

## SOLVANTS CHLORES 2005

### 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. En France, en 2004, la consommation de solvants, autres que l'eau, est de 548 500 t de solvants neufs répartis selon les familles suivantes (source : [INRS](#)) :

- Solvants oxygénés : 282 500 t dont :
  - alcools : 126 600 t dont éthanol : 50 %, butanol : 19 %, isopropanol : 12 %, méthanol : 8 %, éthylène glycol : 4 %
  - esters : 56 900 t dont acétate d'éthyle : 62 %, acétates de butyle et d'isobutyle : 21 %, acétates de propyle et d'isopropyle : 10 %
  - cétones : 55 700 t dont acétone : 50 %, méthyléthylcétone : 36 %, cyclohexanone : 11 %
  - éthers de glycol : 21 800 t dont acétate de 1-méthoxy-2-propanol : 48 %, 1-méthoxy-2-propanol : 27 % et 0,6 % pour les 9 éthers de glycol classés toxiques pour la reproduction.
  - éthers : 21 400 t dont tétrahydrofurane : 88 %, éther diéthylique : 8 %
- Solvants hydrocarbonés : 226 000 t dont :
  - aliphatiques : 147 000 t dont White-spirit : 46 %, essences de pétrole : 26 %, naphtas : 10 %, isopentane : 7 %
  - aromatiques : 79 000 t dont xylènes : 43 %, coupes aromatiques : 30 %, toluène 23 %, éthylbenzène : 4 %
- Solvants chlorés : 42 000 t
- Autres solvants : 11 000 t

Productions : en 2004, la production européenne de solvants, autres que l'eau, est estimée à 5 millions de t.

Utilisations : en Europe, en 2004

Peintures	46 %	Cosmétiques	6 %
Pharmacie	9 %	Entretien ménager	6 %
Adhésifs	6 %	Dégraissage métaux	4 %
Encres d'imprimerie	6 %	Agroalimentaire	2 %

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

### Les solvants chlorés :

Ils 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 (chlorométhane)	Chloroforme (trichlorométhane)
Chlorure de méthylène (dichlorométhane)	Tétrachlorure de carbone (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	50	174
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	390
Perchloréthylène	Cl <sub>2</sub> C=CCl <sub>2</sub>	121,2			50	335
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 2005, 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 ainsi sont, dans le monde, considérables : de 3 à 5 millions de t/an.

## **FABRICATION INDUSTRIELLE :**

### **Chlorométhanés :**

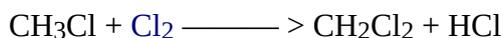
Ils peuvent être préparés directement par chloration du méthane (procédé le plus ancien) ou à partir du [méthanol](#). Ces procédés ne donnant que des quantités limitées de tétrachlorure de carbone, celui-ci est plutôt obtenu lors de la fabrication du perchloréthylène (voir ce produit).

- 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. [Arkema](#) 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 soit 20 % de la production européenne.

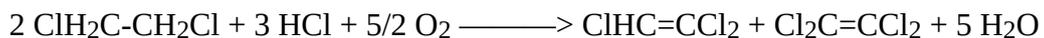
**Trichloréthylène** : plusieurs procédés sont utilisés.

- 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 chlorations 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 tétrachloroéthane 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 Arkema à Saint-Auban (04) avec une capacité de production de 35 000 t/an.

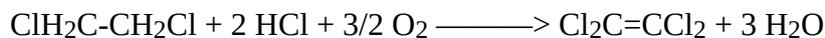
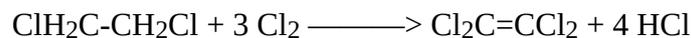
- Le trichloréthylène est également obtenu, directement à partir du 1,2-dichloroéthane, par chloration ou oxychloration. Dans ce cas, il y a formation simultanée de trichloréthylène et de perchloréthylène, les proportions dépendant des conditions opératoires.



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 :



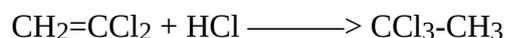
- Le craquage d'un mélange de tétrachloroéthane et de pentachloroéthane, qui donne également du trichloréthylène.

- 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 Arkema 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, Arkema à Saint-Auban (04) utilise ce procédé avec une capacité de production de 50 000 t/an, les produits formés n'étant employés, depuis début 1996, que comme matières premières, principalement dans la fabrication de HCFC 141 et 142b.

**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** :

La production des Etats-Unis est de 120 000 t de chlorure de méthylène en 2000, 109 000 t de trichloréthylène en 1998 et 163 000 t de perchloréthylène en 2004. Les producteurs sont Dow Chemical Company, Occidental Chemical Corporation et PPG Industries qui a repris, en juin 2005, les activités dans les solvants chlorés de Vulcan Materials Company.

**SITUATION FRANCAISE** : deux producteurs principaux :

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

### **UTILISATIONS** :

#### **Consommations** :

La consommation de solvants chlorés en France, Europe de l'Ouest et Etats-Unis:

Au cours des 20 dernières années, les consommations de solvants chlorés (voir l'exemple français ci-dessous) ont fortement diminué.

	France		<a href="#">Europe de l'Ouest</a>	Etats-Unis
	2004	1980	2004	
Chlorure de méthylène	25 000 t	28 000 t	133 000 t	91 000 t (2000)
Trichloréthylène	7 300 t	49 000 t	33 000 t	78 000 t (1998)
Perchloréthylène	9 400 t	38 000 t	54 000 t	161 000 t (2004)

- La consommation mondiale est, en 2002, de 764 000 t.

