

Les CFC et leurs substituts

par Alfred MATHIS
Lycée Jean Rostand - 67000 Strasbourg

RÉSUMÉ

Dans cet article il est donné un aperçu sur les caractéristiques et les applications des CFC et de leurs substituts. Le codage utilisé pour la dénomination de ces produits est également donné. Enfin on ne peut pas parler des CFC sans évoquer et discuter la problématique de la couche d'ozone stratosphérique.

1. GÉNÉRALITÉS SUR LES CFC

1.1. Que sont les CFC ?

Ce sigle correspond à la dénomination : chlorofluorocarbone. Il s'agit donc de molécules comportant uniquement des atomes de carbone, de chlore et de fluor, et pour certaines des atomes d'hydrogène.

Les produits industriels correspondants sont surtout les dérivés du méthane et de l'éthane. On les trouve dans le commerce sous diverses dénominations : Fréon - Halocarbones - Frigene - Forane (Elf Atochem) - Blend (Du Pont de Nemours).

Ce sont les propriétés physiques, chimiques et toxicologiques qui rendent ces produits particulièrement intéressants.

Le tableau 1 donne quelques exemples de ces composés. Parmi ceux-ci le trichlorofluorométhane et le dichlorodifluorométhane étaient les plus importants du point de vue du tonnage utilisé.

Produit	CFCl ₃	CF ₂ Cl ₂	CHFCl ₂	CHF ₂ Cl	CF ₂ Cl - CFCl ₂	CF ₂ Cl - CF ₂ Cl
Symbole	F 11	F 12	F 21	F 22	F 113	F 114

Tableau 1

1.2. Utilisation des CFC

En Europe l'utilisation des CFC se répartissait de la façon suivante :

- gaz propulseur dans les aérosols : 51,5 %
- agent d'expansion dans la fabrication des mousses et des matières d'emballage : 32,6 %
- fluide frigorigère : 10,6 %
- solvant et produit de lutte contre les incendies : 5,3 %

On trouvera ci-après un exemple d'utilisation comme générateur d'aérosol.

Forme : Aérosol.	
Propriétés : Antibiotique, anti-inflammatoire.	
Composition :	
Fusafungine	1,18 g
Excipient q.s.p.	100,00 g
Générateur d'aérosol de 20 ml contenant 5 ml de solution et 15 ml de dichlorodifluorométhane (0,05 g de fusafungine).	
Visa PC 708C293	Visa NL 871

Locabiotol
pressurisé

 **Les Laboratoires Servier**
Gidy - 45400 Fleury-les-Aubrais
France

1.3. Bref historique de l'apparition des produits sur le marché

Le tableau 2 donne un aperçu chronologique de l'apparition sur le marché des CFC [1].

Année	Produit	Formule
1930	Dichlorodifluorométhane -1, 1-dichloro -1,2,2,2-tétrafluoroéthane	CCl_2F_2 $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CF}_3$
1932	Trichlorofluorométhane -1, 1,2-trichloro -1,2,2,-trifluoroéthane	CCl_3F $\text{CCl}_2\text{F}-\text{CClF}_2$
1935	Chlorodifluorométhane	CHClF_2
1963	Mélange azéotropique CHClF_2 et CClF_2CF_3	
1967	Mélange azéotropique CHF_3 et CClF_3	

Tableau 2

1.4. Principales propriétés attendues de ces produits

- Composition chimique stable dans les différentes conditions d'utilisation.
- Non inflammable et non explosif en mélange avec l'air.

- Sans effet sur la santé des utilisateurs.
- Sans action sur les denrées alimentaires.
- Sans odeur ou avec une faible odeur non désagréable.
- Fuite facile à détecter.
- Pas d'affinité pour les constituants de l'atmosphère.
- Peu coûteux.
- D'un approvisionnement facile.

Pour les CFC utilisés comme fluides frigorigènes il faut en plus :

- chaleur latente de vaporisation élevée,
- température d'ébullition sous pression atmosphérique basse,
- faible volume massique de la vapeur saturée,
- température critique élevée,
- pas d'action sur les lubrifiants employés conjointement avec le fluide,
- pas d'action sur les métaux constituant le circuit, ni sur les joints.

