

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

Dernière mise à jour : 05/04/2006

RESPONSABLE DU PROGRAMME

J.-M. BRIGNON : jean-marc.brignon@ineris.fr

EXPERTS AYANT PARTICIPE A LA REDACTION

S. SUREAU

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

SOMMAIRE

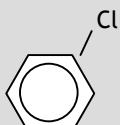
1	Généralités	3
1.1	Définition et caractéristiques principales	3
1.2	Réglementation	4
2	Production et utilisation.....	6
2.1	Production et vente	6
2.2	Utilisations.....	7
3	Rejets et présence dans l'environnement	8
3.1	Comportement dans l'environnement	8
3.2	Présence dans l'environnement	9
3.3	Principales sources de rejet.....	9
3.4	Rejets industriels : fabrication de chlorobenzène et utilisation industrielle	10
3.5	Rejets liés à l'utilisation domestique de produits	11
3.6	Pollutions historiques	11
4	Possibilités de réduction des rejets.....	12
4.1	Techniques de traitement des milieux pollués	12
4.2	Traitement des effluents gazeux	12
4.3	Stations d'épuration.....	13
4.4	Recyclage	13
4.5	Produits de substitution.....	14
5	Aspects économiques	15
5.1	Place de la substance dans l'économie Française	15
5.2	Impact économique des mesures de réduction.....	16
6	Conclusions	17
7	Références.....	18
7.1	Industriels interrogés.....	18
7.2	Bibliographie	18

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

1 GENERALITES

1.1 Définition et caractéristiques principales

Tableau 1.1. Présentation du chlorobenzène.

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	Synonymes	Forme physique (*)
Chlorobenzène C_6H_5Cl 	108-90-7	203-628-5	Chlorobenzol MCB Chlorure de phényle Monochlorobenzene Benzene chloride Benzene chloro	Liquide incolore

(*) dans les conditions ambiantes habituelles

Le chlorobenzène est un composé aromatique monocyclique dans lequel un des atomes d'hydrogène du noyau benzénique a été substitué par un atome de chlore (Table 1.1). La présence d'un atome de chlore sur un noyau benzénique va donner à cette molécule de nombreuses propriétés chimiques. Elle va, en particulier, permettre des réactions d'addition nucléophiles sur le noyau benzénique (réaction de nitration par exemple), ou des réactions de substitutions avec l'atome de chlore. Cette molécule peut donc être à la base de nombreuses réactions chimiques utilisant un noyau aromatique.

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

1.2 Réglementation

1.2.1 Classification

En France, selon l'INRS (1997), le chlorobenzène est classé comme une substance toxique (Xn, R20), nocive pour l'environnement (N; R51/53). Elle est également inflammable (R10)¹.

Certains conseils d'utilisation sont nécessaires à son utilisation et son stockage :

- Conserver hors de la portée des enfants (S2)
- Eviter le contact avec la peau et avec les yeux (S24/25)
- Eviter le rejet dans l'environnement. Consulter les instructions spéciales / la fiche de donnée de sécurité (S61).

1.2.2 Textes législatifs de référence

- **Qualité des eaux destinées à la consommation humaine**

En France et en Europe, le chlorobenzène n'est pas concerné par les deux textes suivants :

- le décret n°2001 - 1220 du 20 décembre 2001 relatif aux eaux destinées à la consommation humaine (à l'exclusion des eaux minérales naturelles) ;
- la directive 98/83/CE du Conseil du 3 novembre 1998 relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine.

Seule l'OMS a édicté des directives de qualité pour l'eau de boisson (OMS, 1996) prenant en compte cette substance : teneur maximale en chlorobenzène acceptable : 300 µg.L⁻¹.

- **Protection de l'environnement**

Sa fabrication et son utilisation dans les installations classées pour la protection de l'environnement sont fortement réglementées², et concernent la liste des rubriques ci-après³ :

¹ la classification du chlorobenzène est réglementée par l'arrêté du 20 avril 1994 relatif à la déclaration, la classification, l'emballage et l'étiquetage des substances chimiques complété par la directive 2004/73/CE de la commission du 29 avril 2004 (29^{ème} adaptation au progrès technique de la directive).

² Décret n°53-578 du 20 mai 1953 modifié relatif à la nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement mise à jour par le Ministère de l'écologie et du développement durable « Nomenclature des installations classées pour la protection de l'environnement » (2002).

CHLOROBENZÈNE (MONOCHLOROBENZÈNE)

- 1171 (fabrication de substances dangereuses pour l'environnement) ;
- 1173 (stockage et emploi de substances dangereuses pour l'environnement) ;
- 1174 (fabrication d'organohalogénés, phosphorés, stanniques) ;
- 1175 (emploi de liquides organohalogénés) ;
- 1185 (CFC) ;
- 2661 (emploi ou réemploi de matières plastiques, caoutchouc) ;
- 2662 (stockage de matières plastiques, caoutchouc) ;
- 2565 (dégraissage des métaux) ;
- 2940 (Application, cuisson, séchage de vernis, , peinture, apprêt, colle, enduit, etc...).

