

## SOLVANTS CHLORES 1996

**Les solvants** : le principal solvant employé est l'[eau](#), et elle est de plus en plus utilisée, dans de nombreux secteurs industriels, par exemple les [peintures](#) ou en association avec des [lessives](#) et des [tensioactifs](#) dans le dégraissage des métaux, en remplacement d'autres solvants. Les autres solvants sont, en 1990, d'après la consommation française, sur un total de 950 000 t dont, en 1993, 600 000 t de solvants neufs :

- Solvants oxygénés : 408 000 t dont :
  - alcools : 224 000 t à 53 % en pharmacie
  - cétones : 137 000 t : peintures, colles, adhésifs
  - acétates : 47 000 t : peintures, colles, adhésifs
- Solvants hydrocarbonés : 319 000 t dont :
  - aliphatiques (white spirit...) : 201 000 t : peintures, colles, [caoutchoucs](#)
  - aromatiques : 118 000 t à 76 % dans les peintures
- Solvants halogénés (principalement chlorés) : 153 000 t
- Solvants divers : 69 000 t

**Productions** : en 1992, la production mondiale de solvants, autres que l'eau, est estimée à 20 millions de t dont 8,5 millions de t de solvants à base d'hydrocarbures et 3,5 millions de t de solvants chlorés.

### Utilisations :

Peintures	: 40 %	Adhésifs	:
			10 %
Dégraissage des métaux et vêtements	: 15 %		

Les peintures utilisent à 50 % des hydrocarbures, le dégraissage principalement des solvants chlorés, les adhésifs des hydrocarbures ou des solvants oxygénés.

- Autres secteurs d'utilisation : la fabrication de produits phytosanitaires, les encres d'imprimerie...

**Les solvants chlorés** forment une famille de composés, ayant des propriétés voisines. A part le chlorure de méthyle qui est, à la température ambiante, gazeux, les autres sont liquides. A part le chlorure de méthyle, ils sont, dans les conditions normales d'utilisation, ininflammables. Ce sont des produits qui possèdent un excellent pouvoir solvant, qui dissolvent et sèchent rapidement et qui sont récupérables par distillation.

Dérivés du méthane : chlorométhanes.

Chlorure de méthyle	Chloroforme (trichlorométhane)
(chlorométhane)	

Chlorure de méthylène      Tétrachlorure de carbone  
(dichlorométhane)      (tétrachlorométhane)

Dérivés de l'éthylène :

- Trichloréthylène
- Perchloréthylène (ou tétrachloroéthylène)

Dérivé de l'éthane :

- Trichloro-1,1,1 éthane (ou 1,1,1-trichloroéthane) dont la production comme solvant n'est plus autorisée depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1996.

	Formule chimique	Température d'ébullition (°C)	Valeur limite d'exposition		Valeur moyenne d'exposition	
			ppm	mg/m <sup>3</sup>	ppm	mg/m <sup>3</sup>
Chlorure de méthyle	CH <sub>3</sub> Cl	- 24	100	210	50	105
Chlorure de méthylène	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40,1	500	1 800	100	360
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	61	50	250	5	25
Tétrachlorure de carbone	CCl <sub>4</sub>	76	10	60	2	25
Trichloréthylène	ClHC=CCl <sub>2</sub>	86,7	200	1 080	75	12
Perchloréthylène	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	121,2			50	405
Trichloro-1,1,1 éthane	H <sub>3</sub> C-CCl <sub>3</sub>	73,8	450	2 500	300	1 650

Parmi ces composés chlorés, en 1996, seulement les produits suivants sont encore utilisés comme solvants industriels :

- Chlorure de méthylène.
- Trichloréthylène.
- Perchloréthylène.

Les autres ne sont plus utilisés comme solvants mais comme intermédiaires chimiques.

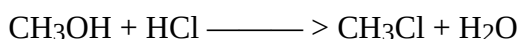
Le chlorure de méthyle est produit naturellement par des algues marines et la décomposition du bois. Les quantités produites dans le monde sont considérables : de 3 à 5 millions de t/an.

