

PEROXYDE D'HYDROGENE 2015

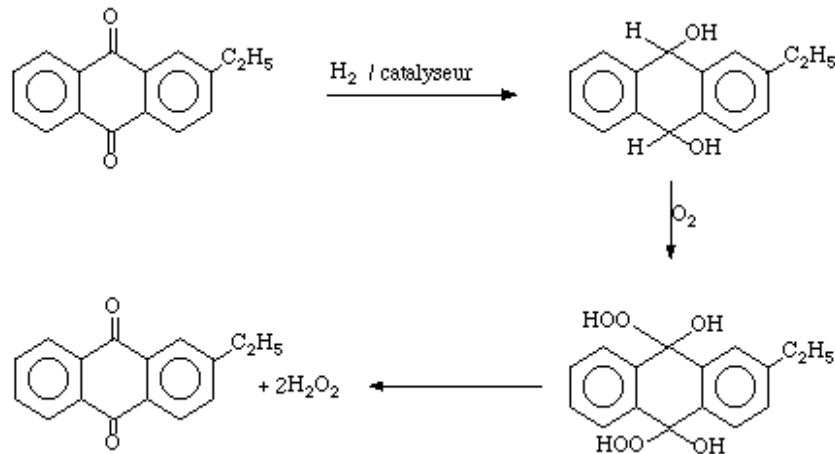
La solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène est l'eau oxygénée

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

Le dihydrogène utilisé pour fabriquer le peroxyde d'hydrogène et sa solution aqueuse l'eau oxygénée doit être d'une grande pureté. Souvent celui employé est sous-produit de la production de [dichlore](#).

FABRICATION INDUSTRIELLE :

Elle est réalisée 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 dans l'eau est hydrogénée en présence de catalyseur ([palladium](#) sur [alumine](#)) en hydroquinone qui est oxydée par le dioxygène de l'air en un mélange d'hydroxyhydroperoxydes qui sont décomposés en H_2O_2 et quinone de départ qui est recyclée. H_2O_2 est séparé de la phase organique par extraction à l'eau (à ce niveau la concentration en H_2O_2 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_2O_2 /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_2O_2 étant exothermiques, les réacteurs, en [aluminium](#) ou [acier inoxydable](#), sont refroidis par de l'eau.

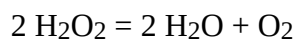
Les unités de production les plus importantes du monde sont situées en Thaïlande, à Map Ta Phut (330 000 t/an) et en Arabie Saoudite, à Jubail (300 000 t/an), toutes deux exploitées en joint venture par Solvay.

L'usine de Jarrie (38) exploitée par Arkema en France, utilise du dihydrogène coproduit de la fabrication de chlorate de sodium.

Conditionnement :

Il est réalisé 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 percarbonates) 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 2013, les capacités de production mondiales sont estimées à 4,2 millions de t/an à 35 % en Chine.

En 2014, la production de l'Union européenne a été de 1 201 619 t.

Belgique	325 296 t	Espagne	56 242 t
Allemagne	218 679 t	Italie	29 990 t
Finlande	138 844 t	Portugal	13 129 t

Sources : Eurostat

Pour les autres pays de l'Union européenne, dont la France, les productions sont confidentielles.

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.

Les capacités de production en Amérique du Nord sont de 726 000 t/an.

Principaux producteurs : en 2014, en milliers de tonnes de capacités annuelles de production.

<u>Solvay</u> (Belgique)	1 365	<u>Arkema</u> (France)	440
<u>Evonik Industries</u> (Allemagne)	950	<u>Peroxychem</u> (États-Unis)	200
<u>Mitsubishi Gas Chemical</u> (Japon)	489	<u>AkzoNobel</u> (Suède)	180

Sources : Merchant Research & Consulting et rapports de sociétés

Solvay, n°1 mondial, produit H₂O₂ dans 19 usines en Belgique (Jemeppe sur Sambre et Anvers avec 230 000 t/an), au Royaume-Uni (Warrington), au Portugal (Povoa de Santa Iria), en Allemagne (Bernburg), en Italie (Rosignano), en Finlande (Voikaa), au Brésil (Curitiba et Santo André avec 180 000 t/an), aux États-Unis (Deer Park et Longview avec 187 000 t/an), en Chine (province de Shandong avec 50 000 t/an), en Espagne (Torrelavega), en Slovénie (Ljubljana), en Australie (Banksmeadow), au Japon (Koriyama), en Inde (Kalyan) et en Thaïlande (Map Ta Phut avec 330 000 t/an).