Enfin, les rejets de chlorobenzène sont réglementés par les Arrêtés du 10 juillet 1990⁴, et du 2 février 1998⁵. Plus en détail, ces textes réglementent les rejets de chlorobenzène en tant que substance toxique, bioaccumulable ou nocive pour l'environnement. La teneur limite mensuelle dans ces rejets ne doit donc pas dépasser, 4 mg.L⁻¹ si le rejet dépasse 10 g.j⁻¹. Selon l'arrêté du 20 avril 2005 relatif au programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses, la norme de qualité des eaux a été définie pour le chlorobenzène à 32 µg.L⁻¹.

- **Autres textes**

Le chlorobenzène est un intermédiaire utilisé dans la production de DDT (dichlorodiphényltrichloroéthane). Ce pesticide est strictement réglementé par de nombreuses conventions internationales (Aarhus ; Genève et Stockholm). Son usage est en particulier interdit en France.

³ La liste des rubriques mentionnées est indicative et ne se veut pas exhaustive.

⁴ Arrêté relatif à l'interdiction des rejets de certaines substances dans les eaux souterraines en provenance d'installations classées (JO du 4 août 1990).

⁵ Arrêté relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux émissions de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation (JO du 3 mars 1998).

CHLOROBENZÈNE (MONOCHLOROBENZÈNE)

2 PRODUCTION ET UTILISATION

2.1 Production et vente

2.1.1 Principe de production

Le chlorobenzène est obtenu par chloration du benzène en présence d'un catalyseur (chlorure ferrique, stannique ou alumineux). On obtient ainsi un mélange de produits composé de chlorobenzène, dichlorobenzène et d'autres produits chimiquement voisins qu'il faut séparer par distillation et cristallisation.

Le chlorobenzène de qualité technique est généralement pur à 99 % et, selon un rapport édité par le Gouvernement du Canada (1992), les principales impuretés qu'il renferme sont du benzène (<0,05%) et du dichlorobenzène (<0,1%).

2.1.2 Production

Le déclin de la production de chlorobenzène à partir de 1960, aux USA, résulte de deux causes principales :

- abandon du chlorobenzène pour la fabrication de phénol et d'aniline,
- baisse, voire arrêt, de la production des pesticides ou insecticides (DDT) utilisant le chlorobenzène comme intermédiaire chimique dans leur fabrication.

Aujourd'hui, le phénol est produit dans le monde, à près de 90% à partir du cumène (IPPC, 2003). On en produit, en France, à partir de cette molécule, en moyenne 150 kt/an. La production à partir de chlorobenzène, même si elle peut toujours exister reste donc très marginale. De même, l'aniline est aujourd'hui produit en très grande majorité à partir de nitrobenzène. Dans ces conditions, la production de chlorobenzène a subi le même déclin en Europe et en France (SHD, 2005).

Selon l'ESIS (2005), les producteurs en Europe sont essentiellement Bayer, BASF (Allemagne), Monsanto (Belgique), Zeneca (Royaume-Unis).

Seul le site de production français, l'usine Arkema de Jarrie a produit du chlorobenzène jusqu'en 2002. Il servait ensuite lors de la production d'herbicides et de fongicides (anti-mites...). Toutefois, suite aux interdictions d'utilisation de nombreux produits issus du chlorobenzène (DDT et autres produits dérivés), le maintien des unités de production des chlorobenzènes est apparu impossible. Ces unités ont donc été démantelées et la production des chlorobenzènes n'est plus une activité du groupe Arkema. Il n'y a donc plus d'usine de production de chlorobenzène en France, sauf peut être des productions marginales. Ces informations nous ont d'ailleurs été confirmées par le Syndicat des Halogènes et Dérivés.

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

En revanche, l'usine Rhodia Organique (Mulhouse Dornach) semble toujours utiliser du chlorobenzène pour la synthèse de nitrochlorobenzène.

2.2 Utilisations

Selon Srour (cité dans Euro Chlor, 1999), en 1987, un total de 97 000 t de chlorobenzène a été utilisé en Europe de l'ouest pour les usages suivants :

- fabrication des nitrochlorobenzènes ⁶ 75 000 t (77%) ;
- autres transformations chimiques 15 000 t (16%)
- solvant de procédés 5 000 t (5%)
- Autres solvants (ex : fabrication de produits phytosanitaires) 2 000 t (2%).

Ainsi, comme le confirment diverses sources (EPA, 2005 ; Eurochlor, 1999), le chlorobenzène est, dans une large majorité des cas, utilisé comme intermédiaire réactionnel dans la fabrication d'autres produits chimiques (nitrochlorobenzène). Ces composés sont à la base de nombreuses réactions chimiques, en particulier les réactions utilisant des amines aromatiques (aniline) et les alcools aromatiques. Ces réactions ont de nombreuses applications comme la fabrication de colorants/teintures et surtout d'insecticides organiques (DDT). Toutefois dans tous ces produits finis, le chlorobenzène n'est pas présent sous une forme libre, notamment le DDT.

En outre, le chlorobenzène sert également comme solvant ou agent d'extraction dans certaines réactions chimiques (production de di-isocyanate de méthylène et insecticide). Ainsi, dans son panorama sur l'utilisation des solvants, l'INRS (2005) indique que 350 t de chlorobenzène sont utilisées chaque année en France pour la formulation de préparations solvantées utilisées dans l'agrochimie. Selon le SHD (2005), ces solvants ne sont pas produits en France. En revanche, il est toujours possible d'en importer pour les utiliser dans des formulations. Le chlorobenzène peut servir également comme dégraissant dans les industries textiles et métallurgiques. Ces utilisations restent toutefois marginales. Lors de ces différentes utilisations, cette substance n'est pas présente sous forme libre dans les produits finis, mais elle peut être présente dans les effluents liquides ou gazeux.