Aucun des fluides employés ne possède l'ensemble de ces propriétés. Parmi les fluides réfrigérants, le dichlorodifluorométhane F 12, est celui qui possède le plus grand nombre des qualités demandées.

1.5. Les dérivés chlorés naturels

Il n'est pas rare d'entendre que les dérivés halogénés, et les chlorés en particulier, n'existent pas à l'état naturel. Ceci n'est pas exact.

Parmi les dérivés chlorés naturels, le plus abondant est très certainement le monochlorométhane CH_3Cl qui se forme dans diverses circonstances :

- par des bactéries et micro-organismes marins,
- lors de la décomposition du bois par les champignons,
- lors de la combustion du bois (incendies de forêts).

Chaque année plusieurs centaines de milliers de tonnes de ce produit apparaissent ainsi naturellement [2] et [3].

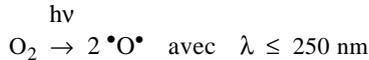
A ne pas oublier les gaz et les particules d'origine volcanique émis en permanence et parfois même directement dans la stratosphère (Pinatubo).

En 1992 on connaissait cinq cents composés naturels chlorés. On en avait dénombré trente en 1968, soixante-cinq en 1971 et cent soixante-et-onze en 1973 [4].

1.6. Destruction de la couche d'ozone et CFC

1.6.1. La couche d'ozone stratosphérique

L'ozone est synthétisé dans la stratosphère au niveau des régions équatoriales à partir de molécules d'oxygène selon le mécanisme suivant [5] :

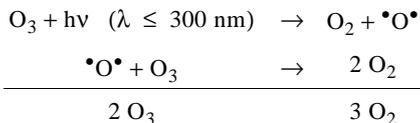


M étant une substance inerte comme du diazote.

La formation de l'ozone dépend de la concentration en molécules de dioxygène et de l'énergie du rayonnement solaire. C'est à trente-cinq kilomètres d'altitude que l'on rencontre les conditions optimales de formation de l'ozone. Dans la troposphère par contre, le mécanisme de formation de l'ozone, qui est alors nocif, est très différent.

L'ozone stratosphérique formé dans les régions de l'Équateur migre ensuite vers le nord et le sud. Au niveau des Pôles il n'y a pratiquement plus de production d'ozone car le rayonnement solaire n'y est plus assez intense. Mais c'est aux Pôles que l'on a cependant la plus grande concentration en ozone stratosphérique car, à nouveau à cause du faible rayonnement solaire, l'ozone n'y est pas non plus décomposé [6].

La décomposition de l'ozone se fait selon :



Ceci est un bilan simplifié car d'autres réactions interviennent également.

La quantité d'ozone est mesurée en unité **Dobson** (DU = Dobson Unit). Selon la saison la quantité d'ozone atteint des valeurs de 250 DU à l'Équateur et 400 à 500 DU au Pôle Nord. En Europe on a une valeur moyenne annuelle de 300 DU.

Sachant que 1 DU correspond à une couche d'ozone d'épaisseur 0,01 mm, on peut en déduire l'épaisseur que prendrait la couche d'ozone stratosphérique ramenée à la pression atmosphérique ambiante. En réalité l'ozone stratosphérique est dispersé entre les altitudes de dix à trente-cinq kilomètres environ.

Le figure 1 représente la variation de la concentration de l'ozone avec l'altitude ainsi que le profil de température.

