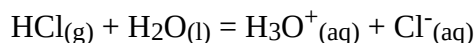


## CHLORURE D'HYDROGENE 2013

Le chlorure d'hydrogène est, dans les conditions normales, gazeux. Sa dissolution dans l'eau donne l'acide chlorhydrique. La concentration de l'acide est limitée par la solubilité du chlorure d'hydrogène dans l'eau soit, à 20°C, 720 g/L. En solution aqueuse, le chlorure d'hydrogène est totalement dissocié, l'acide chlorhydrique étant un acide fort, selon :

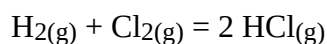


Du chlorure d'hydrogène est présent dans les éruptions volcaniques (de 0,5 à 11 millions de t de HCl/an). Par exemple, lors de son éruption de juin 1991, le Pinatubo, dans les Philippines, a émis de 0,5 à 5 millions de t de HCl dans l'atmosphère.

La production de HCl par l'organisme humain donne à l'estomac son pH acide.

**FABRICATION INDUSTRIELLE** : le chlorure d'hydrogène peut être produit par synthèse directe entre le dichlore et le dihydrogène, cela représente environ 15 % de la production mondiale, mais l'origine principale du chlorure d'hydrogène est par coproduction lors de diverses réactions chimiques et lors de la combustion de composés chlorés.

**Synthèse** : celle-ci à un coût de revient plus élevé que la coproduction mais elle donne du chlorure d'hydrogène plus pur, réservé à des utilisations dans l'élaboration de produits alimentaires et pharmaceutiques. La synthèse est réalisée par combustion du dichlore avec le dihydrogène, la température atteinte, 2500°C, nécessitant l'emploi de brûleurs en graphite.



La réaction a lieu en présence d'un excès de dihydrogène afin d'être sûr que tout le dichlore a réagi, car le mélange des deux gaz est explosif. L'électrolyse du chlorure de sodium en solution donne du dichlore mais aussi du dihydrogène de grande pureté qui peut être utilisé pour la synthèse du chlorure d'hydrogène de qualité alimentaire.

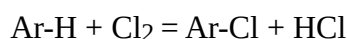
En 2012, aux Etats-Unis, la synthèse de HCl a représenté 6 % de la consommation de dichlore.

### **Coproduction lors de la formation de composés organiques chlorés :**

- Chloration des composés aliphatiques par substitution et formation de solvants chlorés ou d'intermédiaires chimiques (voir le chapitre [solvants chlorés](#)) :



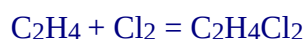
- Chloration des composés aromatiques ([benzène](#), [toluène](#)) par substitution :



En particulier lors de la production de monochlorobenzène pour la fabrication du [phénol](#) (voir ce chapitre) et de l'aniline.

- Fabrication du chlorure de vinyle monomère destiné à la fabrication, par polymérisation, du PVC (voir le chapitre [PVC](#)) : la chloration de l'éthylène donne du

1,2-dichloroéthane qui par craquage se décompose en chlorure d'hydrogène et chlorure de vinyle :



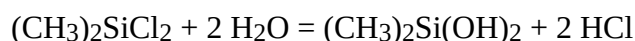
Toutefois, le chlorure d'hydrogène coproduit est recyclé pour produire à nouveau du 1,2-dichloroéthane, par oxychloration :



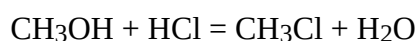
En conséquence, bien que du chlorure d'hydrogène soit coproduit, il est, en général, consommé par les unités productrices. Pour cette raison, les principaux producteurs de chlorure d'hydrogène sont les principaux producteurs de PVC.

- Fabrication du diisocyanate de toluène (TDI) destiné à la production de polyuréthane. La réaction du diaminotoluène (ou 2-méthylbenzène-1,4-diamine) avec le phosgène donne du diisocyanate de toluène et du chlorure d'hydrogène.

- Fabrication de [silicones](#) : la réaction du [chlorure de méthyle](#) ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) avec le silicium, en présence de catalyseurs (dérivés de [cuivre](#)), donne, principalement, du diméthylchlorosilane,  $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ . L'hydrolyse de ce dernier donne du diméthylsilanediol,  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OH})_2$  et du chlorure d'hydrogène.



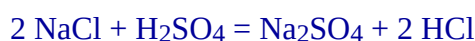
Le chlorure d'hydrogène formé peut être récupéré pour donner avec du méthanol, à nouveau du chlorure de méthyle (voir le chapitre [solvants chlorés](#)), matière première de base pour la fabrication des silicones.