⁶ Substance utilisée pour la synthèse des produits phytosanitaires regroupés sous le nom de leur substance active : le carbofuran (Acta, 2004).

CHLOROBENZÈNE (MONOCHLOROBENZÈNE)

Le chlorobenzène peut également être utilisé comme solvant dans les adhésifs, les peintures, et les vernis. Dans ces derniers cas, il est directement présent dans les produits finis et peut donc se volatiliser dans l'environnement ou être rejeté dans les eaux. Toutefois cette utilisation semble avoir aujourd'hui disparu du fait des réglementations sur l'utilisation des solvants chlorés. L'INRS ne les mentionne d'ailleurs pas dans son panorama sur l'utilisation de solvants (2005).

Enfin, d'autres utilisations peuvent être mentionnées mais elles ne semblent pas représenter une quantité importante de produits. On peut ainsi citer l'utilisation de chlorobenzène dans des produits de nettoyage à sec, en tant qu'agent de gonflement des fibres dans l'industrie textile (EPA, 2005 ; INERIS, 2005), comme fluide diélectrique et fluide de transfert de chaleur (INERIS, 2005) ou encore comme répulsif à action contre les taupes.

De façon générale, le chlorobenzène est donc une substance de base utilisée lors de synthèses chimiques et 95% des quantités totales utilisées sont transformées, dans des systèmes fermés, en produits intermédiaires et finaux (Euro Chlor, 1999).

3 REJETS ET PRESENCE DANS L'ENVIRONNEMENT

3.1 Comportement dans l'environnement

Compte tenu du potentiel de dégradation par photolyse et biodégradation, le chlorobenzène est relativement peu persistant dans l'environnement.

Dans l'atmosphère, le chlorobenzène est présent sous forme de vapeur, il est dégradé par réaction photochimique sous forme de radicaux hydroxylés. Sa demi-vie est de 21 jours (Atkinson, 1989).

Dans l'eau, la demi-vie mesurée a été établie à 17,5 heures (eau distillée) et à 3,8 heures dans une eau de rivière (Mansour 1996). Suite à un rejet de chlorobenzène dans l'eau, la dissipation de cette substance s'effectue majoritairement par évaporation (EPA, 2005) : le temps de demi-vie pour l'évaporation est de ~4,5 heures dans des conditions de vent modérées. A ce premier phénomène s'additionne l'adsorption sur les matières en suspension et les sédiments (INERIS, 2005).

Dans le sol, la mobilité du chlorobenzène est modérée à élevée (HSDB, 2003; Walton *et al.*, 1992). La volatilisation de cette substance à partir de sols humides est donc probablement une voie de transfert privilégiée vers d'autres compartiments environnementaux.

CHLOROBENZÈNE (MONOCHLOROBENZÈNE)

La biodégradation du chlorobenzène dans les compartiments terrestres est variable : absence de minéralisation dans le sol après 8 mois ou des demi-vies de biodégradation de 200 à 600 jours (expériences menées à partir de consortium bactérien). De plus, il a été observé que le temps de minéralisation est considérablement réduit lors d'ajout de phosphate et d'ammonium dans les sols (INERIS, 2005) ou lors de la présence d'une source de carbone pour les microorganismes (Callahan et al. 1979).

3.2 Présence dans l'environnement

Le chlorobenzène présent dans l'environnement fait partie de la famille des composés organiques volatils et est d'origine anthropique. La concentration atmosphérique en chlorobenzène est évaluée à 0,1 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ dans ATSDR (1990) et Howard (1989). Des pourcentages indicatifs de partition de cette substance entre les différents compartiments de l'environnement ont été obtenus (Table 3.1) par Mackay et Patterson (1990) par modélisation.

Table 3.2. Partition du chlorobenzène entre les différents compartiments de l'environnement selon (Mackay and Patterson, 1990)

Compartiment	%
Air	99,52
Eau	0,44
Sol	0,02
Sédiment	0,02

3.3 Principales sources de rejet

Les émissions de chlorobenzène dans l'environnement se font très majoritairement vers l'atmosphère. Elles ont pour origine les rejets industriels des usines fabricant ou utilisant le chlorobenzène. Les émissions sont dues pour l'essentiel aux pertes par volatilisation se produisant au cours de l'utilisation de chlorobenzène dans les différentes applications industrielles (INERIS, 2005 ; EPA, 2005), en particulier lorsqu'il est utilisé en tant que solvant ou dégraissant et qu'il ne subit donc pas de transformations. Pour limiter ces rejets, les modes de fabrication font intervenir des systèmes fermés, mais ces émissions ne peuvent pas être totalement évitées.

Au cours de ces différents processus industriels, le chlorobenzène peut également être rejeté dans les effluents aqueux des usines (eaux de rinçage...). Ces rejets représentent la source principale de pollution de l'eau (INERIS, 2005).