#### **Secteurs d'utilisation** :

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

- Chlorométhane 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.

- Aux Etats-Unis, le décapage des peintures représente, en 2000, 30 % des utilisations. Suspecté d'être cancérogène, son emploi est en déclin.
- Il permet le dégraissage, à chaud, des métaux, ce secteur représente, en 2000, 4 % des utilisations aux Etats-Unis.
- 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 (15 % des utilisations, en 2000, aux Etats-Unis).
- Fabrication de fibres et de films de triacétate de cellulose.

Chloroforme :

- Sa principale utilisation est la synthèse du tétrafluoroéthylène qui par polymérisation donne le PTFE.
- Solvant dans la préparation de médicaments, pesticides, arômes.
- Solvant d'extraction de la quinine, de la nicotine, du caprolactame.

Trichloréthylène : principalement dans le dégraissage des métaux, en phase vapeur (42 % des utilisations, en 1999, aux Etats-Unis).

- 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), fluide réfrigérant.

Perchloréthylène : principalement dans le nettoyage à sec des vêtements (12 % des utilisations, en 2004, aux Etats-Unis et utilisé, dans ce pays, dans 70 % des installations de nettoyage à sec de vêtements).

- Dégraissage, à température élevée, des métaux : 8 % des utilisations, en 2004, aux Etats-Unis. Il est préféré au trichloréthylène, dans cette application, en Allemagne.

- Intermédiaire dans la fabrication de HFC (134a et 125) et de HCFC (123 et 124).

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 30 ans (1974-2004), la consommation européenne de solvants chlorés est passée de 920 000 à 220 000 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 destiné à préserver la couche d'ozone. En particulier, l'utilisation du trichloro-1,1,1 éthane comme solvant 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 :**

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 ou d'hydrocarbures (par exemple du type White-spirit). Le trichloro-1,1,1 éthane avait, en partie, remplacé le trichloréthylène, toxique (en 2002, il est passé de la catégorie 3 des substances cancérigènes à la catégorie 2 « peut causer le cancer » avec une phrase de risque R45).

L'interdiction du trichloro-1,1,1 éthane 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.

L'utilisation de machines de dégraissage fermées permet de diminuer, dans ce secteur, la consommation de trichloréthylène et les rejets dans l'atmosphère. Les consommations sont ainsi passées de 1 à 2 kg/h à moins de 100 g/h.

Nettoyage à sec : ce secteur consomme principalement du perchloréthylène. En France, en 1998, fonctionnent 9 000 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 fortement réduite. La consommation est ainsi passée, par machine, de 3 t/an à 300 kg/an (1 L de perchloréthylène peut nettoyer 80 kg de vêtements).

### **RECYCLAGE ET ÉLIMINATION DES SOLVANTS CHLORÉS :**

Les solvants chlorés peuvent absorber couramment 30 % et jusqu'à 50 % de leur masse en impuretés. Jusqu'à 40 % en masse d'impuretés, la régénération est possible, au-delà, la destruction, par incinération, est pratiquée.

Récupération : les fournisseurs de solvants, Arkema 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. Ces solvants usés sont difficilement régénérables, ils sont incinérés.

Régénération et recyclage : en 1996, en France, 59 000 t de solvants chlorés ont été usés dont 29 000 t récupérables et seulement 8 000 t régénérées. 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 70 % du solvant est recyclé. En France, les principales sociétés de régénération de solvants chlorés ou non sont regroupées au sein du Syres :

- [Chimirec](#) avec la société PPM SA à Roche-Clermault (37) et Persan (95) avec 2 300 t/an de capacité de régénération.
- [Sarp Industries](#) (groupe Veolia) avec la Société Picardie Régénération (SPR) à Chauny (02) avec 45 000 t/an de régénération dont 5 000 t/an de solvants chlorés.
- [Séché Environnement](#), qui traite 1/3 du marché français avec une capacité de régénération de 50 000 t/an avec les sociétés Speichim Processing, Valodis et Sorège et qui exploite les sites de : Saint Vulbas (01), Mourenx (64), Beaufort (39) : 25 000 t/an, Saint-Jacques de la Lande (35) : 10 000 t/an, Salaise (38).
- Brabant à Tressin (59) : 10 000 t/an.
- [Teris](#) (groupe Suez) à Beautor (02) et Loon Plage (59).

Incinération : elle est réalisée, souvent à haute température, dans des fours dédiés ou dans des fours de cimenteries. 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 Sécché Environnement est le n°1 dans ce secteur (370 000 t/an) avec des installations à :

- Saint Vulbas (01) : pour les déchets fortement halogénés et les PCB (pyralène), 20 000 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.
  - Mitry-Mory (77) : pour les déchets chlorés, 25 000 t/an.
  - Beaufort (39) : 20 000 t/an.
  - Montoir de Bretagne : 20 000 t/an.
- Sarp Industries (groupe Veolia) est également un intervenant important en France, à Limay (78), 70 000 t/an de capacité, Malancourt-la-Montagne (57), 40 000 t/an, Bassens (33), 20 000 t/an, Chasse-sur-Rhône (38), Le Mans (72), Fos-sur-Mer (13), Rognac (13), Courrières (62). Les producteurs de produits chlorés tels que Arkema, Solvay, et Rhodia possèdent leurs propres unités d'incinération.
- Teris (groupe Suez) traite 1,2 millions de t/an de déchets industriels spéciaux dans 8 pays, c'est le n°3 mondial.

La capacité annuelle d'incinération d'Arkema 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.