

SOLVANTS CHLORES 2015

Les solvants :

Le principal solvant employé est l'eau qui est de plus en plus utilisée dans de nombreux secteurs industriels, par exemple celui des peintures ou en association avec des lessives et des tensioactifs dans le dégraissage des métaux, en remplacement d'autres solvants. La consommation mondiale de solvants, autres que l'eau, est, en 2012, au 2/3 de solvants oxygénés, à 25 % d'hydrocarbures et 5 % de solvants chlorés.

Parmi les solvants oxygénés, les alcools (éthanol, n-butanol, isopropanol, méthanol...) représentent 30 % de la consommation avec, en 2011, 6,4 millions de t. Les autres solvants oxygénés sont les esters (acétates d'éthyle, de butyle, d'isobutyle, de propyle, d'isopropyle...), les cétones (acétone, méthyléthylcétone, cyclohexanone...), les éthers de glycol (acétate de 1-méthoxy-2-propanol, 1-méthoxy-2-propanol...), les éthers (tétrahydrofurane, éther diéthylique ...).

Les solvants hydrocarbonés sont aliphatiques (white-spirit, essences de pétrole, naphtas, isopentane...) ou aromatiques (xylènes, coupes aromatiques, toluène, éthylbenzène...).

Productions : en 2012, la production mondiale de solvants, autres que l'eau, est de 28 millions de t.

Consommations : en 2012, sur un total de 28 millions de t, en milliers de t :

| | | | |
|------------|-------|------------------------|-------|
| Chine | 9 000 | Autres pays asiatiques | 4 000 |
| Europe | 6 000 | Japon | 2 000 |
| Etats-Unis | 4 600 | | |

Source : IHS

Dans l'Union européenne, en 2008, la consommation de solvants hydrocarbonés est de 2,3 millions de t, celle de solvants oxygénés, de 1,6 million de t et celle de solvants chlorés, de 154 000 t.

Secteurs d'utilisations : dans le monde, en 2011.

Le principal est celui des peintures et revêtements avec 61 % des utilisations suivi par les encres d'imprimerie, avec 8 % puis les cosmétiques, les adhésifs, le dégraissage des métaux, les caoutchoucs et polymères, l'extraction pétrolière...

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

Quelques utilisations :

- éthanol : en parfumerie,
- isopropanol : pour le dégivrage et le nettoyage des pare-brises,
- acétone, méthyl éthylcétone, méthyl isobutylcétone : dans la fabrication de matériaux composites en fibres de carbone, ils permettent à la résine époxyde d'enrober facilement les fibres de carbone,
- acétate d'éthyle : dans les vernis à ongles et comme dissolvant,
- éthers de glycol : composants de nettoyeurs professionnels de vitres, sols...,
- esters de glycol : dans les peintures en spray,
- hydrocarbures aliphatiques : pour la protection du bois de charpente,
- hexanes : pour l'extraction de l'huile des graines de tournesol,

- toluène : comme solvant d'encres d'imprimerie par rotogravure,
- pentanes : comme agent d'expansion de mousses d'isolation d'appareils électroménagers.

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. Ils présentent l'inconvénient d'être parfois toxiques ou néfastes pour l'environnement ce qui limite souvent leur utilisation à des applications industrielles.

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 tétrachloréthylène).

Dérivé de l'éthane :

- Trichloro-1,1,1 éthane (ou 1,1,1-trichloroéthane) dont l'utilisation comme solvant n'est plus autorisée depuis le 1^{er} janvier 1996.

| | Formule chimique | Température d'ébullition (°C) | Valeur limite d'exposition | | Valeur moyenne d'exposition | |
|--------------------------|------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|-------------------|-----------------------------|-------------------|
| | | | ppm | mg/m ³ | ppm | mg/m ³ |
| Chlorure de méthyle | CH ₃ Cl | - 24 | 100 | 210 | 50 | 105 |
| Chlorure de méthylène | CH ₂ Cl ₂ | 40,1 | 500 | 1 800 | 50 | 174 |
| Chloroforme | CHCl ₃ | 61 | 50 | 250 | 5 | 25 |
| Tétrachlorure de carbone | CCl ₄ | 76 | 10 | 60 | 2 | 25 |
| Trichloréthylène | ClHC=CCl ₂ | 86,7 | 200 | 1 080 | 75 | 405 |
| Perchloréthylène | Cl ₂ C=CCl ₂ | 121,2 | | | 50 | 335 |
| Trichloro-1,1,1 éthane | H ₃ C-CCl ₃ | 73,8 | 450 | 2 500 | 300 | 1 650 |

Parmi ces composés chlorés, en 2012, 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.

