

SOLVANTS CHLORES 2019

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 2013, 6,5 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
États-Unis	4 600		

Source : IHS

Dans l'Union européenne, en 2010, la consommation de solvants est de 5 millions de t dont, en 2008, celle 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'utilisation : 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'embrober facilement les fibres de carbone,
- acétate d'éthyle : dans les vernis à ongles et comme dissolvant,

- éthers de glycol : composants de nettoyants 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 : chlorométhane.

- [Chlorure de méthyle](#),
- [Chlorure de méthylène](#),
- [Chloroforme](#),
- [Tétrachlorure de carbone](#).

Dérivés de l'éthylène :

- [Trichloréthylène](#),
- [Perchloréthylène](#), ou méthylchloroforme.

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.

Quelques données physico-chimiques

	Nom UICPA	Formule chimique	Température d'ébullition (°C)
Chlorure de méthyle	Chlorométhane	CH ₃ Cl	- 24
Chlorure de méthylène	Dichlorométhane	CH ₂ Cl ₂	40,1
Chloroforme	Trichlorométhane	CHCl ₃	61
Tétrachlorure de carbone	Tétrachlorométhane	CCl ₄	76
Trichloréthylène	1,1,2-trichloroéthène	ClHC=CCl ₂	86,7
Perchloréthylène	Tétrachloroéthène	Cl ₂ C=CCl ₂	121,2
Trichloro-1,1,1 éthane	1,1,1-trichloroéthane	H ₃ C-CCl ₃	73,8

Parmi ces composés chlorés seulement les produits suivants sont, en 2020, utilisés comme solvants industriels :

- Chlorure de méthylène.

- Trichloréthylène.
- Perchloréthylène.

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

Fabrication industrielle

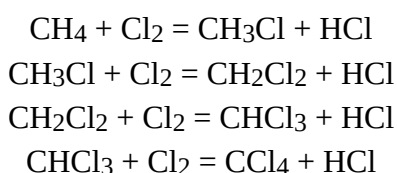
Ils sont produits par synthèse industrielle.

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

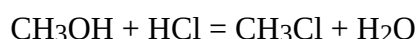
Ils peuvent être préparés directement par chloration du [méthane](#), c'est le procédé le plus ancien qui représentait, en 2004, 15 % de la production, ou à partir du [méthanol](#). Le tétrachlorure de carbone peut être aussi obtenu lors de la fabrication du perchloréthylène (voir ce produit).

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](#).

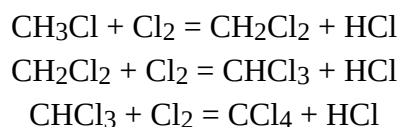


Le chlorure d'hydrogène est éliminé par dissolution dans l'eau. Les différents chlorométhanés sont séparés par distillation. Ce procédé est utilisé, en France, par [Inovyn](#) à Tavaux (39), avec une capacité de production de chlorométhanés de 70 000 t/an. Par ailleurs [Inovyn](#) produit des chlorométhanés à Rosignano, en Italie avec une capacité de production de 30 000 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 :



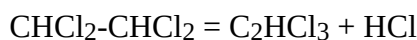
Les divers chlorométhanés sont ensuite séparés par distillation.

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.

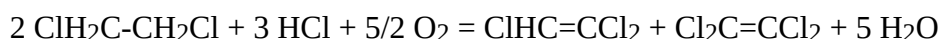
Trichloréthylène

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 tétrachloroéthanes 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.

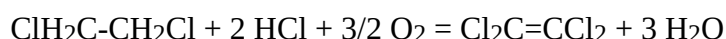
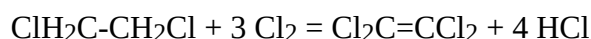


- D'autres procédés hydrogènent le perchloréthylène ou craquent un mélange de tétrachloroéthanes et de pentachloroéthane (CHCl₂-CCl₃).

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 Inovyn 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. Le trichloro-1,1,1 éthane formé est expédié à l'usine de Pierre-Bénite (69) du groupe afin de synthétiser des gaz fluorés et du [polyfluorure de vinylidène](#).

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 (COCl₂) et du [chlorure d'hydrogène](#). La stabilisation est assurée par des amines (triéthylamine...) associées ou non à des antioxydants (phénols substitués...).

Productions

Chlorométhanés : en 2014.

