

PEROXYDE D'HYDROGENE 2019

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 coproduit lors de l'électrolyse du chlorure de sodium afin d'obtenir le [dichlore](#), l'[hypochlorite de sodium](#) ou le chlorate de sodium. Par exemple, l'usine de Jarrie (38) exploitée par [Arkema](#) en France, utilise du dihydrogène coproduit lors de la fabrication de [chlorate de sodium](#).

Fabrication industrielle

Elle est réalisée, quasi exclusivement, 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 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.

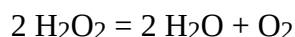
Capacités des unités de production : on distingue 3 types d'usines.

- Des méga-usines, avec des capacités de production comprises entre 200 000 et 350 000 t/an destinées à produire de l'oxyde de propylène, pour, principalement, la fabrication de polyuréthane ou de propylène glycol, par réaction entre le [propylène](#) et le peroxyde d'hydrogène, selon le procédé HPPO, par exemple pour celles exploitées, en joint venture, par Solvay, en Belgique, à Anvers (230 000 t/an), en Thaïlande, à Map Ta Phut (330 000 t/an) et en Arabie Saoudite, à Jubail (300 000 t/an). La première méga-usine a été construite, en 2008, par Evonik, à Ulsan, en Corée du Sud pour alimenter l'usine de [SKC](#).
- Des usines standards avec des capacités de production de 70 000 à 100 000 t/an.
- Des productions sur site, en général de production de pâte à papier, possédant des capacités de production plus faibles, de 8 000 à 18 000 t/an, par exemple pour Solvay avec 12 000 t/an destinées à la société [Suzano Papel e Celulose](#) à Imperatriz, dans l'État de Maranhão au Brésil.

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 selon l'équation chimique :



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, par exemple du pyrophosphate de sodium) sont ajoutés aux solutions commerciales.
- L'élévation de température, la lumière, des pH > 5 favorisent également la décomposition.

Productions

Elles sont, en général, exprimées en H₂O₂ à 100 %, sauf pour les données sur le commerce international collectées par l'ITC.

En 2015, les capacités de production mondiales sont estimées à 5,5 millions de t/an.

En 2019, la production de l'Union européenne a été de 1 719 501 t.

en tonnes

Portugal 373 185 Finlande 147 567

Belgique 321 289 Pays Bas 112 785
Allemagne 210 620 Espagne 65 851

Source : Eurostat

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

En 2014, la production de H₂O₂, aux États-Unis, est de 400 000 tonnes, en Chine, de 1,5 million de t.

En 2017, la production du Canada est de 239 452 t, celle du Japon, en 2018, de 179 540 t, celle de l'Inde, en 2019, de 156 540 t.

Commerce international : en 2019. Les valeurs sont données en masse de produit donc en masse de peroxyde d'hydrogène dilué par de l'eau, à diverses teneurs commerciales. On peut, avec approximation, diviser par deux les valeurs ci-dessous pour obtenir des valeurs à 100 % de H₂O₂. Principaux pays exportateurs sur un total mondial de 1 559 786 t.

en tonnes

Pays Bas	260 408	Brésil	103 329
Belgique	215 254	Canada	99 974
Corée du Sud	154 800	Suède	95 748
Allemagne	124 646	États-Unis	90 804
Thaïlande	122 881	Autriche	69 123

Source : ITC

Les exportations des Pays Bas sont destinées à 52 % à l'Allemagne, 13 % à la Belgique, 5 % à l'Autriche.

Principaux pays importateurs :

en tonnes

Allemagne	161 740	Autriche	63 740
Italie	105 105	Chili	63 720
États-Unis	103 256	France	61 500
Russie	84 207	Pays Bas	61 342
Vietnam	64 445	Taipei chinois	59 921

Source : ITC

Les importations de l'Allemagne proviennent à 39 % des Pays Bas, 25 % de Belgique, 17 % de France, 15 % de Finlande.

Principaux producteurs : en 2018.

en milliers de tonnes de capacités annuelles de production

Solvay (Belgique)	1 365	Arkema (France)	440
Evonik Industries (Allemagne)	950	Peroxychem (États-Unis)	200
Mitsubishi Gas Chemical (Japon)	489	Nouryon (Pays Bas)	200

Sources : Merchant Research & Consulting et rapports des sociétés

[Solvay](#), n°1 mondial, produit H₂O₂ dans 18 usines, en Belgique (Jemeppe sur Sambre et Zandvliet (Anvers) dans une joint venture avec BASF et Dow avec 230 000 t/an), aux Pays Bas (Linne Herten), au Royaume-Uni (Warrington), au Portugal (Povoa de Santa Iria), en Allemagne (Bernburg), en Italie (Rosignano), en Finlande (Voikkaa), aux États-Unis (Deer Park (LaPorte) au Texas et Longview dans l'État de Washington, avec 187 000 t/an), en Chine (à Zhenjiang, province de Shandong avec 60 000 t/an), en Australie (Banksmeadow (Sidney)), en Thaïlande (Map Ta Phut

en joint venture avec Dow avec 330 000 t/an), en Arabie Saoudite (Jubail, avec 300 000 t/an), en association avec [Sadara](#) (joint venture entre [Saudi Aramco](#) et [Dow](#)). Au Brésil, à Curitiba, dans l'État de Paraná, Solvay détient 70 % d'une joint venture, [Peróxidos do Brasil](#), en association pour 30 % avec Produtos Químicos Makay, avec une capacité de production de 200 000 t/an.