FABRICATION INDUSTRIELLE :

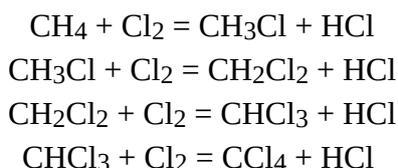
Ils sont produits par synthèse industrielle.

Par ailleurs, 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 8 millions de t/an.

Chlorométhanés :

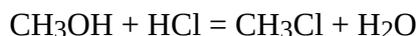
Ils peuvent être préparés directement par chloration du méthane, c'est le procédé le plus ancien qui représentait, en 2004, 15 % de la production, ou à partir du [méthanol](#). Ces procédés ne donnant que des quantités limitées de tétrachlorure de carbone, celui-ci peut être obtenu lors de la fabrication 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](#).

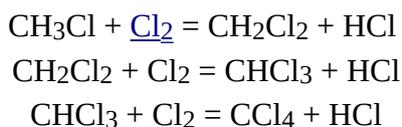


Le chlorure d'hydrogène est éliminé par dissolution dans l'eau. Les différents chlorométhanés sont séparés par distillation. Ce procédé est utilisé, en France, par [Inovyn](#) à Tavaux (39), avec une capacité de production de chlorométhanés de 50 000 t/an. Par ailleurs [Inovyn](#) produit des chlorométhanés à Rosignano, en Italie avec une capacité de production de 28 000 t/an.

- 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 CH₃OH liquide, en présence de catalyseur (ZnCl₂), soit en phase gazeuse sur de l'[alumine](#) activée. CH₃Cl gazeux, en présence de HCl en excès, est neutralisé par [NaOH](#), séché avec [H₂SO₄](#) puis comprimé et liquéfié. HCl utilisé est récupéré, en général, lors de la chloration de CH₃Cl, entre 400 et 500°C, pour l'obtention des autres chlorométhanés selon les réactions :



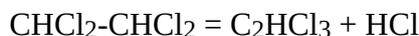
Les divers chlorométhanés sont ensuite séparés par distillation.

Ce procédé, à partir du méthanol, présente l'avantage de consommer une partie du HCl produit et est utilisé par les unités les plus récentes. [Arkema](#) produit du chlorure de méthyle selon ce procédé à Jarrie (38), avec une capacité de production de 55 000 t/an ainsi que [KemOne](#) qui produit

l'ensemble des chlorométhanés à Lavéra (13), avec une capacité de production de 130 000 t/an. [Olin](#) utilise également ce procédé dans son usine de Stade, en Allemagne.

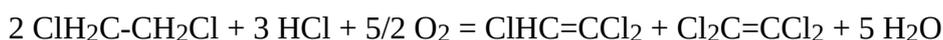
Trichloréthylène : plusieurs procédés sont utilisés.

- A partir de l'acétylène (C₂H₂), par chloration et formation de tétrachloroéthane symétrique (CHCl₂-CHCl₂) qui est ensuite craqué catalytiquement sur [charbon actif](#).



- A partir de l'[éthylène](#) (C₂H₄), par chloration successive et formation de 1,2-dichloroéthane (CH₂Cl-CH₂Cl), puis de 1,1,2-trichloroéthane (CH₂Cl-CHCl₂) et de tétrachloroéthane symétrique et asymétrique (CH₂Cl-CCl₃), ces derniers étant craqués vers 500°C, sous environ 0,6 bar dans des fours multitubulaires. Ce procédé était utilisé, en France, par Arkema à Saint-Auban (04) avec une capacité de production de 35 000 t/an. Cette production a été arrêtée en 2006.

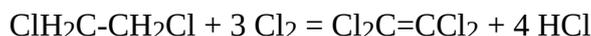
- Le trichloréthylène est également obtenu, directement à partir du 1,2-dichloroéthane, par chloration ou oxychloration. Dans ce cas, il y a formation simultanée de trichloréthylène et de perchloréthylène, les proportions dépendant des conditions opératoires.



