

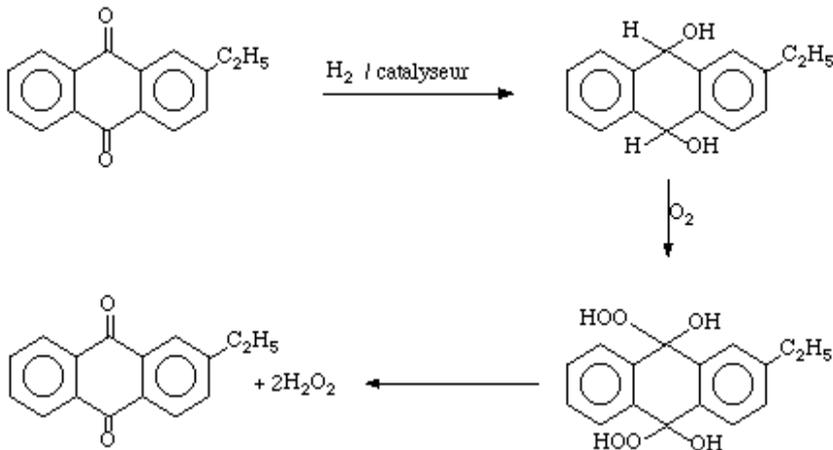
## PEROXYDE D'HYDROGENE 1996

**MATIÈRES PREMIÈRES** : le [dioxygène](#) de l'air et le [dihydrogène](#).

Le dihydrogène utilisé pour fabriquer le peroxyde d'hydrogène (ou eau oxygénée) doit être d'une grande pureté. En général celui employé est sous-produit de la production de [Cl<sub>2</sub>](#).

### FABRICATION INDUSTRIELLE :

Selon le procédé d'auto-oxydation basé sur la réduction d'une alkylanthraquinone en anthraquinol suivie de son oxydation. Lors de cette réaction, l'anthraquinone est régénérée et le peroxyde d'hydrogène se forme.



La solution d'alkylanthraquinone (en général l'éthyl-2 anthraquinone) dans un solvant organique non miscible à l'eau est hydrogénée en présence de catalyseur (Pd sur [Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>](#)) en hydroquinone qui est oxydée par le dioxygène de l'air en un mélange d'hydroxyhydroperoxydes qui sont décomposés en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et quinone de départ qui est recyclée. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est séparé de la phase organique par extraction à l'eau (à ce niveau la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut atteindre 47 % en masse), puis concentré par distillation afin d'obtenir les diverses solutions commerciales, en général à 70 % en masse soit 900 g de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/L de solution.

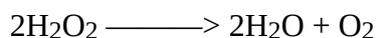
Les pressions sont proches de la pression atmosphérique et les températures d'hydrogénation et d'oxydation comprises entre 60 et 80°C. Le rendement par rapport au dihydrogène est supérieur à 95 %. Des réactions secondaires entraînent une faible consommation d'anthraquinone qui peut être notablement réduite par l'utilisation d'un traitement catalytique annexe de reconversion. Les réactions de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étant exothermiques, les réacteurs, en [aluminium](#) ou [acier inoxydable](#), sont refroidis par de l'eau.

Les unités de production les plus importantes du monde sont situées en France, à Jarrie (38); en Belgique à Anvers exploitée par Degussa et à Deer Park, Texas (Etats-Unis) exploitée par [Solvay](#). L'usine de Jarrie (105 000 t/an de capacité en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 100 %), exploitée par Oxysynthèse, utilise du dihydrogène, coproduit de la fabrication de [chlorate de sodium](#), provenant de l'usine voisine d'[Elf Atochem](#).

**Conditionnement** : dans des citernes ou des fûts en aluminium, acier inoxydable austénitique (par exemple 304 L) ou [polyéthylène haute densité](#). Les concentrations les plus couramment

commercialisées par les producteurs sont de 35 et 70 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (des concentrations de 85 % peuvent être livrées).

