquide résiduel, au point que celui-ci est finalement constitué par de l'oxygène pur. Parallèlement aux progrès de l'évaporation, la température se relève, et, partie de -193° , aboutit nécessairement au point d'ébullition de l'oxygène pur, $-180^{\circ},5$. Ainsi, remarque capitale, l'air liquide est d'autant plus froid qu'il est plus riche en azote : ceci nous donnera la clef de son rôle en rectification.

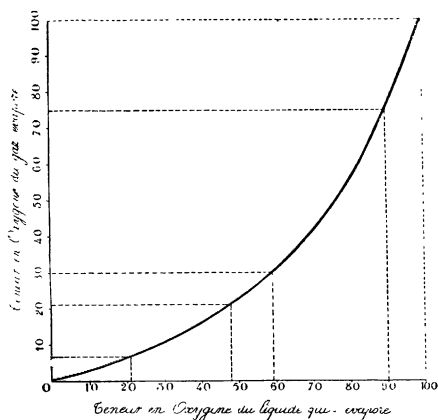


FIG. 3. — Courbe représentative des lois de l'évaporation de l'air liquide.

Ainsi, voilà un premier procédé pour obtenir l'oxygène : nous évaporerons notre air liquide et nous recueillerons à part les dernières parties de l'évaporation. Mais l'air liquide coûte cher, et ce procédé simpliste serait fort médiocre, même si l'on pouvait recueillir à l'état de pureté la totalité de l'oxygène. Or nous allons voir de combien il s'en faut qu'il en soit ainsi.

La figure 4 illustre la courbe des lois de l'évaporation de l'air liquide. En abscisses sont figurées les teneurs en azote du gaz qui s'évapore, en ordonnées les teneurs du gaz qui reste. On le voit, même au début de l'évaporation de l'air liquide à 21 0/0, l'azote qui se dégage emporte avec lui 70 0/0 d'oxygène. Cette proportion s'aggrave si rapidement que, lorsque le liquide titre 60 0/0 d'oxygène, le gaz qui se dégage en emporte 90 0/0. Si ne peut-on arriver à l'oxygène pur que tout à fait à la fin de l'évaporation et ne peut-on recueillir sous la forme cependant médiocre d'oxygène à 90 0/0 que 20 litres de gaz par kilogramme d'air liquide. Cela remet le mètre cube d'oxygène à 50 chevaux-heures, 3 fois plus que par l'électrolyse !

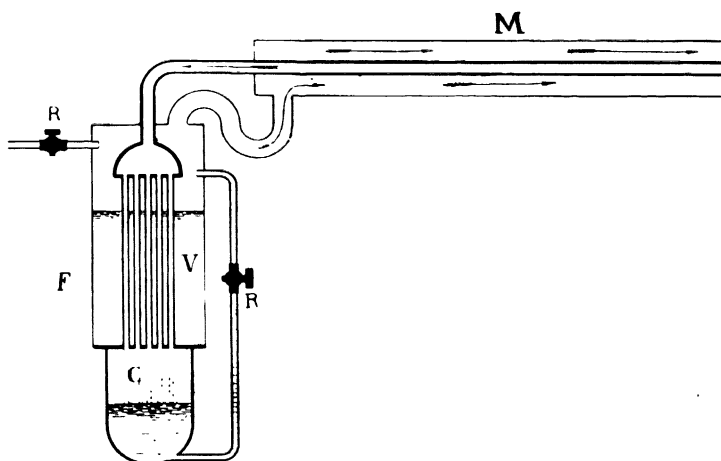


FIG. 4. — Appareil de séparation avec récupération de l'air liquide.
Fabrication discontinue

Mais une idée fort simple va révolutionner la face des choses.

Cette idée consiste à *récupérer* le froid de l'air liquide pendant son évaporation. L'idée capitale de cette récupération du froid pendant la fabrication de l'oxygène est due à Parkinson et remonte à 1892. Voici comment on peut la réaliser (fig. 5).

Un récipient V contient l'air liquide à évaporer, un faisceau tubulaire F, muni d'un collecteur de liquide C, y est immergé. De l'air comprimé à 3 ou 4 atmosphères arrive dans le faisceau, déjà refroidi à sa température de liquéfaction par le fluide réfrigérant M, qui est un gaz à l'état de vapeur.

en sens inverse des gaz vaporisés, dont il retient le froid. Cet air se liquéfie en provoquant la vaporisation du liquide extérieur, et la quantité de liquide qui se reconstitue est sensiblement équivalente à celle qui s'évapore.