#### FABRICATION INDUSTRIELLE :

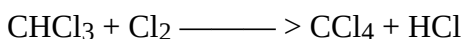
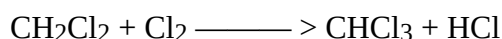
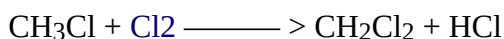
**Chlorométhanés** : ils peuvent être préparés directement par chloration du [méthane](#) (procédé le plus ancien) ou à partir du [méthanol](#). Ces procédés ne donnant que des quantités limitées de tétrachlorure de carbone, celui-ci est plutôt obtenu lors de la fabrication du perchloréthylène (voir ce produit).

- Chloration directe du méthane : les réactions de chloration ont lieu vers 470-490°C sous 10 à 12 bar et donnent un mélange des 4 chlorométhanés et de [chlorure d'hydrogène](#). Ce dernier est éliminé par dissolution dans l'eau. Les différents chlorométhanés sont séparés par distillation. Ce procédé est utilisé par [Solvay](#) à Tavaux (39).

- A partir du méthanol selon la réaction :



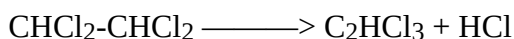
La réaction a lieu, soit en phase liquide, entre 150 et 180°C, en autoclave sous 3 à 5 bar, dans CH<sub>3</sub>OH liquide, en présence de catalyseur (ZnCl<sub>2</sub>), soit en phase gazeuse sur de l'[alumine](#) activée. CH<sub>3</sub>Cl gazeux (en présence de HCl en excès) est neutralisé par [NaOH](#), séché avec [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>](#) puis comprimé et liquéfié. HCl utilisé est récupéré, en général, lors de la chloration de CH<sub>3</sub>Cl pour l'obtention des autres chlorométhanés selon les réactions :



Ce procédé, à partir du méthanol, présente l'avantage de consommer une partie du HCl produit. Les unités les plus récentes utilisent ce procédé. [Elf Atochem](#) produit du chlorure de méthyle selon ce procédé à Jarrie (38), capacité de production : 55 000 t/an et l'ensemble des chlorométhanés à Lavéra (13), capacité de production : 120 000 t/an.

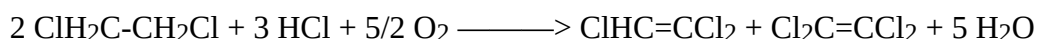
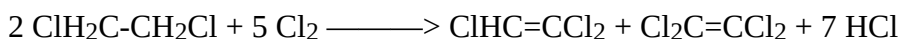
**Trichloréthylène** : plusieurs procédés sont utilisés.

- A partir de l'acétylène (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>), par chloration et formation de tétrachloroéthane symétrique (CHCl<sub>2</sub>-CHCl<sub>2</sub>) qui est ensuite craqué catalytiquement sur [charbon actif](#).



- A partir de l'[éthylène](#) (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), par chloration successives et formation de 1,2-dichloroéthane (CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>Cl), puis de 1,1,2-trichloroéthane (CH<sub>2</sub>Cl-CHCl<sub>2</sub>) et de tétrachloroéthanés symétrique et asymétrique (CH<sub>2</sub>Cl-CCl<sub>3</sub>), ces derniers étant craqués vers 500°C, sous environ 0,6 bar dans des fours multitubulaires. Ce procédé est utilisé, en France, par Elf Atochem à Saint-Auban (04).

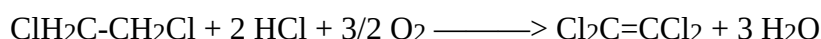
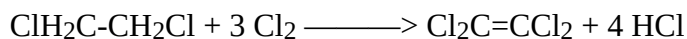
- Le trichloréthylène est également obtenu, directement à partir du 1,2-dichloroéthane, par chloration ou oxychloration. Dans ce cas, il y a formation simultanée de trichloréthylène et de perchloréthylène, les proportions dépendant des conditions opératoires.



D'autres procédés hydrogènent le perchloréthylène ou craquent un mélange de tétrachloroéthane et de pentachloroéthane (CHCl<sub>2</sub>-CCl<sub>3</sub>).

**Perchloréthylène** : plusieurs procédés sont exploités.

- La chloration ou l'oxychloration du 1,2-dichloroéthane peut donner préférentiellement le perchloréthylène :



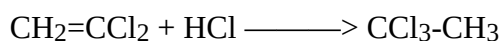
- Le craquage d'un mélange de tétrachloroéthane et de pentachloroéthane, qui donne également du trichloréthylène.