Définition de la concentration des solutions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, exprimée en volume : c'est le nombre de litres de dioxygène gazeux mesuré à 0°C et 1 atm donné par un litre de solution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 20°C :



Teneur en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en g pour 100 g de solution	3	30	70
Concentration en volume	10	110	298
Masse volumique à 25°C en g.cm <sup>-3</sup>	1,007	1,108	1,284

### PROPRIÉTÉS :

La propriété la plus utilisée des solutions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est le pouvoir oxydant qui permet d'oxyder de nombreux composés organiques (colorants...) et minéraux. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également réducteur vis à vis d'agents oxydants forts. Il peut former, par transfert du groupement peroxyde, d'autres peroxydes organiques ou inorganiques. Il peut également former des composés d'addition (perborates) et donner du dioxygène et de l'eau par décomposition.

Ces propriétés en font un agent de blanchiment "écologique", les produits formés, dioxygène et eau, étant non polluants.

Stabilité : les solutions commerciales de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont stables tant qu'elles restent pures, mais de nombreux facteurs agissent sur leur stabilité.

- L'élévation de température, la lumière, des pH > 5 favorisent également la décomposition.

**PRODUCTIONS** : en 1994, en milliers de t de capacités annuelles de production de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 100 %. Monde : 1 825, Union européenne : 558.

États-Unis : 348	France : 120
Japon : 202	Suède : 95
Belgique : 150	Allemagne : 76
Canada : 143	Italie : 75

Productions (1995) : Etats-Unis : 355 000 t, Canada : 145 000 t.

**Producteurs** : en 1994, en 10<sup>3</sup> t de capacités annuelles de production (estimations).

Solvay (Belgique) : 450	Du Pont de Nemours : 190 (E-U);
Degussa (Allemagne) : 244	Oxysynthèse (France) : 153
Food Machinery and : 211	Eka Nobel (Suède) : 145

## Chemical (E-U)

Autres producteurs : Mitsubishi Gas Chemical (Japon); Kemira Oy (Finlande).

**SITUATION FRANÇAISE** : en 1996.

Capacités de production : 105 000 t/an, par Oxysynthèse à Jarrie (38).

**Oxysynthèse** : filiale 50/50 d'[Elf Atochem](#) et de l'[Air Liquide](#). Exploite l'unité de production de Jarrie (38). Produit également H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au Canada (Bécancour) : 73 000 t/an de capacité, au Japon (Tomakomai, île d'Hokkaido) : 23 000 t/an de capacité par la société Shin Sanso Kagaku dans laquelle Oxysynthèse détient une participation de 50 %, en Allemagne (Leuna, près de Leipzig) : 35 000 t/an depuis le début de 1997. Construction d'une usine à Shanghai (Chine) de 35 000 t/an, démarrage prévu en 1999.

[Solvay](#) : n°1 mondial. Produit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans 14 pays :

Belgique (Jemeppe sur Sambre), Royaume-Uni (Warrington), Espagne (Torrelavega), Portugal (Pova de Santa Iria), Allemagne (Bernburg), Italie (Rosignano), Finlande (Kuusankoski), Slovénie (Ljubljana), Australie (Banksmeadow), Japon (Koriyama), Inde (Kalyan), Brésil (Curitiba et Santo André), États-Unis (Deer Park et Longview) et Thaïlande (Map Ta Phut).

### UTILISATIONS :

**Consommation** : Amérique du Nord : 408 240 t, en 1993.

**Secteurs d'utilisation** : en 1990 dans le monde et ( ) en 1993 en Amérique du Nord.

Chimie détergents)	(dont : 50 % (12 %)	Blanchiment textiles	des : 10 % ( 7 %)
-----------------------	---------------------	-------------------------	-------------------

Blanchiment papier	du : 35 % (59 %)	Environnement	: (15 %)
-----------------------	------------------	---------------	----------

Le blanchiment de la pâte à papier constitue le principal débouché sur le marché nord-américain (67 % de la production en 1995) et en Europe de l'Ouest (48 % de la production en 1995).