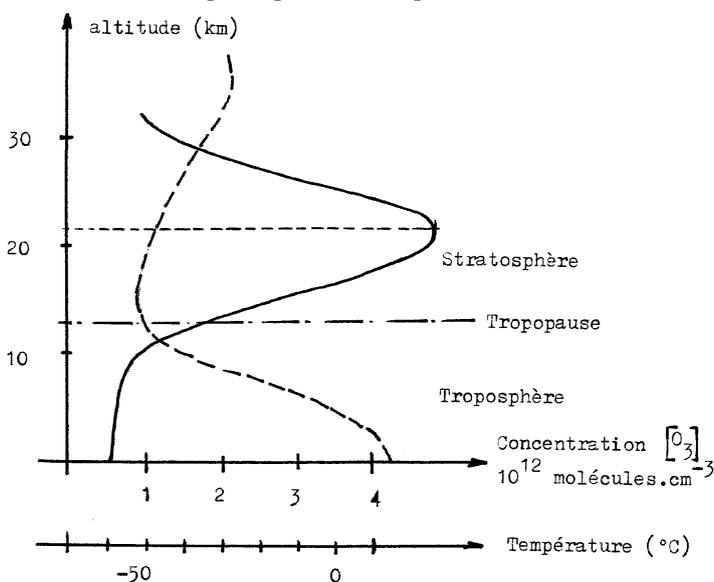


Figure 1 : Concentration en ozone ————— et profil de température - - - - - dans l'atmosphère terrestre (Hémisphère Nord sous une latitude moyenne de 45° en été).

La mesure de la quantité d'ozone se fait à l'aide d'un interféromètre Michelson [7]. La première mesure de la répartition verticale de l'ozone

dans l'atmosphère a été faite en 1934 par Erich et Viktor (père et fils) REGENER, à l'aide d'un spectromètre placé dans un ballon [8].

1.6.2. Le constat

La destruction de la couche d'ozone a atteint des proportions alarmantes. Ainsi en Antarctique, entre quinze et vingt kilomètres d'altitude, 95 % de l'ozone a disparu. Ce trou d'ozone a actuellement une superficie équivalente à celle des U.S.A.

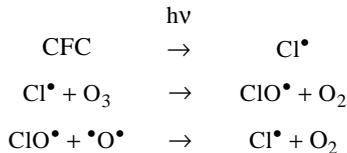
Des études scientifiques confirment que la destruction de l'ozone se produit également sous nos latitudes [9]. C'est surtout en hiver (décembre à mars) que l'on constate une diminution de la quantité d'ozone.

Ainsi, des mesures faites le 28 janvier 1992 à partir du satellite Nimbus 7, à l'aide du TOMS (Total Ozone Mapping Spectrometer), au-dessus de l'Europe Occidentale, donnent une valeur de la quantité d'ozone équivalente à 200 - 220 DU [10]. Normalement, pour le mois de janvier, on a environ 350 DU.

1.6.3. Mécanisme de destruction de l'ozone par les CFC

Lors de la destruction d'objets contenant des CFC (bombes aérosols, réfrigérateurs...), ces derniers sont libérés et arrivent ainsi dans l'atmosphère. Du fait de leur très grande inertie chimique, ils restent dans l'atmosphère sans se décomposer. C'est là que sous l'action des rayons solaires ils subissent une décomposition. C'est la théorie de ROWLAND et MOLINA de 1974 [11].

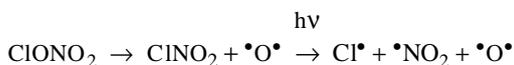
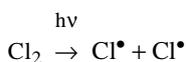
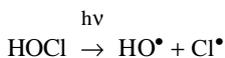
Schématiquement on a les réactions suivantes :



Ce qui donne une réaction en chaîne de destruction de l'ozone. Ces réactions ne représentent cependant qu'un aspect de la destruction de l'ozone stratosphérique. En particulier il faut également faire intervenir les conditions météorologiques sévères des nuits polaires avec des températures atteignant -80°C au niveau de la stratosphère.

Il y a alors formation de nuages de cristaux de glace contenant des espèces chimiques photosensibles telles que HOCl, Cl₂ et ClONO₂ provenant elles-mêmes des réactions entre des atomes de chlore et des molécules de méthane CH₄ ou de radicaux •NO₂.

Le rayonnement solaire provoque la décomposition de ces espèces :



Plus d'une centaine de réactions chimiques concernant le phénomène de destruction de l'ozone sont actuellement discutées.