D'autres procédés hydrogènent le perchloréthylène ou craquent un mélange de tétrachloroéthane et de pentachloroéthane (CHCl₂-CCl₃).

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).

Trichloro-1,1,1 éthane : deux procédés à partir du 1,2-dichloroéthane (CH₂Cl-CH₂Cl).

- Par pyrolyse et obtention du chlorure de vinyle (CH₂=CHCl) puis par hydrochloration (par HCl) et obtention du 1,1-dichloroéthane (CH₃-CHCl₂), puis chloration.

- Par chloration et obtention du 1,1,2-trichloroéthane (CH₂Cl-CHCl₂), qui décomposé par la chaleur ou traité par NaOH donne le 1,1-dichloroéthylène (ou chlorure de vinylidène, CH₂=CCl₂). 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 des 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_2) et du [chlorure d'hydrogène](#). La stabilisation est assurée par des amines (triéthylamine...) associées ou non à des antioxydants (phénols substitués...).

PRODUCTIONS :

Chlorométhanes : en 2014, en milliers de t.

| | Nombre d'usines | Capacité annuelle de production | Production |
|--------------|-----------------|---------------------------------|------------|
| Chine | 16 | 2 150 | 1 450 |
| Europe | 6 | 660 | 500 |
| Etats-Unis | 3 | 420 | 380 |
| Inde | 4 | 210 | 195 |
| Japon | 3 | 185 | 140 |
| Russie | 3 | 80 | 60 |
| Corée du Sud | 1 | 80 | 60 |
| Total | 36 | 3 785 | 2 785 |

Source : Nolan Sherry & Associate et EMPA, SPARC Workshop, octobre 2015

La production mondiale de chlorure de méthyle, en 2007, est d'environ 2 millions de t. Dans l'Union européenne, en 2014, la production de chlorures de méthyle et d'éthyle est de 250 000 t dont 195 234 t en Allemagne.

Dans l'Union européenne, en 2014, la production de chlorure de méthylène est de 240 000 t dont 87 084 t au Royaume Uni, 74 650 t en Allemagne, 21 787 t en Italie, celle de chloroforme de 163 035 t dont 45 539 t au Royaume Uni et celles de trichloréthylène et de perchloréthylène de 183 834 t.

La production mondiale de tétrachlorure de carbone est estimée, en 2014, à 200 000 t. Dans l'Union européenne, elle est de 31 394 t.

En 2011, la capacité mondiale de production de trichloréthylène est de 547 000 t/an.

Producteurs :

En Chine : [Juhua Group Corporation](#), possède, en Chine, une capacité de production de 460 000 t/an de chlorométhanes dont 80 000 t/an pour le chlorure de méthyle et 80 000 t/an de perchloréthylène.

Dans l'Union européenne :

[Olin](#) qui a repris, en 2015, les activités de [Dow Chemical](#) a sa production regroupée en Allemagne, à Stade, avec 90 000 t/an de chlorure de méthylène et de chloroforme et 100 000 t/an de perchloréthylène.

[Inovyn](#), joint venture 50/50 entre [Ineos](#) et [Solvay](#), produit 80 000 t/an de chlorométhanes et du perchloréthylène à Tavaux, en France et Rosignano, en Italie. Le 1^{er} mars 2016, la production de Runcorn, au Royaume Uni, avec 155 000 t/an de chlorométhanes, a été arrêtée.

[AkzoNobel](#), produit des chlorométhanes à Francfort, en Allemagne, avec 150 000 t/an.

[KemOne](#) produit des chlorométhanes à Lavéra (13), avec 130 000 t/an.

[Arkema](#) produit du chlorure de méthyle à Jarrie (38), avec 55 000 t/an et du trichloro-1,1,1 éthane à Saint-Auban (04), avec 50 000 t/an.

[Chimcomplex Borzesti](#) produit des chlorométhanes et du trichloréthylène à Onesti, en Roumanie.

[Spolchemie](#), produit du perchloréthylène en République tchèque.