CHLOROBENZÈNE (MONOCHLOROBENZÈNE)

3.4 Rejets industriels : fabrication de chlorobenzène et utilisation industrielle

Euro Chlor (association représentant l'industrie du chlore) rapporte les émissions de chlorobenzène (Euro Chlor, 1999) par les industries européennes dans l'air (Fig. 3.1a) et dans l'eau (Fig. 3.1b).

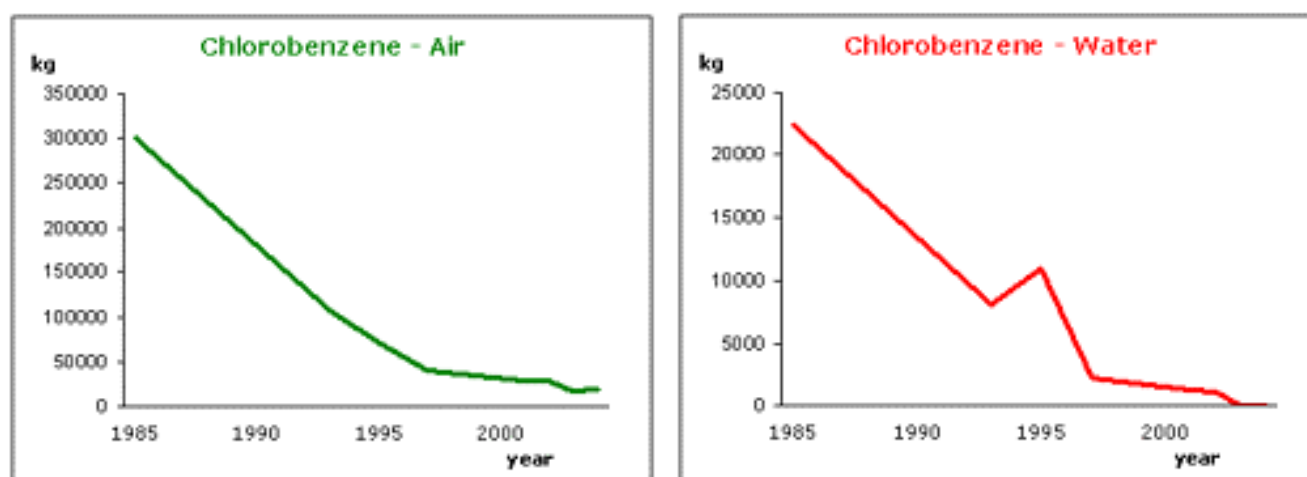


Figure 3.4. Emissions industrielles de chlorobenzène (en kg) d'après Euro Chlore (1999) :
A : dans le compartiment aérien ; B : dans l'eau.

Ces graphiques confirment l'importance des rejets atmosphériques du chlorobenzène, puisque les quantités émises dans l'air sont 10 fois plus grandes que celles émises dans l'eau. Néanmoins, on constate pour l'ensemble des substances chlorées (y compris le chlorobenzène), entre 1985 et 2004, une réduction de ~99% (en masse) des quantités rejetées dans l'eau et ~93% de celles rejetées dans l'air (Euro Chlor, 1999).

CHLOROBENZÈNE (MONOCHLOROBENZÈNE)

Lors d'un premier inventaire des émissions polluantes réalisé entre 1991 et 2000 dans 9 régions françaises, on estimait que le flux total de chlorobenzène, émis par des installations industrielles était de 69 kg.j^{-1} (République française, 2005). De même, dans le cadre de l'action nationale de recherche et de réduction des substance dangereuses dans l'eau, des mesures ponctuelles ont été réalisées à la sortie de près d'un millier d'ICPE. Il apparaît que le flux total de chlorobenzène issu de ces installations est de 49 kg.j^{-1} en 2003/2004. Enfin, en région Rhône-Alpes, où deux inventaires des rejets de micropolluants, par des établissements industriels, ont été réalisés en 1993 et 1998, on constate une baisse des émissions de chlorobenzène. Ainsi, le flux total qui représentait 67 kg.j^{-1} en 1993 a baissé à 8 kg.j^{-1} en 1998. Ces résultats, confirment tout d'abord que les émissions de chlorobenzène dans les milieux aqueux diminuent. En outre, les rejets sont dus pour l'essentiel au secteur de la chimie et de la parachimie. On retrouve en particulier des traces de chlorobenzène dans les effluents aqueux des usines Rhodia de Mulhouse ($0,7 \text{ kg.j}^{-1}$) et Arkema de Jarrie (DRIRE Alsace, 1998 ; DRIRE Rhône-Alpes, 2004). Néanmoins, pour cette dernière, nous ne disposons pas de mesures réalisées après l'arrêt des unités de production de chlorobenzène en 2002.

Enfin, selon le gouvernement du Canada (1992), l'élimination de déchets industriels par incinération est également une source de contamination de l'environnement par le chlorobenzène. Il sont aussi détectés dans les rejets d'usines d'incinération d'ordures ménagères (ASTEE, 2003).

3.5 Rejets liés à l'utilisation domestique de produits

L'usage non industriel de produits contenant du chlorobenzène n'est pas considéré comme une voie d'émission significative (EPA, 2005). Ces rejets proviennent essentiellement des vapeurs de peintures, vernis et autres adhésifs ayant le chlorobenzène comme solvant. Un déversement de ces produits dans l'environnement pourra également entraîner une pollution de l'eau.