	Nombre d'usines	en milliers de t Capacité annuelle de production	Production
Chine	16	2 150	1 450
Europe	6	660	500
États-Unis	3	420	380
Inde	4	210	195
Japon	3	185	140
Russie	3	80	60
Corée du Sud	1	80	60
Total	35	3 785	2 785

Sources : [Nolan Sherry & Associate et EMPA, SPARC Workshop, octobre 2015](#)

Productions par produit : voir les produits correspondants : [chlorure de méthyle](#), [chlorure de méthylène](#), [chloroforme](#), [tétrachlorure de carbone](#), [trichloréthylène](#), [perchloréthylène](#), [trichloro-1,1,1 éthane](#).

Principaux producteurs :

En Chine :

- [Juhua Group Corporation](#), possède, en Chine, une capacité de production de 460 000 t/an de chlorométhanés 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 formée en juillet 2015 entre [Ineos](#) et [Solvay](#), est devenue, en juillet 2016, propriété totale de Ineos. Produit des chlorométhanés et du perchloréthylène à Tavaux, en France, avec 70 000 t/an et Rosignano, en Italie, avec 30 000 t/an.
- [Nouryon](#), issu de [AkzoNobel](#) produit des chlorométhanés à Francfort, en Allemagne, avec 150 000 t/an. A annoncé pour 2020 une augmentation de sa capacité de production de plus de 30 %.
- [KemOne](#) produit des chlorométhanés 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](#) produit des chlorométhanés et du trichloréthylène à Onesti, en Roumanie.
- [Spolchemie](#), produit du perchloréthylène en République tchèque.

Aux États-Unis :

La production de chlorure de méthyle est assurée principalement par les producteurs de silicones :

- [Dow](#) à Carrollton, dans le Kentucky et Midland, dans le Michigan,
- [Momentum](#), à Waterford, dans l'État de New-York.

La production de l'ensemble des 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.
- [Westlake Chemical](#) à Lake Charles, en Louisiane.

En Inde :

- [GFL Limited](#), à Dahej, en Inde, dans l'état du Gujarat, a produit, en 2016-17, 64 760 t de chlorométhanés avec une capacité de production de 108 500 t/an.
- [Gujarat Alkalies and Chemicals](#), à Vodadara, en Inde, dans l'état du Gujarat, a produit, en 2018-19, 51 325 t de chlorométhanés.

Au Japon :

- La production est assurée par [Tokuyama](#) et [Shin Etsu](#).

Situation française

Productions :

- Chlorures de méthyle et d'éthyle : 28 764 t, en 2017.
- Chlorure de méthylène : 44 411 t, en 2019.
- Chloroforme : 42 459 t, en 2019.

Les productions des autres produits sont confidentielles.

Producteurs :

- [Inovyn](#) à Tavaux (39), avec une production de chlorure de méthylène, chloroforme et perchloréthylène et 70 000 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.
- [KemOne](#) produit l'ensemble des chlorométhanés à Lavéra (13), avec une capacité de production de 130 000 t/an.

Commerce extérieur : voir pour les différents produits : [chlorure de méthyle](#), [chlorure de méthylène](#), [chloroforme](#), [tétrachlorure de carbone](#), [trichloréthylène](#), [perchloréthylène](#), [trichloro-1,1,1 éthane](#).

Utilisations

Consommation de solvants chlorés : au cours des dernières décennies, les consommations de solvants chlorés ont fortement diminué.

Consommations par produits : voir les produits correspondants : [chlorure de méthyle](#), [chlorure de méthylène](#), [chloroforme](#), [tétrachlorure de carbone](#), [trichloréthylène](#), [perchloréthylène](#), [trichloro-1,1,1 éthane](#).

Secteurs d'utilisation par produit : voir les produits correspondants : [chlorure de méthyle](#), [chlorure de méthylène](#), [chloroforme](#), [tétrachlorure de carbone](#), [trichloréthylène](#), [perchloréthylène](#), [trichloro-1,1,1 éthane](#).

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 : voir le produit [perchloréthylène](#).

Recyclage et élimination

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, Inovyn 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.
- [SARPI](#) (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](#), 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).
- [SARPI](#) (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](#) incinère des déchets chlorés à Pont de Claix (38).
- Les producteurs de produits chlorés tels que Arkema, Kem One et Inovyn 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.

Toxicité et protection de l'environnement

Voir pour chaque produit : [chlorure de méthyle](#), [chlorure de méthylène](#), [chloroforme](#), [tétrachlorure de carbone](#), [trichloréthylène](#), [perchloréthylène](#), [trichloro-1,1,1 éthane](#).