Ainsi, non seulement nous vaporisons notre liquide extérieur, non seulement cette vaporisation, conformément à notre but, nous fournit d'abord de l'air pauvre, ensuite de l'air suroxygéné, mais encore, point capital, nous reconstituons une quantité d'air liquide sensiblement équivalente à celle évaporée.

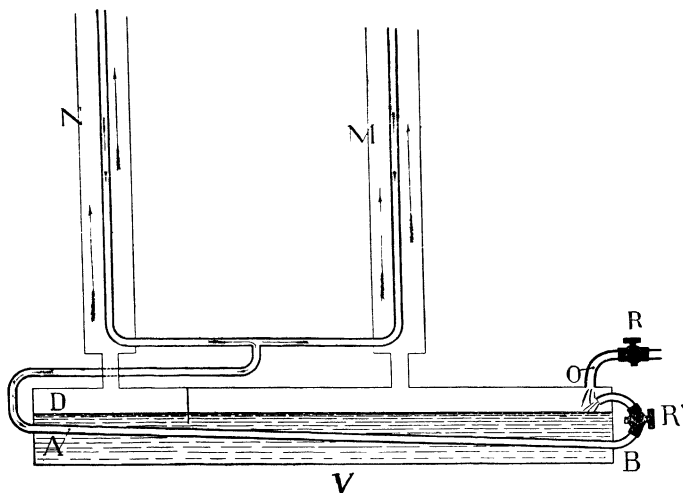


FIG. 3. — Appareil de séparation. Fabrication continue.

Donc, à mesure que l'air du faisceau se liquéfie en F et se collecte en C, l'air liquide extérieur se vaporise en quantité correspondante. C'est d'abord de l'air à 7 0/0 qui se dégage, puis, petit à petit, la teneur s'élève. Dès qu'elle est jugée suffisante, on recueille l'oxygène ou plutôt l'air suroxygéné produit, et ce, jusqu'à la fin de l'évaporation. Celle-ci terminée, le collecteur C est plein d'air liquide à 21 0/0. Nous déverserons ce liquide dans V; nous y ajouterons l'air liquide d'appoint nécessaire pour reconstituer le volume initial, puis nous repartirons pour une nouvelle opération. Ainsi comprise, la fabrication est donc essentiellement discontinue, mais il n'est pas bien difficile de la rendre continue, par exemple à l'aide du dispositif de la *fig. 3*.

Dans les conditions que je viens d'indiquer, la **liquefaction du froid** est aussi exacte que possible. La **perte la plus importante** provient du fait que les gaz vaporisés sortent toujours un peu froids de l'échangeur M. L'écart entre leur température et celle de l'air comprimé entrant ne dépasse d'ailleurs pas 10° dans le meilleur cas, bien combiné, de sorte que chaque kilogramme de gaz vaporisés emporte avec lui 10° la chaleur spécifique moyenne de l'air 0,25, soit 2,5 frigories au plus. Cette perte de 2,5 frigories par kilogramme d'air traité représente le **déchet inévitable de toute opération** indiquée, et ce déchet se traduit ici par le fait que la quantité d'air liquide qui se reconstitue n'est pas tout à fait équivalente à celle qui s'évapore. C'est le rôle de la machine de détente à air liquide de combler le déchet en fournissant l'air liquide d'appoint, dont la quantité est d'ailleurs bien faible devant la quantité d'air à 3 atmosphères traitée.

Chaque kilogramme d'air liquide, en effet, de par sa chaleur latente de vaporisation, soit environ 50 calories, et de par la chaleur de réchauffement des gaz vaporisés, soit encore 50 calories, détient un total de 100 frigories disponibles. Comme nous venons de voir que chaque kilogramme d'air traité en dissipe seulement 2,5 à 3, il suit qu'un kilogramme d'air liquide fourni par la machine peut arriver à traiter jusqu'à 25 ou 30 kilogrammes d'air atmosphérique simplement comprimé à 3 ou 4 atmosphères. On conçoit des lors à quelle économie il est possible d'arriver dans la fabrication de l'oxygène.

Telle est, en gros, l'essence des procédés proposés et tout d'abord proposés. On y trouve comme caractéristique commune que l'air à traiter y est **liquéfié totalement** et fournit par suite un liquide à 21 0/0 d'oxygène qui, lors de son évaporation, donne l'oxygène pur au prix d'une perte d'oxygène considérable toute la gamme des concentrations avant d'atteindre la teneur désirée.