3.6 Pollutions historiques

Le chlorobenzène est à la base de l'acide picrique qui fut utilisé pendant la Première Guerre Mondiale sous le nom de mélinite pour le chargement des obus.

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

4 POSSIBILITES DE REDUCTION DES REJETS

4.1 Techniques de traitement des milieux pollués

4.1.1 Traitement par ultra-sons

Des techniques de dégradation du chlorobenzène par l'usage d'ultra-sons ont été expérimentées en laboratoire (Kruus *et al.*, 1997, Jiang *et al.*, 2002). Néanmoins, à ce jour, aucune application pratique de ces techniques n'a été rapportée.

4.1.2 Bioremédiation

Différentes techniques de dégradation microbienne du chlorobenzène (ou bioremédiation) présent dans des eaux souterraines ou des sols ont été testées in-vitro (Alfreider *et al.*, 2003 ; Jechorek *et al.*, 2003 ; Muller *et al.*, 2003 ; Vogt *et al.*, 2004).

4.1.3 Epuration naturelle

Le Cemagref (2000) a prouvé, suite à des expérimentations de terrain que des zones d'herbe, implantées judicieusement sur un bassin versant à vocation agricole, sont capables de retenir une grande partie des pesticides véhiculés par les eaux de ruissellement (dont ceux contenant du chlorobenzène). L'épuration s'effectue par adsorption des substances sur la matrice minérale constituant le sol et/ou par dégradation microbienne in-situ (Monferrán *et al.*, 2005).

Ce type de système d'épuration naturelle, peut être utilisé en complément de la promotion de bonnes pratiques agricoles.

4.2 Traitement des effluents gazeux

Le chlorobenzène étant un COV, le traitement des effluents gazeux contenant de tels composés est donc d'une grande importance. Nous n'avons pas identifié d'informations sur des traitements spécifiques au chlorobenzène ; on rappelle ci-après quelques informations générales sur le traitement des COV.

Selon les experts du programme INTERREG III (2005), les COV sont actuellement traités selon deux grandes familles de techniques :

- Les techniques récupératrices et en particulier l'adsorption qui représente 10% des procédés en fonctionnement ;

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

- Les techniques destructives que sont l'oxydation thermique ou catalytique qui représentent 80% des traitement mais où l'oxydation en présence d'un catalyseur ne représentent que 5% de ce traitement.

Pourtant c'est ce dernier procédé qui semble le plus intéressant puisqu'il permet à la fois d'abaisser la température de combustion et donc de réaliser des économies d'énergie, mais aussi d'éviter la formation de NOx. Par ailleurs, la grande sélectivité de l'oxydation catalytique peut également éviter la formation de composés intermédiaires bien plus toxiques que les COV de départ ou de chlore. Cependant, les catalyseurs ont tendance à se désactiver au cours du temps.

Des études sont actuellement menées pour développer des catalyseurs permettant d'éliminer les COV chlorés par oxydation totale. Une étude est également menée pour développer une méthode de valorisation des COV par hydrodéchloration catalytique (Interreg III, 2005). Cette méthode aurait l'avantage de transformer les COV en produits chimiques organiques à valeur commerciale et/ou à contenu énergétique. Enfin une dernière étude est le développement d'adsorbants nouveaux pour la séparation et la récupération par adsorption de COV⁷.

4.3 Stations d'épuration

Il est difficile de trouver un procédé de traitement spécifique adapté au chlorobenzène. De plus, la décomposition de composés organiques halogénés par des traitements biochimiques peut poser quelques problèmes. Leur décomposition est parfois difficile ou impossible pour les micro-organismes et la concentration des effluents doit rester la plus stable et la plus basse possible. Pour résoudre ces problèmes on peut effectuer des traitements primaires, soit avec du charbon actif, soit par un procédé thermochimique (oxydation à haute température et basse pression) (Dilla, W., *et al.*, 1995). Dans ce dernier cas, on peut également utiliser des catalyseurs qui vont aider à la réaction d'oxydation. Dans le cas du charbon actif, plusieurs sources (Lenntech, chemviron Carbon, correspondance personnelle) indiquent que le chlorobenzène présente une très grande probabilité d'être efficacement adsorbé sur le charbon actif (<http://www.lenntech.com/fran%C3%A7ais/adsorption.htm>).

4.4 Recyclage

D'autres solutions peuvent être envisagées pour réduire les rejets de chlorobenzène telles que son recyclage. Lorsqu'il est utilisé en tant que solvant lors de procédés de fabrication, il peut être envisagé de le régénérer par distillation.

⁷ D'autres études de Huang Y. *et al.*, (2003), de Ukisu Y. *et al.*, (2000) et de Keane M.A *et al.*, (2001) peuvent également être consultées.

CHLOROBENZÈNE (MONOCHLOROBENZÈNE)

4.5 Produits de substitution

4.5.1 Synthèse du phénol :

Pendant longtemps, le chlorobenzène a été utilisé pour produire du phénol, intermédiaire réactionnel très utilisé en chimie. La synthèse de ce phénol consiste en une hydrolyse basique à chaud (350°C) du chlorobenzène.