### **Coproduction lors de la formation de composés minéraux :**

#### Sulfate de sodium :

Le [sulfate de sodium](#) peut être fabriqué par réaction, dans des fours Mannheim, à 500-600°C, entre l'acide sulfurique concentré et le chlorure de sodium selon la réaction :

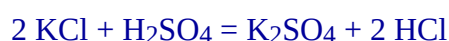


Le sulfate de sodium est extrait également de gisements naturels et co-produit lors de diverses fabrications chimiques.

Il est destiné à la fabrication de la pâte à papier, du verre, des lessives (voir le chapitre [sulfate de sodium](#)).

#### Sulfate de potassium :

Le sulfate de potassium peut être obtenu par action de l'[acide sulfurique](#) concentré sur du [chlorure de potassium](#) dans des fours Mannheim, à 800°C, selon la réaction :



Ce procédé est utilisé pour 60 % des capacités mondiales de production de sulfate de potassium. Par exemple, Tessenderlo Group, 3<sup>ème</sup> producteur mondial possède, à Ham, en Belgique, des capacités de production de 700 000 t/an.

Le sulfate de potassium est également produit à partir de sels extraits de gisements naturels qui contiennent de la sylvinite, KCl, et de la kiésérite,  $MgSO_4 \cdot H_2O$ , c'est le cas, en Allemagne, pour les gisements de potasse du groupe K+S. Cette origine représente de 25 à 30 % des capacités mondiales de production.

L'exploitation de lacs salés, riches en ions potassium et en ions sulfate, permet aussi la production de sulfate de potassium, avec 320 000 t/an de capacité de production pour Compass Minerals dans le Grand Lac Salé, à Ogden, dans l'Utah, aux Etats-Unis, SQM dans le désert de l'Atacama au Chili et Bluestar qui exploite, en Chine, dans la province du Xinjiang, le lac Lop Nor, avec 1,2 million de t/an de capacité de production.

Le sulfate de potassium, avec une consommation mondiale de 5 millions de t/an, à plus de 40 %, en Chine, est utilisé comme engrais potassique dans les sols salins, en remplacement du chlorure de potassium, et pour des cultures telles que le tabac, les fruits et légumes, sensibles aux ions chlorure. Le sulfate de potassium représente 10 % de la fertilisation potassique, le chlorure de potassium, 85 %.

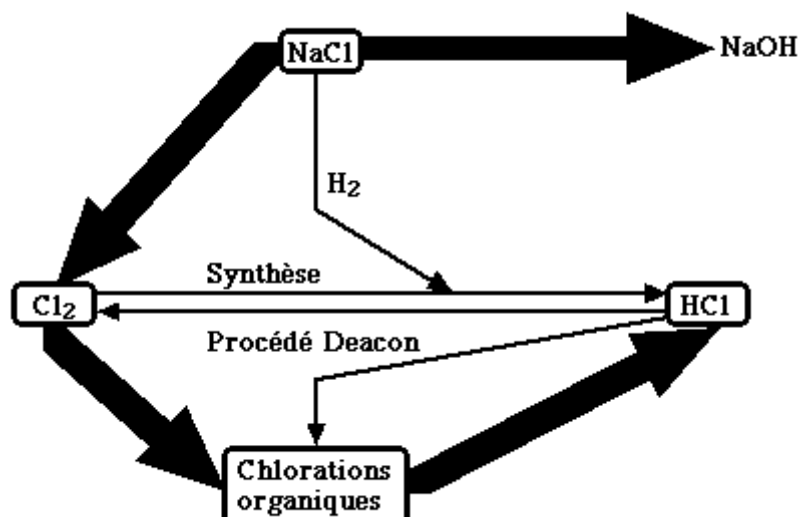
### **Incinération de résidus chlorés :**

La fabrication de dichloroéthane, chlorure de vinyle monomère, chlorométhanes et solvants chlorés, donne des résidus chlorés. L'incinération, à 1 200°C, de ces résidus, donne de l'acide chlorhydrique de qualité commerciale (à 33 %) qui est recyclé ou commercialisé. Par exemple, la capacité totale de traitement de l'atelier VRC (Valorisation de Résidus Chlorés) du site Arkema de Saint-Auban (04) est de 25 000 t/an.