Aux Etats-Unis :

La production de chlorure de méthyle est assurée principalement par les producteurs de silicones, [Dow Corning](#) à Carrollton, dans le Kentucky et Midland, dans le Michigan et [Momentive](#), à Waterford, dans l'état de New-York.

La production des divers autres solvants chlorés est réalisée par :

[Olin](#) qui possède des usines à Freeport, dans le Texas et à Plaquemine, en Louisiane.

[Occidental Chemical Corporation](#) à Wichita, au Kansas et Geismar, en Louisiane.

[Axiall](#) à Lake Charles, en Louisiane.

En Inde :

[Gujarat Fluorochemicals](#), à Dahej, en Inde, dans l'état du Gujarat, a produit, en 2015, 105 158 t de chlorométhanes avec une capacité de production de 108 500 t/an.

[Gujarat Alkalies and Chemicals](#), à Dahej, en Inde, dans l'état du Gujarat, a produit, en 2014, 38 530 t de chlorométhanes, avec des capacités de production de 60 000 t/an de chlorure de méthylène, 40 000 t/an de chloroforme et 10 000 t/an de tétrachlorure de carbone.

Au Japon : la production est assurée par [Tokuyama](#) et [Shin Etsu](#).

SITUATION FRANCAISE : en 2015.

Production :

- [Inovyn](#) à Tavaux (39), avec une production de chlorure de méthylène, chloroforme et perchloréthylène.

- [Arkema](#) produit du chlorure de méthyle à Jarrie (38), avec 55 000 t/an et du trichloro-1,1,1 éthane à Saint-Auban (04), avec 50 000 t/an.

- [KemOne](#) produit l'ensemble des chlorométhanes à Lavéra (13), avec une capacité de production de 130 000 t/an.

Commerce extérieur :

Chlorures de méthyle et d'éthyle :

- Exportations : 9 508 t vers l'Allemagne à 57 %, l'Italie à 24 %, l'Espagne à 14 %.

- Importations : 9 245 t d'Allemagne à 91 %.

Chlorure de méthylène :

- Exportations : 32 882 t vers la Belgique à 26 %, la Turquie à 19 %, l'Espagne à 17 %, l'Italie à 12 %.

- Importations : 7 905 t du Royaume Uni à 33 %, des Pays Bas à 23 %, d'Allemagne à 22 %, de Belgique à 12 %.

Chloroforme :

- Exportations : confidentielles.

- Importations : 152 t d'Espagne à 16 %, de Belgique à 16 %, de Pologne à 14 %, d'Allemagne à 14 %, du Royaume Uni à 14 %.

Tétrachlorure de carbone :

- Exportations : confidentielles.

- Importations : 12 706 t d'Italie à 39 %, du Royaume Uni à 27 %, des Pays Bas à 22 %, d'Allemagne à 12 %.

Trichloréthylène :

- Exportations : 19 t vers la Côte d'Ivoire à 32 %, la Suisse à 21 %, le Congo à 11 %, le Togo à 11 %.

- Importations : 3 704 t, des Etats-Unis à 85 %, d'Allemagne à 6 %.

Perchloréthylène :

- Exportations : 22 374 t vers la Belgique à 52 %, le Royaume Uni à 15 %, l'Italie à 14 %, la Russie à 9 %.

- Importations : 2 785 t d'Allemagne à 58 %, de Belgique à 24 %, de République tchèque à 10 %.

UTILISATIONS :

Consommations :

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 | | Europe de l'Ouest* | Etats-Unis |
|-----------------------|----------|----------|-----------------------|------------------|
| | 2004 | 1980 | 2011 | |
| Chlorure de méthylène | 25 000 t | 28 000 t | 104 000 t | 91 000 t (2000) |
| Trichloréthylène | 7 300 t | 49 000 t | 10 000 t (en 2010) | 78 000 t (1998) |
| Perchloréthylène | 9 400 t | 38 000 t | 41 000 t | 161 000 t (2004) |

Sources : ECSA pour l'Europe de l'Ouest

* L'Europe de l'Ouest prend ici en compte l'Union européenne, la Norvège, la Suisse et la Turquie.