Une usine de 300 000 t/an, en association avec Sadara (joint venture entre Saudi Aramco et Dow) fonctionne depuis 2015 à Jubail en Arabie Saoudite. Une usine est en construction à Linne Herten, aux Pays Bas.

Evonik, n°2 mondial, avec une capacité de production de 950 000 t/an exploite 13 usines à travers le monde, aux Etats-Unis à Mobile dans l'Alabama, au Canada, à Gibbons dans l'Alberta et Maitland dans l'Ontario, en Afrique du Sud à Umbogintwini, au Brésil à Barra do Riacho, en Chine dans la province de Jilin avec 230 000 t/an, en Corée du Sud à Ulsan, en Indonésie à Cikarang, en Nouvelle Zélande à Morrinsville, en Allemagne à Rheinfelden, en Belgique à Anvers, en Autriche à Weissenstein, aux Pays Bas à Delfzijl.

Mitsubishi Gas Chemical produit du peroxyde d'hydrogène de pureté standard au Japon, à Yokkaichi, avec 18 000 t/an, Kashima, avec 104 000 t/an et Tomakomai, avec 33 000 t/an, en Indonésie, avec 12 000 t/an et en Chine avec 30 000 t/an. Par ailleurs, produit du peroxyde d'hydrogène ultra pur, au Japon à Yamakita, avec 30 000 t/an, Saga, avec 19 000 t/an et Yokkaichi, avec 12 000 t/an, en Corée du Sud, avec 120 000 t/an, à Singapour, avec 10 000 t/an, à Taïwan, avec 31 000 t/an et aux Etats-Unis, avec 70 000 t/an.

Arkema exploite 5 usines dont, en France, l'unité de production de Jarrie (38), d'une capacité de 115 000 t/an. Produit également H₂O₂ au Canada à Bécancour, au Québec, avec 80 000 t/an de capacité, aux Etats-Unis, à Memphis dans le Tennessee, avec 70 000 t/an, en Chine, à Shanghai avec 66,6 % d'une joint venture avec Shanghai Coking and Chemical Corporation (SCCC) et 80 000 t/an, ainsi qu'en Allemagne à Leuna, près de Leipzig avec 80 000 t/an.

[Peroxychem](#) (ex-FMC) possède des unités de production aux Etats-Unis, à Bayport au Texas et Saratoga Spring dans l'état de New York, au Canada, en Colombie Britannique, à Prince George, en Espagne à La Zaida et dans une joint-venture, en Thaïlande à Saraburi avec [Aditya Birla](#).

[AkzoNobel](#) produit du peroxyde d'hydrogène en Norvège, à Rjukan, en Suède, à Bohus et Alby, au Venezuela et aux Etats-Unis, à Columbus dans le Mississippi, avec une capacité de production de 64 000 t/an.

SITUATION FRANÇAISE : en 2015.

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

- Importations : 28 115 t, en provenance de Belgique à 44 %, d'Espagne à 21 %, d'Allemagne à 20 %, des Pays Bas à 6 %.
- Exportations : confidentielles.

UTILISATIONS :

Consommation : dans le monde, en 2014, 3,7 millions de t.

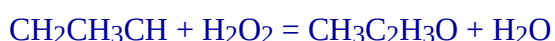
Secteurs d'utilisation : en 2008 aux États-Unis.

Pâte à papier et papiers	56 %	Electronique	5 %
Traitement de l'eau potable et des eaux usées	12 %	Chimie minérale	4 %
Textiles	9 %	Mines et autres	5 %
Chimie organique	9 %		

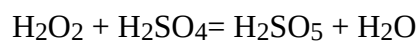
Sources : Chemsystems

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 le chapitre consacré aux [borates](#)).
- La production d'oxyde de propylène, destiné principalement à la production de polyuréthane, par réaction entre le [propylène](#) et le peroxyde d'hydrogène, selon le procédé HPPO, se développe et diverses usines de production de peroxyde d'hydrogène destiné à cet usage ont été construites, par exemple, en 2008, par Solvay, BASF et Dow, à Anvers, en Belgique. Ce procédé permet de produire de l'oxyde de propylène à partir de propylène et de peroxyde d'hydrogène sans coproduction de styrène ou d'alcool tertiobutylique, selon la réaction :



- [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](#)...
- [Traitement des eaux potables](#) : par exemple, le sud de la ville de Sao Paulo (Brésil) est alimenté avec un 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 Ta Phut 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.