L'incinération des PCB (polychlorobiphényles, ou pyralène) donne également du HCl. Par exemple, le groupe Séché Environnement, à Saint-Vulbas (01) produit ainsi 3 500 t/an de HCl.

HCl produit lors de l'incinération des ordures ménagères est éliminé à 95-99 % par lavage, à l'eau, des gaz de combustion. Il provient pour environ la moitié des émissions de la présence de PVC.

### **SCHEMA DE PRODUCTION : Cl<sub>2</sub> - HCl**



## **Conditionnement - Transport :**

- Sous forme liquide anhydre, sous pression.
- Sous forme acide, en solution aqueuse à 33 %.

## **PRODUCTIONS : comptée en HCl à 100 %.**

La production mondiale a été estimée, en 2005, à 36 millions de t/an dont les 3/4 sont destinés à des usages captifs.

En 2010, la production des Etats-Unis est de 3,7 millions de t, celle de l'Union européenne, en 2013, de 4,7 millions de t, dont 2,2 millions de t en Allemagne, 323 200 t en France, 308 500 t en Italie, 230 900 t en Hongrie, 218 900 t au Portugal. Les productions de Belgique, Pays Bas et Pologne sont confidentielles. La production du Japon est, en 2012, de 790 000 t.

## **Principaux producteurs:**

- Dow Chemicals : aux Etats-Unis, à Freeport, La Porte, Oyster Creek, au Texas, Plaquemine, en Louisiane, Midland, dans le Michigan, en Allemagne à Schkopau et Stade, au Brésil, à Aratu, au Portugal, à Estarreja.
- Formosa plastics : avec des capacités de production de 126 700 t/an à Taiwan et, aux Etats-Unis, une production captive utilisée dans la production de chlorure de vinyle à Baton Rouge, Louisiane et Point Confort, Texas.
- Axiall : à Plaquemine et Lake Charles, en Louisiane, aux Etats-Unis, le chlorure d'hydrogène produit est entièrement utilisé pour la production de chlorure de vinyle. Par ailleurs, Axiall produit du chlorure d'hydrogène aux Etats-Unis, à Natrium, en Virginie Occidentale, Longview, dans l'état de Washington, La Porte, au Texas, au Canada, à Beauharnois, dans la province de Québec, à Taiwan, à Kaohsiung avec 60 % de la société productrice.
- Tosoh Corporation : le chlorure d'hydrogène produit est entièrement utilisé, au Japon, pour la production de chlorure de vinyle, qui représente 40 % de la production japonaise.
- Akzo Nobel : produit, en particulier du chlorure d'hydrogène, par incinération de résidus chlorés dans son usine de Rotterdam, aux Pays Bas.
- Tessenderlo Group : le chlorure d'hydrogène est coproduit lors de la fabrication de sulfate de potassium à Ham, en Belgique. Le chlorure d'hydrogène ainsi produit est consommé en interne pour produire du chlorure de vinyle, de la gélatine et divers composés chlorés.

## **SITUATION FRANÇAISE : en 2013**

- Production : 323 200 t.
- Exportations : 33 180 t à 42 % vers la Suisse, 17 % l'Italie, 12 % l'Espagne, 11 % la Belgique.
- Importations : 277 943 t à 36 % d'Allemagne, 34 % de Belgique, 18 % des Pays Bas, 7 % d'Espagne.
- Producteurs :

- [Kem One](#), issu mi-2012, du pôle vinylique d'Arkema, coproduit et réutilise du chlorure d'hydrogène lors de la production de chlorure de vinyle monomère à Fos-sur-Mer (13) et Lavéra (13) ainsi que lors de la fabrication de chlorométhanes à Lavéra.
- [Arkema](#) à Jarrie (38) avec une production de chlorure de méthyle et à Saint-Auban (04), avec une production à partir de l'incinération de résidus de fabrication chlorés.
- [Solvay](#) à Tavaux (39) : production issue de la production de chlorure de vinyle et de chlorométhanes et destinée à la production de ces mêmes produits.
- [Novacid](#), filiale de [Novacap](#), à Pont de Claix (38) : produit du chlorure d'hydrogène par synthèse.
- [Produits Chimiques de Loos](#) (59), filiale de Tessengerlo Group.