- La chloration de résidus chlorés (ou non) contenant de 1 à 3 atomes de carbone, ces résidus provenant de diverses fabrications : solvants chlorés, [oxyde de propylène](#) (époxypropane), [chlorure de vinyle](#) (chloroéthylène)... donne simultanément le perchloréthylène, le tétrachlorure de carbone (séparés ensuite par distillation) et du chlorure d'hydrogène. La réaction est amorcée par combustion de [propylène](#) dans le [dichlore](#) et est maintenue vers 550°C. Ce procédé est utilisé par Solvay à Tavaux (39) et par Elf Atochem à Saint-Auban (04).

**Trichloro-1,1,1 éthane** : deux procédés à partir du 1,2-dichloroéthane (CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>Cl).

- Par pyrolyse et obtention du chlorure de vinyle (CH<sub>2</sub>=CHCl) puis par hydrochloration (par HCl) et obtention du 1,1-dichloroéthane (CH<sub>3</sub>-CHCl<sub>2</sub>), puis chloration.

- Par chloration et obtention du 1,1,2-trichloroéthane (CH<sub>2</sub>Cl-CHCl<sub>2</sub>), qui décomposé par la chaleur ou traité par NaOH donne le 1,1-dichloroéthylène (ou chlorure de vinylidène, CH<sub>2</sub>=CCl<sub>2</sub>). Le 1,1-dichloroéthylène, en phase liquide, réagit avec du chlorure d'hydrogène gazeux, en absence d'eau et en présence de [chlorure ferrique](#).



En France, Elf Atochem à Saint-Auban (04) utilise ce procédé, les produits formés n'étant, depuis début 1996, employés que comme matières premières, principalement dans la fabrication de dérivés fluorés.

**STABILISATION DES PRODUITS COMMERCIAUX** : le trichloréthylène et le perchloréthylène sont susceptibles de se décomposer lors de leur utilisation.

Non stabilisés, en présence de [dioxygène](#) et de lumière, ils s'oxydent (oxydation photochimique) en donnant, en particulier, du phosgène (COCl<sub>2</sub>) et du [chlorure d'hydrogène](#). La stabilisation est assurée par des amines (triéthylamine...) associées ou non à des antioxydants (phénols substitués...).

**PRODUCTION** : monde : environ 3,5 millions de t/an. Par solvant pour l'Europe de l'Ouest et les Etats-Unis :

	Europe de l'Ouest		Etats-Unis
	1991 ou 1992	1986	1994 ou 1995

Chlorure de méthyle	de	220 000 t en 1991		483 000 t en 1995
Chlorure de méthylène	de	234 100 t en 1992	331 500 t	183 800 t en 1994
Chloroforme		220 000 t en 1991		256 000 t en 1994
Tétrachlorure de carbone	de	250 000 t en 1991		
Trichloréthylène		125 200 t en 1992	182 700 t	
Perchloréthylène		210 600 t en 1992	340 600 t	118 000 t en 1995
Trichloro-1,1,1 éthane		198 300 t en 1992	204 600 t	

**SITUATION FRANÇAISE** : production : 300 000 t/an. Deux producteurs principaux :

- [Solvay](#) à Tavaux (39).
- [Elf Atochem](#) à Saint-Auban (04), Lavéra (13), Jarrie (38).

**UTILISATIONS :**

**Consommations** : en 1994, consommation française de solvants chlorés : 85 000 t. Par solvant, en France et dans le monde :

		France		Monde	
		1990 ou 1991	1980	1993	1990
Chlorure de méthylène	de	28 000 à 30 000 t (1990)	28 000 t		
Chloroforme		quelques centaines de t			
Tétrachlorure de carbone	de	quelques centaines de t			
Trichloréthylène		21 500 t (1991)	49 000 t	214 000 t	224 000 t
Perchloréthylène		17 000 t (1991)	38 000	338 000	513 000

		t	t	t
Trichloro-1,1,1,éthane	23 500 t (1991)	34 000 t	349 000 t	665 000 t

En 1995, en Europe de l'Ouest, la consommation de solvants chlorés a été de 338 000 t dont 140 000 t de chlorure de méthylène, 71 000 t de perchloréthylène.

### Secteurs d'utilisation :

Chlorure de méthyle : intermédiaire de synthèse de divers produits (c'est un agent de méthylation en synthèse organique).