A la place du chlorobenzène, le phénol peut être produit à partir du cumène⁸ :

Selon la Société Française de Chimie, en 1994, la capacité de production de cumène en France était de 200 000 t et était dédiée à la production de phénol à hauteur de 150 000 t. Ces deux composés sont toujours produits en France par la seule usine Rhodia de Roussillon (38).

Il est à signaler que cette synthèse du phénol à partir du cumène a diminué de façon significative les quantités de chlorobenzène utilisées aux Etats-Unis à partir de 1960. Toutefois aucune étude n'a démontré une évolution semblable en Europe.

4.5.2 Synthèse de l'aniline

Le chlorobenzène peut être utilisé comme réactif dans la synthèse de l'aniline. Ce composé est synthétisé en chauffant de l'ammoniaque avec du chlorobenzène en présence d'un catalyseur (cuivre).

L'aniline peut également être produite à partir du benzène en deux étapes. La première étape consiste en la nitration du benzène par de l'acide nitrique. Puis le nitrobenzène ainsi formé est réduit en aniline grâce à l'ajout d'un agent de réduction (catalyseur).

Comme pour la synthèse du phénol, la synthèse de l'aniline, même si elle évite l'utilisation de chlorobenzène fait intervenir du benzène, autre substance visée par la Directive 76/464/CE de la Directive Cadre Eau. On peut donc dans ces conditions s'interroger sur l'intérêt environnemental de telles synthèses. On peut néanmoins signaler qu'elles ne font pas intervenir de composés chlorés dont la synthèse nécessite celle de chlore (souvent polluante et coûteuse en énergie).

⁸ aujourd'hui, selon l'agence américaine de protection de l'environnement, le cumène ne semble pas être toxique pour l'environnement. En revanche, sa synthèse fait intervenir le benzène, inscrit à la liste des substances chimiques dangereuses prioritaires de la Directive Cadre Eau.

CHLOROBENZÈNE (MONOCHLOROBENZÈNE)

4.5.3 Synthèse du nitrochlorobenzène.

Le chlorobenzène rentre dans la production de nitrochlorobenzène. Ce composé est synthétisé par nitration de chlorobenzène grâce à l'acide nitrique et en présence d'acide sulfurique. On obtient alors un mélange de trois molécules :

- le p-nitrochlorobenzène (65%) ;
- le o-nitrochlorobenzène (34%) ;
- le m-nitrochlorobenzène (1%).

Ces molécules de nitrochlorobenzène servent ensuite à la synthèse de pesticides, de produits intermédiaires (25%) et de colorants (40%).

En France, l'entreprise Rhodia organique Mulhouse Dornach possède une unité de fabrication de nitrochlorobenzène qui sert ensuite à la synthèse d'intermédiaires réactionnels. Toutefois, il semble que cette unité soit la seule fonctionnant en France.

A ce jour il ne semble pas exister d'autre méthode de synthèse de nitrochlorobenzène.

4.5.4 Autres produits de substitution.

En tant que solvant, le chlorobenzène peut être facilement substitué, que ce soit dans les peintures ou dans les produits phytosanitaires. Ainsi, certaines peintures ne contiennent pas de chlorobenzène, en particulier lorsqu'elles sont employées comme peintures fongicides dans certaines industries comme l'agro-alimentaire. On peut ainsi signaler le cas de l'entreprise ARTILIN qui propose des peintures à l'eau, sans chlorobenzène, labellisées « vertes ».

De façon générale, la consommation des solvants chlorés a énormément diminué, en Europe, depuis trente ans, passant de 920 000 à 220 000 t/an. Cette diminution s'est traduite, le plus souvent, par l'emploi de solvants de substitution, ou par le développement de techniques sans solvant.

5 ASPECTS ECONOMIQUES

5.1 Place de la substance dans l'économie Française

En France, l'usine Rhodia Organique Mulhouse Dornach utilise du chlorobenzène pour la synthèse de nitrochlorobenzène.

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

L'usine Arkema de Jarrie a également produit du chlorobenzène jusqu'en 2002. Il servait en particulier à la production d'herbicides et de fongicides (anti-mites...). Après des études technico-économiques, le maintien des unités de production et de transformation de chlorobenzène est apparu impossible. Ces unités ont donc été démantelées et la production de chlorobenzène n'est plus une activité du groupe Arkema.

Utilisé en tant que solvant, le chlorobenzène, avec 350 t, ne représente que 1% de la consommation de solvants halogénés en France (INRS, 2005).

5.2 Impact économique des mesures de réduction

On peut estimer le coût de la réduction des émissions de COV par les industriels en étudiant le marché de la lutte contre les Composés Organiques Volatils. Celui-ci a été estimé à 32,4 M€ en 2004, en augmentation de 20% par rapport à 2003. Il devrait encore continuer à augmenter de 20% en 2005, pour atteindre 38,8 M€ (Actu® environnement, 2005).

Les procédés de traitement des COV ont des coûts qui vont dépendre du type d'installation et du débit de gaz. On peut citer plusieurs installations (Alcimed, 2002) :

Tableau 5.1. Coût comparatifs de quelques installations industrielles de traitement des COV.