La figure 2 redonne l'ensemble des réactions du cycle de destruction de l'ozone induit par le chlore.

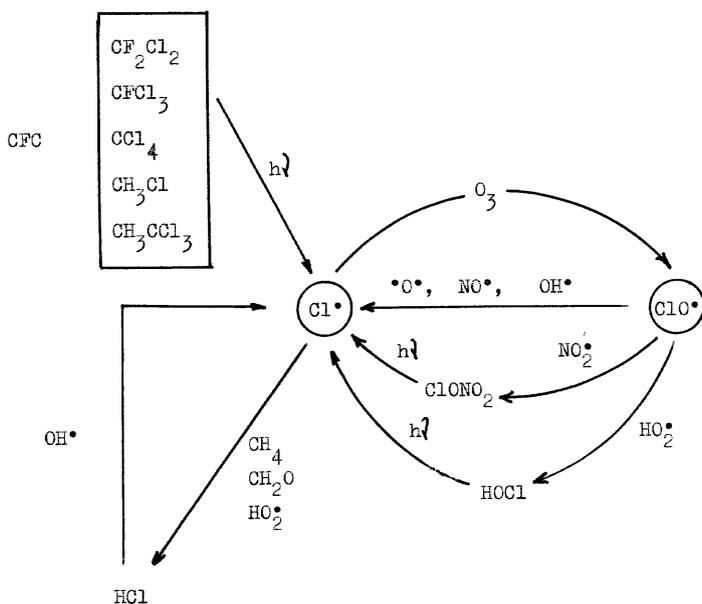


Figure 2 : Réactions de destruction de l'ozone.

Une complication supplémentaire de ces phénomènes provient des phénomènes météorologiques. Ainsi en 1992 il y avait une circulation de masses d'air chaud dans les régions polaires. De telles perturbations ne se laissent évidemment pas bien modéliser d'où la difficulté pour en tenir compte.

L'ensemble de la question reste très discutée [12].

1.7. Conséquence de la destruction de la couche d'ozone

1.7.1. Généralités

La destruction de l'ozone de la stratosphère a un certain nombre de conséquences.

L'ozone étant un gaz absorbant le rayonnement IR, en particulier celui venant de la Terre, il participe à l'effet de serre.

La diminution de la quantité d'ozone dans la stratosphère conduit donc à une diminution de l'effet de serre. Des calculs, sur modèles, ont conduit à la conclusion que la diminution de l'effet de serre due à la destruction de l'ozone compensait l'augmentation de l'effet de serre due aux CFC [9].

1.7.2. Conséquences pour la vie terrestre

La question la plus importante est cependant de connaître les conséquences de l'augmentation de l'intensité du rayonnement ultraviolet, à la surface de la Terre, pour la vie sur notre planète.

On peut classer le rayonnement ultraviolet en trois classes comme le montre la figure 3.

S'il y a moins d'ozone à détruire il y aura une plus grande quantité de rayons UV_B qui parviendront sur la Terre.

Action directe sur l'homme

Une augmentation de l'intensité du rayonnement ultraviolet, en particulier UV_B , conduira à une augmentation des cas de cancer de la peau et des maladies des yeux. De même le système immunitaire peut être affaibli.

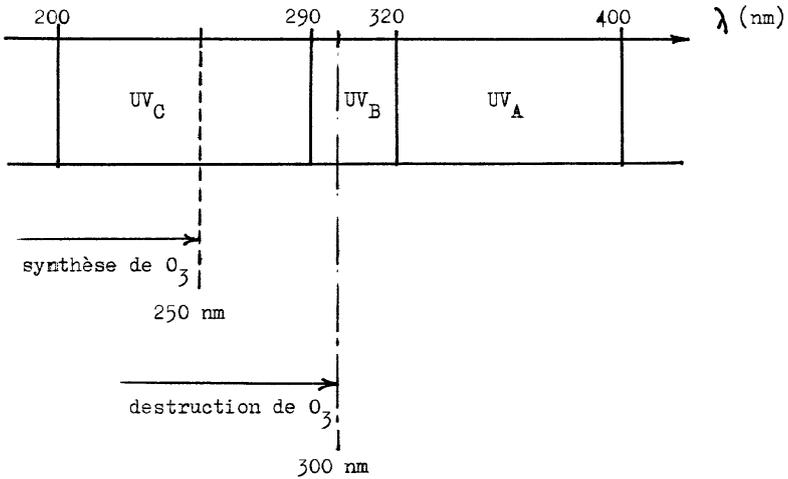


Figure 3 : Rayonnements UV.

