

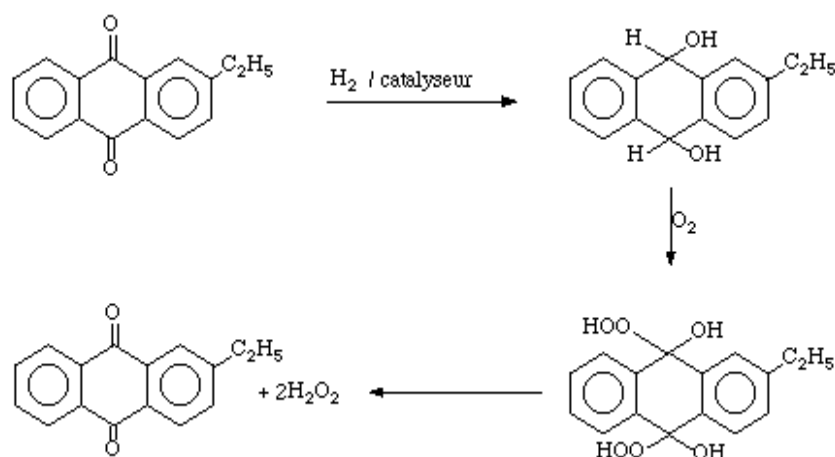
PEROXYDE D'HYDROGENE 2009

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 [Cl₂](#).

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.



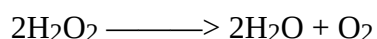
La solution d'alkylanthraquinone (en général l'éthyl-2 anthraquinone) dans un solvant organique non miscible à l'eau est hydrogénée en présence de catalyseur (Pd sur [Al₂O₃](#)) en hydroquinone qui est oxydée par le dioxygène de l'air en un mélange d'hydroxyhydroperoxydes qui sont décomposés en H₂O₂ et quinone de départ qui est recyclée. H₂O₂ est séparé de la phase organique par extraction à l'eau (à ce niveau la concentration en H₂O₂ 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 H₂O₂/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 H₂O₂ 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 Belgique, à Anvers (230 000 t/an en une seule ligne) et au Brésil à Curitiba (160 000 t/an), toutes deux exploitées par Solvay ainsi qu'en France à Jarrie. L'usine de Jarrie exploitée par Arkema, utilise du dihydrogène, coproduit de la fabrication de [chlorate de sodium](#).

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 H₂O₂ (des concentrations de 85 % peuvent être livrées).

Définition de la concentration des solutions de H₂O₂, 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 H₂O₂ à 20°C :



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

PROPRIÉTÉS :

La propriété la plus utilisée des solutions de H₂O₂ est le pouvoir oxydant qui permet d'oxyder de nombreux composés organiques (colorants...) et minéraux. H₂O₂ 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 H₂O₂ sont stables tant qu'elles restent pures, mais de nombreux facteurs agissent sur leur stabilité.

- Catalyseurs de décomposition : la plupart des métaux (sauf l'aluminium et l'acier inoxydable) et en particulier : Fe, Cu, Ni, Zn, Mn, Cr, V, W, Mo, Ag, Pt, les oxydes et hydroxydes des métaux lourds, à de très faibles teneurs (de l'ordre de quelques ppm) suffisent souvent à provoquer une décomposition rapide. Pour cette raison, H₂O₂ doit être dilué à l'aide d'eau déminéralisée et non distillée (la distillation étant souvent effectuée dans des appareils en cuivre). Afin de minimiser la décomposition de H₂O₂ entraînée par une possible pollution, des stabilisants (complexants de métaux) sont ajoutés aux solutions commerciales.

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

PRODUCTIONS : en 2002, en milliers de tonnes de capacités annuelles de production de H₂O₂.
Monde : 2 401.

Amérique du Nord	669
Amérique du Sud	94
Europe	1160
Asie-Pacifique	478

En 2009, la production de H₂O₂, aux États-Unis, est de 342 000 tonnes, les exportations de 73 000 t, les importations de 79 000 t. Le marché mondial du peroxyde d'hydrogène devrait atteindre 4,3 millions de tonnes en 2012.

Producteurs : en 2009, en milliers de tonnes de capacités annuelles de production (estimations).

<u>Solvay</u> (Belgique)	800	<u>FMC</u> (États-Unis)	370
<u>Evonik Industries</u> (Allemagne)	600	<u>Eka Chemicals</u> (Suède)	300

Arkema (France)	440	Kemira Oy (Finlande)	240
---------------------------------	-----	--------------------------------------	-----

Autres producteurs : Belinka Perkemija (Slovénie), Ercros (Espagne), Mitsubichi Gas Chemical (Japon).