[Evonik](#), n°2 mondial, avec une capacité de production de 950 000 t/an exploite 13 usines à travers le monde, aux États-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, pour produire de l'oxyde de propylène selon le procédé HPPO, avec 230 000 t/an, en Corée du Sud à Ulsan, pour produire de l'oxyde de propylène selon le procédé HPPO, 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. En février 2020 a finalisé l'achat de [Peroxychem](#) (ex-FMC) avec des unités de production aux États-Unis, à Bayport au Texas et Saratoga Springs dans l'État de New York, en Espagne à La Zaida, dans la province de Zaragoza et dans une joint-venture, en Thaïlande à Saraburi avec [Aditya Birla](#), avec 19 000 t/an. L'usine canadienne de Peroxychem de Prince George, en Colombie Britannique, non comprise dans l'achat, a été vendue à [United Initiators](#).

[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 Taipei chinois, avec 31 000 t/an et aux États-Unis, avec 70 000 t/an. Deux nouvelles usines de production de produit ultra pur, de 35 000 t/an chaque, ont été construites en 2019, dans l'Oregon et le Texas.

[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 États-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.

[Nouryon](#) issu en octobre 2018 de [AkzoNobel](#) produit du peroxyde d'hydrogène en Norvège, à Rjukan, en Suède, à Bohus et Alby et aux États-Unis, à Columbus dans le Mississippi, avec une capacité de production de 64 000 t/an.

Situation française

En 2019.

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

Commerce extérieur : en 100 % H₂O₂.

Les exportations sont confidentielles.

Les importations s'élevaient à 32 931 t en provenance principalement à :

- 42 % de Belgique,
- 24 % d'Allemagne,
- 19 % d'Espagne,

- 11 % des Pays Bas.

Utilisations

Consommation : dans le monde, en 2018, 4,9 millions de t. Répartition de la consommation, en 2018 :

États-Unis	39 %	Inde	9 %
Europe de l'Ouest	21 %	Japon	6 %
Chine	12 %	Corée du Sud	4 %

Source : IHS Markit

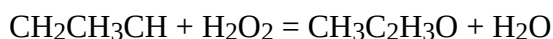
Secteurs d'utilisation : en 2018.

Pâte à papier et papiers	43 %	Traitement des eaux	7 %
Synthèse de l'oxyde de propylène	20 %	Alimentation, boissons	4 %
Textiles	12 %	Mines	2 %
Cosmétique et santé	9 %		

Source : Mordor Intelligence

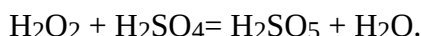
Utilisations diverses :

- 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... De 80 à 90 % des fibres de coton sont blanchies à l'aide de solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène à une teneur comprise entre 0,3 à 0,6 %, à pH de 10,5 à 11,5 et à 90-95°C.
- 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 et de propylène glycol, par réaction entre le [propylène](#) et le peroxyde d'hydrogène, selon le procédé HPPO (Hydrogen-Peroxide-to-Propylene-Oxide), se développe et diverses usines de production de peroxyde d'hydrogène destinées à cet usage ont été construites, par exemple, en 2008, par Solvay, BASF et Dow, à Anvers, en Belgique et par Evonik à Ulsan en Corée du Sud. Ce procédé permet de produire de l'oxyde de propylène 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 $16 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ par un lac artificiel où des algues prolifèrent. Une pulvérisation de H_2O_2 traitant $1 \text{ km}^2 \cdot \text{h}^{-1}$ élimine ces algues.
- [Désulfuration](#) et dénitrification des fumées, par lavage des gaz.
- Métallurgie : H_2O_2 , 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 selon la réaction :



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 Co^{2+} de solutions de [Ni](#) par formation d'hydroxyde de Co^{3+} insoluble, pour séparer Mn^{2+} de solutions de Co et [Zn](#) par formation de MnO_2 insoluble...

- H_2O_2 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_2O_2 /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, en phase vapeur, des matériels et emballages agroalimentaires : lait UHT, 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.
- Lutte contre la pandémie au covid-19 : la solution hydro-alcoolique d'antiseptie des mains recommandée par l'OMS a la composition suivante pour un volume de 10 litres : éthanol à 96 % : 8 333 mL, peroxyde d'hydrogène à 3 % : 417 mL, glycérol à 98 % : 145 mL, compléter à 10 L avec de l'eau permutée ou de l'eau bouillie refroidie.
- 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 États-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.