Ce mode opératoire a son origine dans une constatation surprenante de Dewar, confirmée par Linde. D'après ces savants, le phénomène de la liquéfaction de l'air ne serait pas l'inverse de celui de la vaporisation; ses deux composantes se sépareraient simultanément et de bout en bout dans la proportion invariable qui constitue l'air atmosphérique. D'où, en l'absence de tout effet sélectif lors de la liquéfaction, la nécessité de séparer au bout et de purifier l'oxygène et l'azote par l'effacement séquentiel de la vaporisation et de la liquéfaction pour l'oxygène obtenu.

Cette constatation m'étonna par son air de contrepensée et se

générale, en effet, le phénomène de la condensation d'un mélange de fluides miscibles est l'inverse de celui de la vaporisation. Le gaz le plus volatil d'un tel mélange est, en même temps, le plus difficilement condensable. Des exemples de ces faits se rencontrent à chaque pas dans les travaux des Gibbs, des Van der Vaals, des Duhem, et les belles théories relatives à la coexistence des phases liquide et gazeuse sont une protestation avant la lettre des conclusions de Dewar.

J'ai donc été amené tout naturellement — précédé d'ailleurs à mon insu par le savant canadien Lesueur — à soupçonner l'erreur de l'éminent savant anglais, et j'ai pu prouver expérimentalement que l'anomalie signalée dans la condensation de l'air n'existe pas. Pour l'air comme pour les autres mélanges, la logique est de rigueur et la courbe représentative des particularités de l'évaporation peut, avec la même exactitude, faire prévoir toutes celles de la condensation. Exemple : pour que de l'air liquide qui s'évapore dégage des gaz à la teneur de l'air atmosphérique, soit 21 0/0, il doit, d'après la courbe, titrer lui-même 48 0/0. Eh bien ! si de l'air atmosphérique est astreint à se liquéfier progressivement, la première goutte qui se formera sera du liquide très riche, titrant précisément 48 0/0.

Plus généralement encore, quand du liquide et du gaz de teneurs réciproques quelconques sont mis en contact suffisamment intime, il s'établit entre eux un échange qui tend rapidement vers un état d'équilibre tel qu'à une teneur finale A pour le liquide répond dans le gaz la teneur correspondante indiquée par la courbe. Le liquide à 21 0/0, par exemple, ne pourra subsister normalement qu'avec du gaz à 7 0/0, le liquide à 48 0/0 qu'avec du gaz à 21 0/0, etc.

Pour illustrer ces explications, on peut d'ailleurs faire une expérience intéressante. De l'oxygène sort par un tube. On plonge ce tube dans une éprouvette pleine d'air liquide à 21 0/0. L'oxygène se dégage en bulles à travers le liquide ; mais, lorsque ces bulles viennent crever à la surface, elles y éteignent une allumette : l'oxygène des bulles s'est condensé sous l'effet de la température très basse du liquide environnant et a été remplacé par une quantité correspondante d'azote plus volatil, de sorte que, pendant l'ascension de chaque bulle, la teneur du gaz s'y est établie progressivement à la teneur très faible de 7 0/0, correspondante à notre liquide à 21 0/0.

J'ai été assez heureux pour tirer parti de ces faits dans des con-

ditions infiniment avantageuses, grâce à la liquéfaction partielle et au retour en arrière qui forme le cœur essentiel de mes procédés en matière d'extraction de l'azote.

Considérons la *fig. 6*. Dès son arrivée par *T* au bas du faisceau, l'air comprimé et froid commence à se liquéfier et à se condenser. Appauvri par ce fait, l'air s'élève un peu plus dans le faisceau, et le liquide qui s'y forme, tout en ne titrant plus tout à fait 48 0/0, appauvrit encore par sa formation le gaz résiduel, qui abandonnera donc un peu plus haut du liquide plus pauvre, et ainsi de suite. Finalement, au sommet du faisceau, le résidu gazeux sera formé par de l'azote.