La figure 4 représente le «spectre d'action photonique» de l'apparition des érythèmes (coups de soleil) et des cancers de la peau [13]. Pour établir ce graphe on porte en ordonnée le produit de l'intensité du rayonnement et de la sensibilité de la peau en fonction de la longueur d'onde du rayonnement.

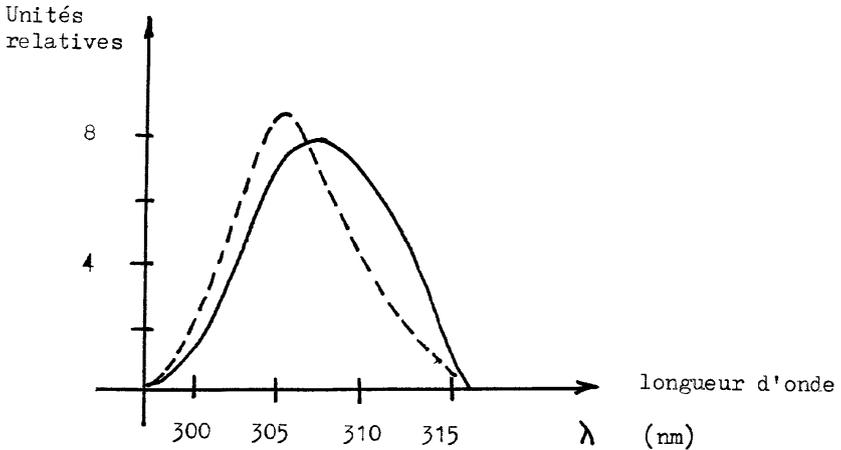


Figure 4 : Influence des rayonnements UV sur la santé.
 Pour une intensité de rayonnement donnée et une sensibilité de peau donnée.
 érythèmes —————
 cancers de la peau - - - - -

On constate donc que pour une peau donnée, certains rayonnements sont plus actifs que d'autres, et, que d'autre part si l'intensité du rayonnement augmente l'activité du rayonnement sur la peau augmente.

Un rayonnement de longueur d'onde 305 nm produira deux fois plus de cancers de la peau qu'un rayonnement de longueur d'onde 310 nm (à l'intensité égale et sur une peau de même sensibilité).

Action sur la nature

Cette action est peut être encore plus grave que la précédente. Il s'agit en particulier des actions sur les plantes et les micro-organismes.

L'augmentation de l'intensité du rayonnement UV au sol conduirait à une diminution de phytoplancton avec comme conséquence immédiate une diminution du zooplancton. Ce dernier constitue cependant la principale ressource alimentaire des poissons. D'où une diminution de la quantité de poissons et de fruits de mer, et donc des problèmes de nourriture dans certaines régions de la Terre.

La croissance des plantes est également influencée défavorablement par l'augmentation du rayonnement UV par inhibition de la photosynthèse [14].

La photosynthèse utilisant du dioxyde de carbone, une diminution du phytoplancton conduira à une augmentation de la quantité de dioxyde de carbone dans l'atmosphère d'où une augmentation de l'effet de serre.

A l'heure actuelle ces éléments constituent des hypothèses élaborées à partir de calculs théoriques basés sur des modèles et des simulations.

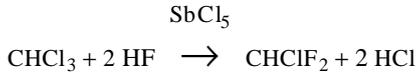
1.8. Effet de serre

La durée de vie très longue des CFC, due à leur grande stabilité chimique, et leur pouvoir absorbant dans l'infrarouge, font des CFC des produits chimiques participant fortement à l'effet de serre [15].