- Chlorométhanés supérieurs, par le procédé au [méthanol](#) (voir ci-dessus).
- Produit de départ, avec le [silicium](#), pour la fabrication des [silicones](#) (voir le chapitre : [silicium, silice](#)).
- [Plomb tétraméthyle](#) (voir les chapitres : [sodium](#) et [plomb](#)).
- Méthylcellulose pour les industries cosmétiques et textiles.
- [Caoutchouc butyle](#).
- Solvant utilisé dans l'extraction d'huiles essentielles en parfumerie.

Chlorure de méthylène : principalement comme solvant, dans le décapage des [peintures](#) et dans la pharmacie. Utilisations comme solvant, en France, en 1990 : sur un total de 28 000 à 30 000 t.

Décapage peintures	des : 12 000 t	Dégraissage des métaux :	1 500 t
Aérosols	: 5 600 t		

Aux Etats-Unis, le décapage des peintures représente 40 % des utilisations. Suspecté d'être cancérigène, son emploi est en déclin.

- Il permet le dégraissage, à chaud, des métaux.
- Il est utilisé, comme solvant, dans la fabrication des colles, vernis, films, produits pharmaceutiques.
- Solvant de la caféine.
- Utilisé également comme agent d'expansion des mousses souples de polyuréthane.
- Fabrication de fibres et de films de triacétate de cellulose.

Chloroforme : principalement comme agent précurseur du chlorodifluorométhane (F 22).

- Solvant dans la préparation de médicaments, pesticides, arômes.
- Solvant d'extraction de la quinine, de la nicotine, du caprolactame.

Tétrachlorure de carbone : principalement comme agent précurseur du dichlorodifluorométhane (F 12) et du trichlorofluorométhane (F 11) dans les pays encore autorisés à produire.

Trichloréthylène : principalement dans le dégraissage des métaux, en phase vapeur.

- Solvant dans les industries des colles, des encres, des peintures.
- Fluide de transfert de chaleur.
- Intermédiaire de fabrication de produits phytosanitaires.
- Agent précurseur de HFC (134a).

Perchloréthylène : principalement dans le nettoyage à sec des vêtements.

- Dégraissage des métaux : 3 500 t, en 1991, en France.
- Intermédiaire dans la fabrication de fréons F 113, F 114 et F 115.
- Intermédiaire pour la fabrication de bombes fumigènes.

Trichloro-1,1,1 éthane : jusqu'en 1996, principalement dans le dégraissage des métaux. Il a eu tendance, avant son interdiction, à remplacer le trichloréthylène. Autres utilisations avant 1996 :

- Propulseur d'aérosols : 1 300 t, en 1991, en France.
- Intermédiaire dans des procédés de fabrication du fluorure de vinylidène.
- Composant de colles.
- Solvant dans le dégraissage des vêtements et du blanc correcteur.

**Évolution des utilisations** : en 20 ans (1974-1994), la consommation européenne de solvants chlorés est passée de 920 000 t/an à 400 000 t/an.

Le trichloro-1,1,1 éthane, qui a un temps de demi-vie dans l'atmosphère de 3,7 ans, et le tétrachlorure de carbone (demi-vie : 2 à 10 ans) sont concernés par le protocole de Montréal. En particulier, la production du trichloro-1,1,1 éthane est interdite depuis le 1<sup>er</sup> janvier 1996. Toutefois, son utilisation comme intermédiaire dans la fabrication de divers produits chimiques tels que les HFA 141 et 142b reste autorisée.

La durée de vie des autres solvants chlorés étant très courte, ils n'ont pas le temps d'atteindre la stratosphère. Ils ne sont pas concernés par le protocole de Montréal.

Dégraissage des métaux : en 1994, la consommation française en solvants chlorés, dans ce secteur, était la suivante :

Trichloréthylène	: 15 500 t	Perchloréthylène	: 2 900 t
Trichloro-1,1,1 éthane	: 15 000 t	Chlorure de méthylène	: 2 200 t

L'interdiction du trichloro-1,1,1 éthane se traduit par le développement des autres moyens de dégraissage à l'aide de [lessives](#) en milieu aqueux (représente, en 1993, 50 % du dégraissage dans ce secteur) ou d'hydrocarbures (par exemple du type white spirit). Le trichloro-1,1,1 éthane avait, en partie, remplacé le trichloréthylène, toxique. Son interdiction se traduit, dans le cas de dégraissages méticuleux de pièces pour lesquelles les produits lessiviels ne conviennent pas, par le retour à l'emploi du trichloréthylène. Au Japon, le trichloro-1,1,1 éthane est remplacé par le chlorure de méthylène.