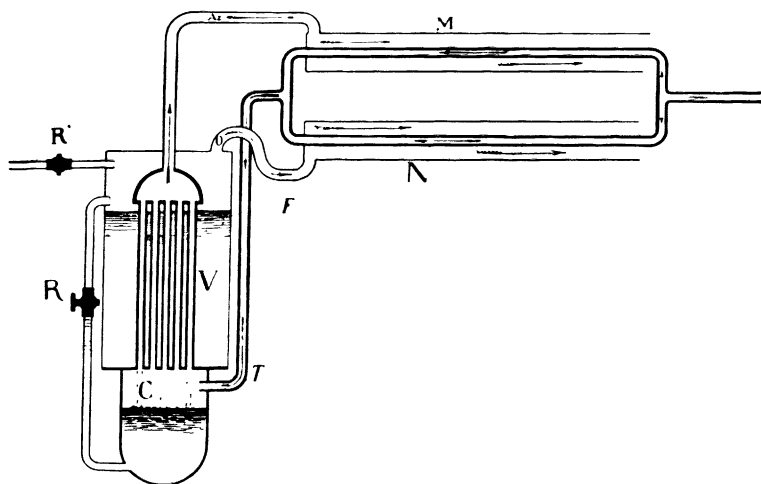


Fig. 6. — Appareil de liquéfaction de l'air et retour en arrière.

Mais, si aucun effet annexe ne se produit, pour en arriver ainsi à l'azote presque pur, il nous faudra, pour liquéfier presque totalement notre air, de même que, dans le phénomène de l'évaporation, ce n'est que tout à fait à la fin que le liquide s'évapore. Mais, de par la disposition même de l'appareil, le liquide qui vient ici, dès que de l'air liquide est formé, retombe, pour se condenser, dans le résidu de l'air qui s'élève. C'est là que se fait le retour en arrière, et donc progressivement l'air s'appauvrit en oxygène et se rapproche de l'azote.

celui qui lui a donné naissance. Or, d'après ce que j'ai expliqué, l'équilibre n'est pas possible entre ce gaz et ce liquide, trop froid par rapport au gaz de par sa teneur exagérée en azote. Une partie de l'oxygène plus condensable du mélange gazeux va donc se liquéfier et prendre la place d'une partie de l'azote qui se vaporisera.

Le même fait se reproduira en chaque point du faisceau, et on voit que dans son ensemble, le liquide descendant agira à l'égard du gaz ascendant comme une douche froide conduisant énergiquement l'oxygène de celui-ci et accélérant infiniment l'action d'épuisement due à la liquéfaction progressive.

Au total, le liquide formé, détenant l'intégralité de l'oxygène, s'écoule au bas du faisceau à une teneur pouvant atteindre 48 0/0, valeur théorique correspondant à l'air de 21 0/0, tandis que plus de moitié de l'air traité s'échappe par le tube T' à l'état d'azote pur, sans avoir eu besoin d'être liquéfié.

Quels sont les avantages de ce mode opératoire ? Ils sont tout simplement énormes. D'abord, nous obtenons directement et sans aucune complication de l'azote pur, que les procédés basés sur la liquéfaction totale de l'air ne peuvent fournir directement, puisque l'air liquide à 21 0/0 qu'ils fournissent, même au début de l'évaporation, dégage des gaz à 7 0/0 d'oxygène. Cette préparation si simple de l'azote pur est d'une portée industrielle extrême, car il est bien certain qu'un jour viendra où l'utilisation de ce sous-produit pour la fabrication de l'ammoniaque, de la cyanamide, des cyanures, sera l'un des côtés les plus intéressants de l'industrie qui nous occupe.

Mais, si le retour en arrière est précieux pour l'azote, il ne l'est pas moins au point de vue de l'oxygène. En effet, l'obtention directe d'un liquide détenant tout l'oxygène de l'air traité et titrant 48 0/0 au lieu de 21 0/0 supprime de l'évaporation ultérieure toute la partie comprise entre 21 et 48 0/0, pendant laquelle le tiers de l'oxygène de l'air traité s'échappe à une teneur comprise entre 7 et 21 0/0, donc sous une forme inutilisable. Supprimer cette perte, c'est donc relever de plus de 30 0/0 le rendement en oxygène !

Ces avantages du retour en arrière sont donc bien remarquables, et cependant son intérêt trouvera le moyen de s'accroître tout à l'heure considérablement encore.

Jusqu'à présent, la distillation fractionnée de l'air liquide n'a réussi à nous fournir que de l'air suroxygéné. Notre ambition va se hausser,

maintenant, les mélanges obtenus sont purs, grâce à l'entrée en scène des liquides sur ceux employés dans l'industrie de l'alcool.