Les CFC hydrogénés sont moins actifs que les dérivés totalement halogénés parce qu'ils sont également moins stables.

1.9. Préparation des CFC

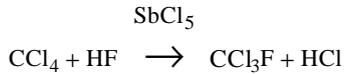
On introduit les atomes de fluor dans les molécules chlorées à l'aide du fluorure d'hydrogène en présence de catalyseur.



Ainsi à partir du trichlorométhane on obtient selon les conditions opératoires du chlorodifluorométhane F 22 ou du trifluorométhane CHF₃ ou F 23.

De même à partir de tétrachlorométhane on obtiendra les dérivés totalement substitués :

- F 11 trichlorofluorométhane,
- F 12 dichlorodifluorométhane,
- F 13 chlorotrifluorométhane,



La préparation des CFC avec deux atomes de carbone se fait selon le même principe.

La figure 5 représente l'évolution de la production mondiale annuelle des fréons F 11 et F 12.

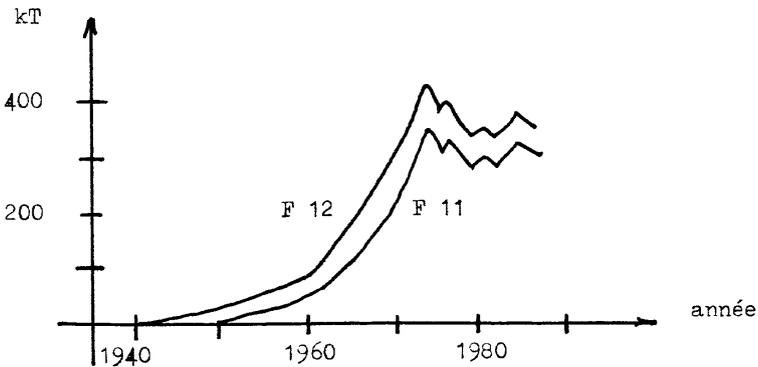


Figure 5 : Production mondiale des F 11 et F 12.

2. NOMENCLATURE

2.1. Généralités

On désigne ces dérivés halogénés particuliers par un symbole F, pour Fréon, ou R pour réfrigérant, suivi de quelques chiffres représentant le nombre d'atomes des différents éléments constituant de la molécule mais sous forme codée.

On voit aussi apparaître selon les producteurs des dénominations spécifiques. Ainsi Du Pont de Nemours commercialise des fluides frigorigènes sous la dénomination SUVA MP 52 ou SUVA HP 81 par exemple. Ces produits sont généralement des mélanges ternaires [16].

2.2. Dénomination générale

Il existe donc :

- les chlorofluorocarbones CFC, totalement substitués,
- les hydrochlorofluorocarbones HCFC, non totalement substitués.

Les substituts des CFC sont dans un premier temps :

- les hydrofluoroalcanes HFA constitués de deux catégories :
 - les hydrofluorocarbones HFC ne contenant plus de chlore,
 - les hydrochlorofluorocarbones HCFC.

Les produits bromés ne contenant pas d'atome d'hydrogène sont appelés :

- les halons.

On trouvera en annexe les règles de la nomenclature des CFC et des HFA [17].

3. LIMITATION DE L'UTILISATION DES CFC ET DE CERTAINS SUBSTITUTS

Chaque année ce sont 1,2 millions de tonnes de CFC qui sont rejetés dans l'atmosphère terrestre par suite de la destruction d'objet et d'appareils qui en contenait (domestique et industriel).

Le congrès de Montréal en septembre 1987 a eu pour objectif de réglementer la baisse de production des CFC dans un délai permettant la mise en place de produits de remplacement : les substituts.

Les congrès des scientifiques de Nairobi (septembre 1989) puis des politiques à Londres (juin 1990) ont conclu à un durcissement du protocole de Montréal.

Enfin la conférence de Copenhague (novembre 1992) [18] et [19] a fixé définitivement les quantités.