	Entreprise	Secteur d'activité	Technique	Débit nominal (Nm ³ /h)	Coût d'investissement
Procédés destructifs	Georges frères	Imprimerie offset	Thermique récupératif	4820	0,27 M€
	Rentsch	Fabrication d'emballages en carton et papier	Thermique régénératif	60 000	1,8 M€
	IBM France	Fabrication de matériel électronique	Catalytique récupératif	25 000	0,72 M€
	Onduline production	Fabrication de produits minéraux	Catalytique régénératif	12 000	0,4 M€
Procédés récupératifs	Smith & Nephew	Fabrication de produits pharmaceutiques	Adsorption sur charbon actif	55 000	0,53 M€
	Duwicquet	Dégraissage et peinture de pièces métalliques	Condensation	200 t par an de solvant récupéré	0,23 M€

CHLOROBENZÈNE (MONOCHLOROBENZÈNE)

En se basant sur le prix des importations (Direction générale des douanes, 2005) le prix du cumène s'est établi en 2004 autour de 830 €.t⁻¹. Alors que le prix du chlorobenzène s'est établi à 900 €.t⁻¹ pour la même période. La synthèse du phénol est donc plus intéressante économiquement en utilisant du cumène. Même si nous ne connaissons pas le prix du nitrobenzène, il est intéressant de constater que le prix de l'aniline en 2004 était similaire au prix du chlorobenzène. Il semble donc plus intéressant de produire de l'aniline à partir du nitrobenzène qu'à partir du chlorobenzène. De façon générale, les substituants au chlorobenzène, utilisés comme intermédiaires réactionnels, paraissent plus intéressants économiquement.

De même, selon les industriels interrogés, le coût de la régénération et de la réutilisation des solvants est aujourd'hui plus faible que le coût d'achat d'un solvant neuf auquel il faut ajouter le coût de la destruction après utilisation.

6 CONCLUSIONS

Le chlorobenzène est un composé aromatique halogéné volatil. Il est utilisé essentiellement pour la synthèse du nitrochlorobenzène, et comme solvant. Toutefois, ces usages sont devenus rares, et comme la plupart des composés et solvants halogénés, sa production a été en constante diminution depuis trente ans. Il n'est d'ailleurs plus synthétisé en France depuis la fermeture des unités de production de l'usine Arkema de Jarrie. Aujourd'hui le chlorobenzène n'est plus utilisé que dans les rares cas où il n'existe pas de produits de substitution. Sa consommation comme solvant est pratiquement nulle.

Les émissions de chlorobenzène se font avant tout vers l'atmosphère, et sont dues aux rejets industriels liés à son utilisation. Ces émissions sont en diminution constante depuis de nombreuses années.

En outre, dans de nombreuses synthèses, où le chlorobenzène était utilisé comme intermédiaire réactionnels (synthèse du phénol et de l'aniline), les industriels utilisent aujourd'hui des produits de substitutions. La consommation de chlorobenzène a donc pour ces usages fortement diminué. De plus, de nombreux produits issus de la fabrication du chlorobenzène sont aujourd'hui interdits en France (DDTet dérivés). Cette substance n'est plus utilisée que dans de rares applications et pour des synthèses où il n'existe pas d'autre substituant (nitrochlorobenzène).

Face à ces baisses de consommation, la production de chlorobenzène s'avère aujourd'hui non intéressante économiquement. Face à ce constat, et au regard des évolutions des émissions en Europe, on peut penser que les rejets de chlorobenzène continueront à baisser en France, mais modérément puisqu'ils sont déjà faibles.

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

7 REFERENCES

7.1 Industriels interrogés

Usine Arkema de Jarrie

SHD, syndicat des halogènes et dérivés.

Groupe Chimirec

Entreprise chemviron Carbon

7.2 Bibliographie

ACTA, Association de Coordination Technique Agricole, 2004. Index phytosanitaire, 40^{ème} édition, 804p.

Alfreider, A., Vogt C. and Babel, W., 2003. Expression of chlorocatechol 1,2-dioxygenase and chlorocatechol 2,3-dioxygenase genes in chlorobenzene-contaminated subsurface samples. Applied and Environmental Microbiology, 69, 1372-1376.

Association scientifique et technique de l'eau et de l'environnement (ASTEE), Guide pour l'évaluation du risque sanitaire dans le cadre de l'étude d'impact d'une U.I.O.M., Novembre 2003

Atkinson, R. 1989. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds. Journal of Physical Chemistry, Data Monograph No. 1. NY: American Institut of Physics and American Chemical Society.

ATSDR, 1990. Toxicological Profiles: Chlorobenzene. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Atlanta. (<http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>).

Bodart, V., 1999. Optimisation de la production d'une biomasse adaptée à la dégradation des chlorobenzènes, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, 33p.

Callahan, M. A., Slimak, N. W., Gabel I.P., May, C.F., Fowler, J.R., Freed, P., Jennings, R.L., Durfee, F.C., Whitmore, B., Maestri, W.R., Mabey, B.R.H. and C. G., 1979. Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants. Vol. 1. 72-78. EPA-440/4 79-029a and b. Monitoring and Dam Support Division, U.S. Environmental Protection Agency. Washington, D.C., Washington.

Cemagref, 2000. L'herbe pour piéger les pesticides. (http://www.cemagref.fr/Informations/DossiersThematiques/AgriculturePropreRaisonnee/EnBref/Herbe_pour_pieger.pdf)

Direction générale des douanes, 2005. Le chiffre du commerce extérieur, Cumène.