L'idée d'appliquer la rectification à l'air liquide est évidente après les explications données. Ce mélange de deux liquides miscibles aussi différemment que l'alcool et l'eau, aussi s'est-elle présentée à l'esprit de tous ceux qui se sont occupés d'air liquide et de l'oxygène. Dr Linde a-t-il pu indiquer la possibilité d'appliquer ces principes, non seulement aux appareils à oxygène les colonnes de rectification employées dans l'industrie de l'alcool.

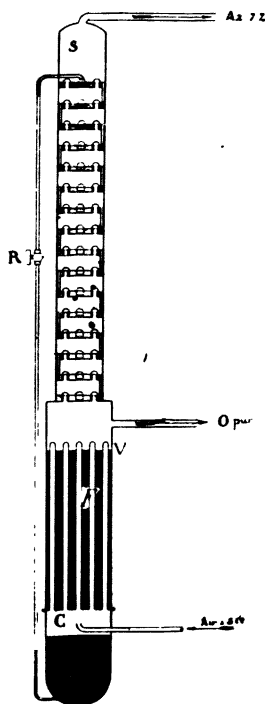


Fig. 7. — Appareil Linde pour l'obtention de l'oxygène et de l'azote.

Pour faciliter la compréhension de ces procédés :

Comme on le voit, on peut simplement imaginer par notre collaborateur M. A. Linde, un récipient évaporatoire, plein d'air liquide au début, qui se

faisceau tubulaire, alimenté comme toujours par l'air à traiter, refroidi et comprimé à 3 ou 4 atmosphères.

Les gaz vaporisés dans V montent dans une colonne de rectification ordinaire. Le liquide à 21 0/0 formé dans F par la liquéfaction totale de l'air à traiter est déversé au sommet de la colonne d'une façon continue et s'écoule de plateau en plateau en sens inverse et au contact des gaz ascendants. Ceux-ci, lavés finalement par du liquide à 21 0/0, sortent de la colonne à 7 0/0. Comme les poids du liquide entrant et du gaz sortant sont égaux à chaque instant, puisqu'ils résultent d'une vaporisation et d'une liquéfaction concomitantes, mais que la teneur du liquide est triple de celle du gaz, il entre bien plus d'oxygène qu'il n'en sort, et la quantité d'oxygène présente dans la colonne augmente rapidement. Cela provient de ce que les effets analysés tout à l'heure pour le retour en arrière se reproduisent ici : le liquide pauvre déversé au sommet de la colonne, très froid de par sa teneur élevée en azote, se comporte, vis-à-vis des gaz ascendants, comme une douche froide condensant énergiquement l'oxygène, qui se substitue dans le liquide à une quantité correspondante d'azote plus volatil. Le liquide descendant s'enrichit donc de plateau en plateau et sa teneur augmente progressivement, ainsi que celle du liquide de V. L'effet de cette rectification est si remarquable, en raison de la grande différence des volatilités, qu'après une courte mise en marche nous obtenons dans V de l'oxygène liquide *absolument pur*, et sur les plateaux, de bas en haut, toute la gamme des teneurs décroissantes depuis l'oxygène pur jusqu'au liquide à 21 0/0.

Si nous continuons ainsi, l'oxygène continuera à s'accumuler, puisqu'il continuera à entrer du liquide à 21 0/0 et à sortir du gaz à 7 0/0, et l'oxygène liquide pur envahira petit à petit, de bas en haut, les plateaux successifs. Bientôt, le liquide des derniers plateaux lui-même deviendra trop riche pour épuiser efficacement l'oxygène des gaz sortants, et la teneur de ceux-ci s'élèvera progressivement de 7 0/0 jusqu'à 21 0/0, résultat d'ailleurs évident *a priori*, car la quantité d'oxygène présente dans la colonne ne peut augmenter indéfiniment, et il est rigoureusement nécessaire qu'à partir d'un certain moment ce qui sort soit égal à ce qui entre et titre par suite 21 0/0. Il n'empêche que cette teneur de 21 0/0 des gaz en présence de liquide à 21 0/0 est anormale : elle est l'indice d'une surabondance d'oxygène que nous corrigerons en prélevant par T une partie de l'oxygène vaporisé et l'envoyant à travers des échangeurs aux appa-

reils d'utilisation. Ce sera là le produit de notre fabrication. Plus nous en soustrairons ainsi, plus la teneur en oxygène du gaz en haut de la colonne s'abaissera : elle finira par tomber à la teneur normale des gaz lavés par du liquide à 21 0/0. A ce moment, le régime de marche sera établi, et c'est l'oxygène pur que nous fabriquerons. Si nous continuions à augmenter le soutirage d'oxygène, il n'en monterait plus assez dans la colonne pour remplacer l'oxygène pur le liquide descendant, et la teneur passerait peu à peu à petit.