Evonik Industries est le nouveau nom du groupe Degussa. Arkema (anciennement Elf Atochem) a récupéré le contrôle total de la production du groupe Oxysynthèse (partagé initialement avec Air Liquide).

[Solvay](#), n°1 mondial. Produit H₂O₂ dans 15 pays : Belgique (Jemeppe sur Sambre et Anvers), Royaume-Uni (Warrington), Portugal (Pova de Santa Iria), Allemagne (Bernburg), Italie (Rosignano), Finlande (Voikkaa), Brésil (Curitiba et Santo André), États-Unis (Deer Park et Longview), Chine (Suzhou), Espagne (Torrelavega), Slovénie (Ljubljana), Australie (Banksmeadow), Japon (Koriyama), Inde (Kalyan) et Thaïlande (Map Ta Phut).

Arkema : exploite l'unité de production de Jarrie (38), d'une capacité de 115 000 t/an. Produit également H₂O₂ au Canada (Bécancour) : 73 000 t/an de capacité, à Shanghai (Chine) en collaboration avec Shangai Coking and Chemical Corporation (SCCC), ainsi qu'en Allemagne (Leuna, près de Leipzig) : 80 000 t/an.

SITUATION FRANÇAISE : en 2009.

Capacités de production : 115 000 t/an, par Arkema à Jarrie (38).

- Importations : 37 759 tonnes , en provenance de Belgique (60,6 %), d'Espagne (13,4%), d'Allemagne (12,1 %), des Pays-Bas (10,7%).

- Exportations : données confidentielles.

UTILISATIONS :

Consommation : aux États-Unis, 401 498 t, en 2008.

Secteurs d'utilisation : en 2002 dans le monde et () aux États-Unis.

Chimie (dont détergents)	10 % (23 %)	Blanchiment des textiles	10 % (9 %)
Blanchiment du papier	70 % (56 %)	Environnement	4 % (4 %)

Utilisations diverses :

- Blanchiment des pâtes à papier : H₂O₂ est utilisé pour les pâtes mécaniques, il se substitue partiellement à [Cl₂](#), [ClO₂](#) et [HClO](#) pour les pâtes chimiques. Il s'emploie dans tous les procédés de désencrage des vieux papiers. Les consommations moyennes de H₂O₂ sont, pour une tonne de pâte, de 0,9 kg en association avec Cl₂; de 4,1 kg en association avec ClO₂ 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...

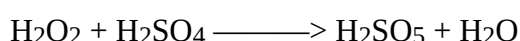
- Fabrication de produits de blanchiment pour poudres de lavage : [perborates de sodium](#) mono et tétrahydratés et percarbonate de sodium. Ils entrent à des teneurs de 15 à 20 % en masse dans les lessives (voir les chapitres consacrés à [NaOH](#), [lessives](#) et aux [borates](#)).

- [Traitement des eaux usées](#) : H₂O₂ permet, en particulier, d'éviter la formation de [H₂S](#) dans les eaux usées (si le milieu est anaérobie), de détruire les ions cyanures, nitrites, les [phénols](#)... La destruction des ions cyanures par H₂O₂ dans les eaux de traitement rejetées par l'industrie minière des Etats-Unis représente, en 1993, 3 % de la consommation de H₂O₂ dans ce pays.

- [Traitement des eaux potables](#) : par exemple, le sud de la ville de Sao Paulo (Brésil) est alimenté (débit de 16 m³.s⁻¹) par un lac artificiel où des algues prolifèrent. Une pulvérisation de H₂O₂ traitant 1 km².h⁻¹ élimine ces algues.

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

- Métallurgie : H₂O₂, 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^{+IV} insoluble en U^{+VI} soluble, lors des opérations d'extraction de l'[uranium](#) de son minerai, pour séparer [Co²⁺](#) de solutions de [Ni](#) par formation d'hydroxyde de Co³⁺ insoluble, pour séparer [Mn²⁺](#) de solutions de Co et [Zn](#) par formation de MnO₂ insoluble...

- H₂O₂ 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 H₂O₂/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 est employé pour nettoyer et graver les plaques de [silicium en microélectronique](#). [Solvay](#) exploite deux unités en Asie (à Suzhou en Chine et Map Tha Put en Thaïlande), une unité aux Etats-Unis à Deer Park (Texas) ainsi qu'une unité à Bernburg en Allemagne. Les produits peroxydés de haute pureté produits dans ces sites, ont des teneurs en impuretés variant de moins de 100 ppb à moins de 0,1 ppb en cations contaminants.