Nettoyage à sec : ce secteur consomme quasi exclusivement du perchloréthylène, en France, dans 8 000 pressings équipés de 10 000 machines de nettoyage à sec. En 1975, 90 % des solvants utilisés (32 000 t) partaient dans l'atmosphère. Les nouvelles machines mises sur le marché fonctionnent en circuit fermé et possédant un système interne de régénération du solvant, leur consommation est réduite. En 1989, les émissions dans l'atmosphère n'étaient plus que de 18 000 t. Actuellement, presque toutes les machines sont en circuit fermé et les émissions sont largement inférieures à 10 000 t/an.

### **Recyclage et élimination des solvants chlorés :**

Récupération : les fournisseurs de solvants, Elf Atochem avec Eco-Per, Solvay avec Résolus et Dow Chemical avec la Charte des solvants, ont mis en place des associations destinées à récupérer les solvants chlorés usés générés, principalement le perchloréthylène, par le nettoyage à sec. En 1993, en France, environ 2 000 pressings utilisent ces services. Ces solvants usés sont difficilement régénérables, ils sont incinérés.

Régénération et recyclage : annuellement, la France consomme 640 000 t de solvants neufs (58 % pétroliers, 30 % polaires, 15 % chlorés) et génère 235 000 t de solvants usés dont seulement 70 000 t sont traitées. Le recyclage des solvants, intermédiaires de fabrication de produits chimiques, effectué de façon interne par les sociétés chimiques (par exemple, Solvay recycle des résidus chlorés pour fabriquer du perchloréthylène et du tétrachlorure de carbone, voir plus haut) n'est pas pris en compte. La régénération revient moins cher que l'incinération. Elle est effectuée par distillation, évaporation sous vide ou par entraînement à la vapeur. Environ 60 % du solvant est recyclé. En France, les principales sociétés de régénération de solvants chlorés ou non sont regroupées au sein du SYRES :

- Speichim à Saint Vulbas (01), Brioude (43), Mourenx (64) : 24 000 t/an.
- Société Nouvelle Fradin aux Mureaux (78) : 20 000 t/an.
- Lambiotte à Prémercy (58) : 12 000 à 15 000 t/an.
- Brabant à Tressin (59) : 10 000 t/an.
- Sorege (Tredi, [EMC](#)) à Beaufort (39) : 25 000 t/an.
- Langlois Chimie à St Jacques de la Lande (35) : 10 000 t/an.

Incinération : elle est réalisée, souvent à haute température, dans des fours rotatifs. L'incinération produit [HCl](#) qui est récupéré.

Les solvants chlorés sont traités dans des unités qui incinèrent également d'autres résidus chlorés ou non. Au total, l'incinération concerne, en France, 2 millions de t/an de déchets. Une partie de ces déchets (250 000 t/an) sont incinérés dans des [cimenteries](#). En France, la société Tredi (EMC) est le n°1 dans ce secteur. Les autres sociétés sont Sarp Industries, à Limay (78), 70 000 t/an de capacité et à Malancourt-la-Montagne (57) 40 000 t/an prévues fin 1997, Siap, à Bassens (33), 20 000 t/an de capacité. Les producteurs de produits chlorés tels que Elf Atochem, Solvay, et Rhône-Poulenc possèdent leurs propres unités d'incinération.

La capacité annuelle d'incinération d'Elf Atochem qui produit 19 000 t/an de déchets chlorés contenant 84 % de chlore, est de 40 000 t à St Auban et 15 000 t à Fos-sur-Mer.



Tredi (groupe EMC) a réalisé, en 1996, un chiffre d'affaires de 778 millions de F, avec 865 personnes. Le volume de déchets industriels traités, a été de 270 450 t, dans 6 centres, dont 240 000 t incinérées dans 8 lignes à :

- Saint Vulbas (01) : pour les déchets fortement halogénés et les PCB (pyralène), 30 000 t/an.
- Mitry Mory (Gerep, 77); : pour les déchets chlorés, 25 000 t/an.
- Salaise (38) : pour les déchets fortement chlorés, 40 000 t/an et non chlorés, 40 000 t/an.
- Strasbourg (67) : pour les déchets non chlorés, 40 000 t/an et les huiles solubles, 8 000 t/an.