Chlorure de méthyle : répartition de la consommation, en 2011, sur un total mondial de 2 millions de t.

| | | | |
|-------------------|------|--------------|------|
| Etats-Unis | 35 % | Japon | 10 % |
| Europe de l'Ouest | 25 % | Thaïlande | 8 % |
| Chine | 15 % | Corée du Sud | 5 % |

Source : IHS

Le chlorure de méthyle représente, en 2012, la moitié de la consommation de chlorométhanés.

Chlorure de méthylène : répartition de la consommation, en 2011.

| | | | |
|-------------------|------|--------------|-----|
| Chine | 40 % | Japon | 5 % |
| Europe de l'Ouest | 15 % | Corée du Sud | 3 % |
| Inde | 10 % | Indonésie | 2 % |
| Etats-Unis | 9 % | Thaïlande | 2 % |

Source : IHS

Chloroforme : répartition de la consommation, en 2011.

| | | | |
|-------------------|------|---------|-----|
| Chine | 60 % | Inde | 6 % |
| Europe de l'Ouest | 10 % | Japon | 4 % |
| Etats-Unis | 10 % | Mexique | 2 % |

Source : IHS

Tétrachlorure de carbone : répartition de la consommation, en 2011.

| | | | |
|-------------------|------|-------|------|
| Europe de l'Ouest | 33 % | Inde | 10 % |
| Etats-Unis | 30 % | Japon | 5 % |
| Chine | 10 % | | |

Source : IHS

Trichloréthylène : en 2011, la consommation mondiale est de 429 500 t. Répartition de la consommation, en 2014 :

| | | | |
|------------|------|-------------------|-----|
| Chine | 52 % | Japon | 7 % |
| Etats-Unis | 24 % | Europe de l'Ouest | 6 % |

Source : IHS

Perchloréthylène : répartition de la consommation, en 2014 :

| | | | |
|------------|------|-------------------|------|
| Etats-Unis | 41 % | Europe de l'Ouest | 10 % |
| Chine | 32 % | | |

Source : IHS

Trichloro-1,1,1 éthane : répartition de la consommation, en 2014 :

| | | | |
|------------|------|-------------------|------|
| Etats-Unis | 64 % | Europe de l'Ouest | 36 % |
|------------|------|-------------------|------|

Source : IHS

Secteurs d'utilisation :

Chlorure de méthyle : c'est un intermédiaire de synthèse de divers produits (c'est un agent de méthylation en synthèse organique). Répartition de la consommation mondiale, en 2011 :

| | | | |
|----------------------|------|-----------------------------------|-----|
| Silicones | 84 % | Herbicides | 2 % |
| Méthylcellulose | 4 % | Caoutchouc butyle | 1 % |
| Ammonium quaternaire | 3 % | | |

Source : IHS

- Obtention des chlorométhanés supérieurs, par le procédé au [méthanol](#) (voir ci-dessus).
- Produit de départ, avec le [silicium](#), pour la fabrication des [silicones](#), en formant du diméthylchlorosilane (voir le chapitre : [silicium, silice](#)).
- Fabrication de la méthylcellulose pour les industries cosmétiques et textiles.
- L'ammonium quaternaire est destiné à la production de tensio-actifs.
- Dans le traitement de l'eau, il est utilisé comme flocculant.
- Comme solvant utilisé dans l'extraction d'huiles essentielles en parfumerie.

Chlorure de méthylène : principalement comme solvant, dans le décapage des peintures et en pharmacie.

- 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.
- Utilisé pour la fabrication du HFC-32 destiné à se substituer, en réfrigération, au HCFC-22.
- Fabrication de fibres et de films de triacétate de cellulose.

Chloroforme :

- Il est principalement, à 95 %, utilisé pour synthétiser le chlorodifluorométhane, CHClF_2 , ou HCFC-22, employé en réfrigération et intermédiaire pour l'élaboration 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.

Tétrachlorure de carbone :

- Intermédiaire de synthèse du 1,1,1,3,3,-pentafluoropropane (HFC-245fa) agent d'expansion de mousses, du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (HFC-365mfc) agent d'expansion de mousses et solvant ainsi que du 2,3,3,3-tétrafluoropropène (HFO-1234yf) utilisé comme réfrigérant.

Trichloréthylène : principalement comme intermédiaire chimique pour 80 % des utilisations, en 2010, dans l'Union européenne et à 20 % comme solvant, principalement dans le dégraissage des métaux, en phase vapeur.