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

DNCREL (Determination of Noncancer Chronic Reference Exposure Levels), 2000. Chronic Toxicity Summary: Chlorobenzene, Batch 2A, 60-65.

DRIRE Alsace (1998), Bilan 1998, l'industrie et l'environnement en Alsace, (<http://www.drire.gouv.fr/alsace/environnement/bilan98/>)

DRIRE Rhône-alpes (2002), le bilan de l'environnement industriel en Rhône-Alpes, (<http://www.rhone-alpes.drire.gouv.fr/environnement/portailenvironnement/BEI2002/eau/actions.html>)

EPA, 2005. Technical Factsheet on : Chlorobenzene (<http://www.epa.gov/OGWDW/dwh/t-voc/chlorobe.html>).

ESIS (European chemical substance information system) (2005), chlorobenzene, (<http://ecb.jrc.it/existing-chemicals/>)

Euro Chlor, 1999. Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment, OSPARCOM Region - North Sea : Monochlorobenzene. 30p.

Gouvernement du Canada, 1992. Liste des substances d'intérêt prioritaire, Rapport d'évaluation n°3: Chlorobenzène. 22p. (ISBN 0-662-97787-4).

Howard, P.H., 1989. Chlorobenzene. Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals. Washington, Lewis, vol 1.

HSDB, 2003. Chlorobenzene. Hazardous Substances Data Bank, National Library of Medicine. (<http://www.toxnet.nlm.nih.gov>).

Huang, Y et al, 2003, Chlorobenzenes removal from municipal solid waste incineration fly ash by surfactant-assisted column flotation, *Chemosphere*, 52, pp 735-743.

INERIS, 2005. Fiches de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : Chlorobenzène, 38 p. (<http://chimie.ineris.fr/fr/lespdf/metodexpchron/chlorobenzene.pdf>).

INRS, 2005. Panorama de l'utilisation des solvants en France fin 2004.

INRS, (1997). Fiche toxicologique n°23: Chlorobenzène. 6p.

INTERREG III, (2005). Dépollution des rejets de composés organiques volatils (COV). (http://www.univ-littoral.fr/rech/prog_euro/inte_cov.htm)

Jechorek, M., Wendlandt, K.-D. and Beck, M., 2003. Cometabolic degradation of chlorinated aromatic compounds. *Journal of Biotechnology*, 102, 93-98.

Jiang, Y., Petrier, C. and Waite, T. D., 2002. Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions. *Ultrasonics Sonochemistry*, 9, 317-323.

Keane, M.A., Murzin D.Y., 2001. A kinetic treatment of the gas phase hydrodechlorination of chlorobenzene over nickel/silica: beyond conventional kinetics, *Chemical Engineering Science*, 56, pp. 3185-3195.

CHLOROBENZENE (MONOCHLOROBENZENE)

Kruus, P., Burk, R. C., Entezari, M. H. and Otson, R., 1997. Sonication of aqueous solutions of chlorobenzene. *Ultrasonics Sonochemistry*, 4, 229-233.

Mackay, D., Patterson, S., 1990. Fugacity models, in: Karcher, W. Bevillers, J. (Eds); *Practical applications of quantitative activity relations in environmental chemistry and toxicology*. 433-460.

Mansour, M., 1996. Abiotic degradation of pesticides and other organic chemicals in aquatic systems. *Pestic Outlook*, 7, 9-10.

Monferran, M.V., Echenique, J.R. and Wunderlin, D.A., 2005. Degradation of chlorobenzenes by a strain of *Acidovorax avenae* isolated from a polluted aquifer. *Chemosphere*, 61, 98-106.

Muller, T. A., Werlen, C., Spain, J. and van der Meer, J. R., 2003. Evolution of a chlorobenzene degradative pathway among bacteria in a contaminated groundwater mediated by a genomic island in *Ralstonia*. *Environmental Microbiology*, 5, 163-173.

Ogata, M. and Shimada, Y., 1983. Differences in urinary monochlorobenzene metabolites between rats and humans. *Int Arch Occup Environ Health*, 53, 51-57.

OMS, 1996. Guidelines for drinking-water quality. Genève, World Health Organization, International Programme on Chemical Safety, 949 p., 2nd édition.

Ukisu, Y. et al, 2000, Catalytic dechlorination of aromatic chlorides with noble-metal catalysts under mild conditions: approach to practical use, *Applied Catalysis B:Environmental*, 27, pp. 97-104.

Vignes J.L, André, G., Kapala, F. et al, 1998. Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux ; Solvants chlorés, Société française de chimie, 7^{ème} édition, 1996-2005

Vogt, C., Alfreider, A., Lorbeer, H., Hoffmann, D., Wuensche L. and Babe, W., 2004. Bioremediation of chlorobenzene-contaminated ground water in an in situ reactor mediated by hydrogen peroxide. *Journal of Contaminant Hydrology*, 68, 121-141.

Walton, B.T., Hendricks, M.S., Anderson, T.A., Griest, W.H., Merriweather, R., Beauchamp, J.J. and Francis, C.W., 1992. Soil sorption of volatile and semivolatile organic compounds in a mixture. *J Environ Qual*, 21, 552-558.