Quel rendement obtenons-nous ainsi ? Le calcul est facile. **Basons-nous, par exemple, sur le traitement de 100 d'air dans le faisceau.** En négligeant les écarts peu importants de chaleurs spécifiques et de densité de l'oxygène et de l'azote, ces 100 d'air, en se liquéfiant, vaporisent 100 d'oxygène. Une partie de celui-ci est recueillie en F, l'autre est envoyée dans la colonne. Celle-ci doit suffire à transformer en oxygène pur, au cours de leur descente, les 100 de liquide à 21 0/0 déversés en haut de la colonne ; il y faut pour cela 79 d'oxygène, à quoi il faut ajouter environ 6 dans les gaz épuisés à 7 0/0. Sur les 100 d'oxygène vaporisés, nous en envoyons donc 85 dans la colonne et les 15 restants peuvent être ainsi recueillis : 100 d'air traités nous fournissent 14 à 15 d'oxygène pur sur les 21 qu'ils renferment. Le procédé est remarquable de simplicité et d'efficacité.

Que reste-t-il à faire pour atteindre à la perfection ? Evidemment, à retenir les 7 0/0 d'oxygène qui, comme dans tout système basé sur la liquéfaction totale, accompagnent l'azote, de manière à obtenir cet azote à l'état de pureté et à réaliser l'intégralité du rendement en oxygène. Pour y arriver, il m'a suffi de combiner avec la rectification le procédé de retour en arrière précédemment décrit. L'azote comprimé et froid arrive dans le faisceau F par la partie médiane A et s'y liquéfie partiellement avec retour en arrière en fournissant, conformément aux explications précédentes, un liquide contenant jusqu'à 48 0/0 d'oxygène et un résidu gazeux qui est de l'azote pratiquement pur. Ce dernier pénètre de haut en C, se liquéfie dans la colonne concentrique au premier et achève de se liquéfier en D, où est l'azote liquide. Le liquide riche collecté en C est envoyé en B, la partie médiane de la colonne, il épuise donc les gaz ascendants jusqu'à concurrence de 21 0/0. Le liquide pauvre, collecté en D, est déversé tout à fait au sommet de la colonne et soumet les gaz descendants, au delà de M, à une rectification complète : l'oxygène qu'il épuise

complètement en oxygène. En résumé, tout l'oxygène, à un état de pureté pouvant atteindre 98 ou 99 0 0, sort par T; tout l'azote, à un état de pureté analogue, sort par T'. Ainsi est résolu, par des moyens dont on appréciera la simplicité, cet intéressant problème de physique industrielle consistant dans la séparation intégrale de l'air atmosphérique en oxygène pur et azote pur.

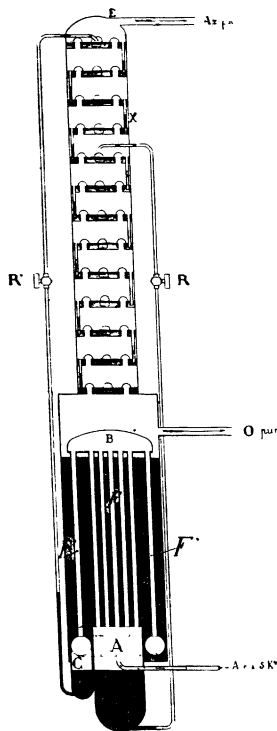


Fig. 8. — Appareil G. Claude pour la séparation intégrale de l'air en oxygène et azote.

Telle est, dans ses grandes lignes, l'essence de mes procédés, procédés caractérisés, en ce qui concerne la liquéfaction de l'air, par l'application de la détente avec travail extérieur, et en ce qui concerne l'extraction de l'oxygène, par l'application du principe de la liquéfaction partielle.

Nous avons actuellement en fonctionnement courant à Boulogne-sur-Seine deux appareils fonctionnant sur les bases qui viennent d'être exposées.