## **UTILISATIONS** dans :

### - L'industrie chimique :

- Synthèse du [chlorure de vinyle monomère](#) (conduisant au PVC) , voir le chapitre consacré au PVC. Cette utilisation représentait, en 2012, 67 % de la consommation mondiale de HCl.
  - Production de chlorures d'alkyle (méthyle, éthyle) à partir d'alcools.
  - Production de chlorures métalliques (chlorures d'aluminium et de fer destinés à la floculation et la coagulation dans le traitement de l'eau), de [silicium](#) (trichlorosilane destiné à l'élaboration du silicium de qualité électronique).
  - Production de [chlorure de calcium](#) : destiné au déneigement et à la déshydratation. Par exemple, le groupe [Tessengerlo](#) construit à Ham, en Belgique, en association avec le groupe [Tetra Chemicals](#), une unité de fabrication de chlorure de calcium à partir du chlorure d'hydrogène co-produit lors de la fabrication du sulfate de potassium (voir le chapitre [chlorure de calcium](#)).
  - Préparation de colles, caoutchouc naturel (coagulation du latex et chloration du caoutchouc) et artificiel (chloroprène).
- La préparation de la gélatine : la gélatine est une protéine obtenue à partir de matières premières animales contenant du collagène. Dans le monde, en 2013, 40 % des matières premières utilisées sont des couennes de porcs, 30 % des os de porcs, bovins, volailles, poissons. Pour donner de la gélatine de type A, les couennes de porc sont plongées dans de l'acide chlorhydrique, à la température ambiante, pendant 24 h. Après de nombreux lavages à l'eau froide, destinés à éliminer l'acide, le collagène est hydrolysé en gélatine, soluble dans l'eau chaude. La gélatine est ainsi extraite en plusieurs fois en augmentant la température de l'eau. La solution est ensuite concentrée par évaporation sous vide, séchée et stérilisée à 140°C.
- La production mondiale a été de 350 000 t, en 2013.
- Le n°1 mondial est [Rousselot](#), filiale du groupe [Darling Ingredients](#), avec une capacité de production de 80 000 t/an soit 1/4 de la production mondiale dans 13 sites de production dans le

monde, dont 2 en France, à l'Isles-sur-la-Sorgue (84) et Angoulême (16).

Le n°2 mondial est la société allemande, Gelita, avec 80 000 t/an.

PB Gelatins, société du groupe Tessenlo, avec 8 usines dans le monde dont une, en Belgique, à Vilvorde, possède des capacités de production de 50 000 t/an et est ainsi le 3<sup>ème</sup> producteur mondial de gélatine.

En 2013, l'alimentation et les boissons comptent pour 28 % des utilisations, les produits nutritionnels pour 25 %, les produits pharmaceutiques pour 21 %, la photographie pour 13,5 %, les cosmétiques pour 5,5 %.

- L'industrie pétrolière et en particulier la récupération du pétrole et de gaz de schiste. L'acide chlorhydrique à une concentration d'environ 15 % est utilisé, dans la fracturation hydraulique, pour dissoudre les carbonates et augmenter la porosité de la roche. Cette utilisation est en plein développement aux Etats-Unis et au Canada.

- Le décapage des métaux (les chlorures formés sont en général solubles) et en particulier de l'acier.

- La régénération des résines échangeuses de cations, en particulier dans l'industrie alimentaire. Aux Etats-Unis et au Canada, cette utilisation représente 3/4 de l'utilisation de l'acide chlorhydrique dans l'agroalimentaire et les boissons. Les résines échangeuses d'ions sont employées dans la purification du sirop de maïs à haute teneur en fructose (HFCS) utilisé, à grande échelle dans ces pays, comme agent sucrant des sodas. L'amidon de maïs est transformé, en glucose et fructose, à l'aide de diverses enzymes. L'alpha-amylase le transforme en oligosaccharides, constitués de chaînes de sucres plus courtes, eux-mêmes décomposés par la glucoamylase en glucose, sucre le plus simple. Une dernière enzyme, la glucose-6-phosphate isomérase, convertit le glucose en un mélange d'environ 42 % de fructose et 50 à 52 % de glucose. Ce mélange, par chromatographie liquide, est concentré jusqu'à 90 % de fructose pour obtenir le HFCS 90. Les impuretés contenues sont éliminées par adsorption sur charbon actif, filtration et passage sur résines échangeuses d'ions.

- L'alimentation animale : des phosphates dicalciques sont préparés par neutralisation, à l'aide de chaux, de la solution d'attaque des os par l'acide chlorhydrique lors de la fabrication de la gélatine, par exemple à Vilvoorde, en Belgique par Tessenlo. Ils sont également obtenus par attaque par HCl de phosphates naturels.