### Utilisations diverses :

- Blanchiment des pâtes à papier : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est utilisé pour les pâtes mécaniques, il se substitue partiellement à [Cl<sub>2</sub>](#), [ClO<sub>2</sub>](#) et [HClO](#) pour les pâtes chimiques. Il s'emploie dans tous les procédés de désencrage des vieux papiers. Les consommations moyennes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont, pour une tonne de pâte, de 0,9 kg en association avec Cl<sub>2</sub>; de 4,1 kg en association avec ClO<sub>2</sub> et de 20 kg pour les pâtes sans chlore ("totally chlorine-free"). Voir le chapitre consacré au [chlorate de sodium](#).

- Blanchiment des textiles : fibres cellulosiques naturelles, laine, soie, fibres artificielles...

- Fabrication de produits de blanchiment pour poudres de lavage : [perborates de sodium](#) mono et tétrahydratés et percarbonate de sodium. Ils entrent à des teneurs de 15 à 20 % en masse dans les lessives (voir les chapitres consacrés à [NaOH](#), [lessives](#) et aux [borates](#));

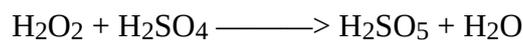
- [Traitement des eaux usées](#) : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> permet, en particulier, d'éviter la formation de [H<sub>2</sub>S](#) dans les eaux usées (si le milieu est anaérobie), de détruire les ions cyanures, nitrites, les [phénols](#)... La

destruction des ions cyanures par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans les eaux de traitement rejetées par l'industrie minière des Etats-Unis représente, en 1993, 3 % de la consommation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans ce pays.

- [Traitement des eaux potables](#) : par exemple, le sud de la ville de Sao Paulo (Brésil) est alimenté (débit de 16 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>) par un lac artificiel où des algues prolifèrent. Une pulvérisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> traitant 1 km<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> élimine ces algues.

- [Désulfuration](#) et dénitrification des fumées, par lavage des gaz.

- Métallurgie : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, décomposé rapidement en présence d'ions métalliques, est utilisé après avoir été transformé en acide de Caro (acide peroxomonosulfurique). L'opération est, en général, effectuée sur les lieux d'utilisation :



L'acide de Caro est utilisé pour oxyder U<sup>+IV</sup> insoluble en U<sup>+VI</sup> soluble, lors des opérations d'extraction de l'[uranium](#) de son minerai, pour séparer [Co<sup>2+</sup>](#) de solutions de [Ni](#) par formation d'hydroxyde de Co<sup>3+</sup> insoluble, pour séparer [Mn<sup>2+</sup>](#) de solutions de Co et [Zn](#) par formation de MnO<sub>2</sub> insoluble...

- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également utilisé pour décaper les tôles et fils d'[acier inoxydable](#) en remplacement de l'[acide nitrique](#) (procédé UG3P - UGINE Peroxyd Pickling Process, mis au point par UGINE à Gueugnon). Consommation de 1 à 2 kg de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/t d'acier.

- Chimie : synthèse de l'acide peracétique, de l'huile de soja époxydée utilisée comme stabilisant du [PVC](#), d'hydrazine, d'hydroquinone et de pyrocatechol par hydroxylation de noyaux aromatiques, de peroxydes organiques et inorganiques.

- Antiseptique pharmaceutique : c'est une de ses plus anciennes applications, il est hémostatique et bactériolytique.

- Stérilisation des matériels et emballages agroalimentaires : lait, jus d'orange... en [emballages](#) carton.

- Décontamination in situ des sols par injection d'eau oxygénée, par exemple, en Alsace, sur le site de l'ancienne raffinerie d'Herlisheim.

- Le peroxyde d'hydrogène de haute pureté (moins de 1 ppb de cations contaminants) est employé pour nettoyer et graver les plaques de [silicium en microélectronique](#). [Solvay](#) exploite 2 unités en Europe (près de Munich en Allemagne et à Warrington en Grande Bretagne) et 1 unité aux Etats-Unis à Deer Park (Texas). Une unité de 5 000 t/an avec moins de 100 ppt de cations contaminants est en cours de construction à Bernburg en Allemagne.