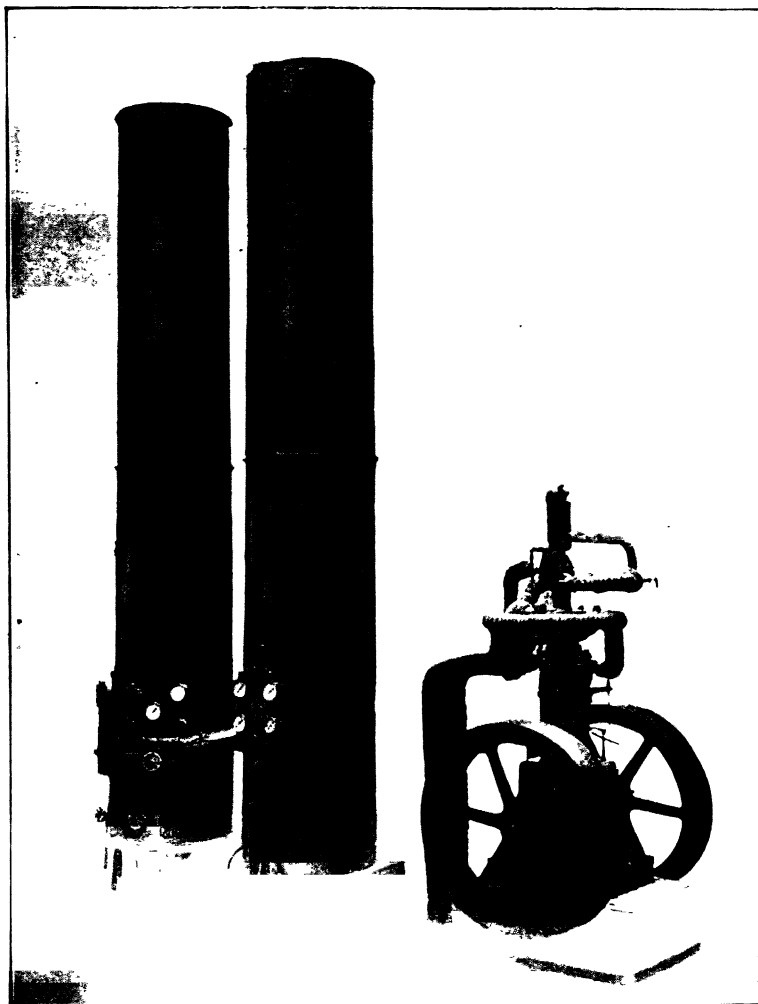


Fig. 9. — Appareil à
et prod

ne

L'un peut faire par jour 700 mètres cubes d'oxygène à 96-98 0/0, l'autre 1.000 mètres cubes. La figure représente la vue de ce dernier. On y voit, à droite, la machine productrice d'air liquide; au milieu, la colonne renfermant les échangeurs et le liquéfacteur, dont j'ai expliqué le rôle; enfin, à gauche, la colonne de distillation. On ne distingue naturellement pas le détail des appareils, protégés qu'ils sont contre la chaleur ambiante par un épais revêtement en matière calorifuge. Étant donné que la hauteur des colonnes est d'environ 4 mètres, on sera sans doute frappé par les dimensions extrêmement réduites de cet appareil, eu égard à l'énormité relative de sa puissance de production, qui dépasse de beaucoup la somme de celles de toutes les usines d'oxygène actuellement existantes en France.

Ce privilège de dimensions aussi réduites, les appareils à oxygène le doivent à la température extrêmement basse à laquelle ils fonctionnaient. Leur température absolue de fonctionnement étant 4 fois moindre que celle des colonnes à alcool, il en résulte que, toutes choses égales d'ailleurs, les gaz y circulent 4 fois plus denses.

On me permettra d'estimer, avant de terminer, que l'ère des grandes applications de l'oxygène est dès maintenant ouverte, et que cette ère, spécialement pour la métallurgie, les industries chimiques, celles de l'éclairage, ne sera rien moins qu'une ère de bouleversements profonds. Ce sont là des paroles qu'on estimera peut-être un peu enthousiastes; et pourtant l'enthousiasme ne me semble pas exagéré en présence des procédés dont l'ambition est d'obtenir ce gaz si prodigieusement actif au taux de 1 mètre cube et plus par cheval-heure, c'est-à-dire de multiplier par 20 ou 30 l'efficacité des actuels procédés basés sur l'électrolyse de l'eau.