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

Perchloréthylène : principalement dans le nettoyage à sec des vêtements.

- Dégraissage, à température élevée, des métaux. 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.
- 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.

La consommation de trichloréthylène comme solvant était, dans l'Union européenne de 184 000 t en 1984. Cette utilisation représentait 75 % de la consommation. En 2006, elle a chuté à 25 000 t et, en 2010, à 10 000 t.

Dégraissage des métaux :

L'interdiction du trichloro-1,1,1 éthane s'est traduite par le développement d'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 était passé de la catégorie 3 des substances cancérigènes à la catégorie 2 « peut causer le cancer » avec une phrase de risque R45 et en 2012, à la catégorie 1B "substance que l'on sait être cancérigène pour l'homme").

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.

Le trichloréthylène est, dans l'Union européenne, interdit à la vente aux particuliers et est réservé à un emploi industriel.

Nettoyage à sec : ce secteur consomme principalement du perchloréthylène. En France, en 2013, fonctionnent 5 200 machines de nettoyage à sec dont 93 % utilisent du perchloréthylène et sont situées dans des locaux contigus à des locaux occupés par des tiers.

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). En France, l'arrêté du 5 décembre 2012, paru au Journal Officiel du 9 décembre 2012, précise qu'à compter du 1^{er} mars 2013, aucune nouvelle installation de machine de nettoyage à sec fonctionnant au perchloréthylène ne pourra être utilisée dans un local contigu à des locaux occupés par des tiers. Les machines déjà installées dans ce type de local seront progressivement interdites : celles mises en service avant 1999 seront interdites le 1^{er} septembre 2014 et finalement toutes seront interdites à compter du 1^{er} janvier 2022.

Les produits de substitution proposés sont : l'éther tert-butylique du dipropylèneglycol, le dibutoxyméthane, les hydrocarbures en C9-C13, le décaméthylcyclopentasiloxane.

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.

Régénération et recyclage : 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.

Par ailleurs, le recyclage des solvants utilisés comme intermédiaires de fabrication de produits chimiques, est 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). 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) 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 la société Speichim Processing qui exploite les sites de Saint Vulbas (01), Mourenx (64) et Beaufort (39).
- [Brabant](#) à Tressin (59) : 10 000 t/an.
- [Suez Environnement](#), à Beautor (02), avec 20 000 t/an.

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 Séché 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.
- Rouen (76).
- [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).
- [Suez Environnement](#) incinère des déchets chlorés à Pont de Claix (38).

Les producteurs de produits chlorés tels que Arkema, Kem One et Solvay possèdent leurs propres unités d'incinération. 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.

TOXICITE ET PROTECTION DE L'ENVIRONNEMENT :

La principale voie d'introduction du **chlorure de méthylène** chez l'homme est la voie respiratoire avec, comme cible principale, le système nerveux central.

L'Union européenne l'a classé en catégorie 3, substance préoccupante pour l'homme en raison d'effets cancérogène possibles.

Le trichloréthylène, considéré cancérogène de catégorie 1B par l'[International Agency for Research on Cancer](#) (IARC) depuis le 2012, est classé toxique.

Dans l'Union européenne, les fabricants et distributeurs de trichloréthylène ont rédigé une [Charte](#), les engageant à ne fournir ce produit que si l'utilisateur est muni d'installations fermées destinées au dégraissage des métaux.

Il est interdit à la vente aux particuliers, dans l'Union européenne, lorsque sa présence dans un produit est supérieure à 0,1 %.

En France, les valeurs limite et moyenne d'exposition, respectivement de 200 et 75 ppm, sont particulièrement élevées. Le [Scientific Committee on Occupational Exposure Limits \(Scoel\)](#) recommande, depuis avril 2009, une valeur limite de 30 ppm (164 mg/m³) et une valeur moyenne d'exposition de 10 ppm (55 mg/m³).

Le perchloréthylène est absorbé à l'état gazeux par inhalation et à l'état liquide par la peau. Il a des répercussions sur le système nerveux et les reins.

Il est classé cancérogène possible (catégorie 3) par l'Union européenne et cancérogène probable (catégorie 2A) par l'[International Agency for Research on Cancer](#) (IARC)

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^{er} 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.