Ainsi l'interdiction totale des CFC deviendra effective dès le 31 décembre 1995. Pour la Communauté Européenne (CE) l'arrêt total de la production des CFC est fixé au 31 décembre 1994 [20].

Pour les HCFC, une réduction progressive a été programmée, en attendant les HFC qui sont sans action sur l'ozone mais dont la mise en œuvre industrielle exige encore d'importants travaux de recherche et de développement.

La conférence de Copenhague a donc décidé de réduire la consommation des HCFC selon le plan représenté par la figure 6.

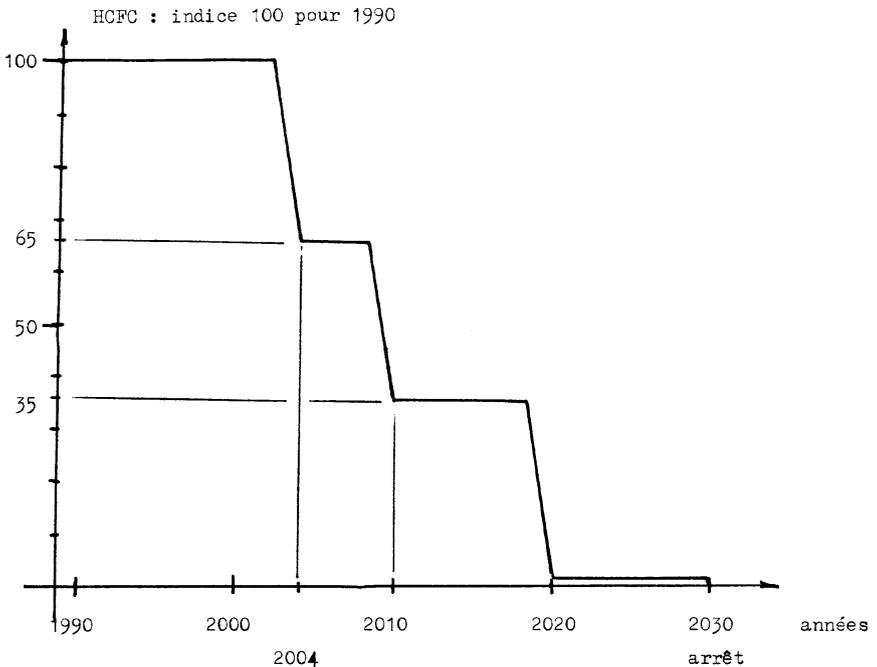


Figure 6 : Réduction de la consommation des HCFC.

Cette conférence a également décidé d'interdire l'emploi des halons utilisés dans les extincteurs à partir du 1^{er} janvier 1994.

4. CARACTÉRISTIQUES

4.1. Toxicité

Les CFC et leurs substituts doivent faire la preuve de leur innocuité pour l'homme. Cela nécessite des études de toxicité allant de l'impact immédiat des nouveaux produits à des doses élevées jusqu'à l'impact à long terme dû aux expositions répétées à faibles doses.

Résultats des tests toxicologiques

Pour les HFA 22, 141 b, 123, 134 a et 141 b, les études autorisent l'usage commercial sans restrictions.

Pour les HFA 124 et 125 les études ont été lancées en septembre 1988. Les résultats seront connus en 1994/1995.

4.2. Impact sur l'environnement

4.2.1. Généralités

Pour réaliser des analyses fiables de l'impact potentiel des nouveaux produits sur l'environnement, les chimistes ont créé un consortium d'étude : l'AFEAS (Alternative Fluorcarbon Environmental Acceptability Study) regroupant trente experts et vingt-deux contre-experts.

Pour caractériser l'impact des CFC et de leurs substituts sur l'environnement on utilise deux coefficients :

Le coefficient d'action sur l'ozone

Il est noté ODP pour Ozone Depletion Potential.

Le R 11 a été pris comme étalon pour les destructeurs potentiels de l'ozone et on lui attribue conventionnellement la valeur ODP = 1.

Le coefficient de contribution à l'effet de serre

Il est noté GWP pour Global Warming Potential.

La valeur 1 a également été attribuée conventionnellement au R 11.

4.2.2. Comparaison de l'action des différents produits

La figure 7 permet la comparaison par rapport au R 11 de l'impact sur l'environnement des différents CFC et substituts.

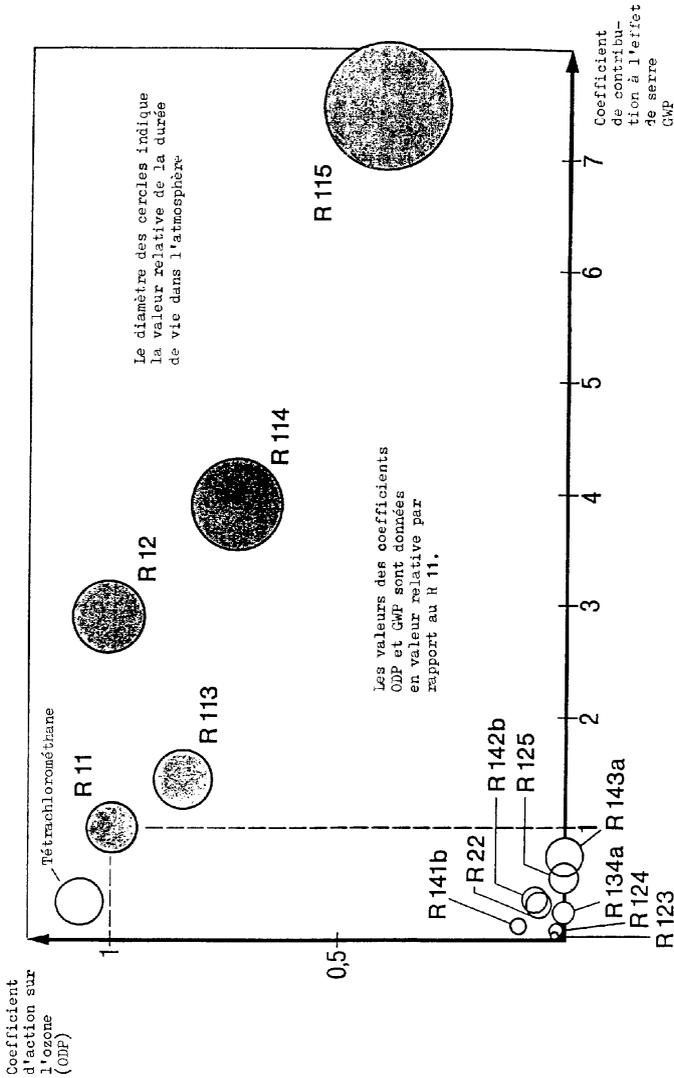


Figure 7 : Coefficient d'action sur l'ozone et coefficient de contribution à l'effet de serre de quelques CFC et substituts.

Constataion : l'absence d'atomes de chlore conduit à des valeurs du coefficient ODP presque nulle.

4.2.3. Durée de vie

Le grande stabilité chimique des CFC et de leurs substitués donne à ces produits une longue durée de vie. En particulier les hydrocarbures perfluorés, qui sont tous d'origine humaine, pourraient poser des problèmes d'accumulation à long terme.

Il est donc important d'avoir une idée aussi précise que possible de leurs durées de vie dans l'atmosphère et des réactions susceptibles d'en provoquer la destruction.

Différentes réactions de destructions ont été étudiées [17] et [21] :

- photolyse à 121,6 nm,
- réactions avec des atomes d'oxygène ou d'hydrogène,
- réactions avec les radicaux $\bullet\text{OH}$,
- thermolyse.

Le tableau 3 donne les résultats.

Produit	CF_3Cl	CCl_3F	CCl_2F_2	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	C_2ClF_5	CH_3CCl_3
Symbole	F 13	F 11	F 12	F 113	F 114	F 115	F 140
Durée de vie moyenne en années	1100	60	120	90	200	400	6

Tableau 3 : Durée de vie moyenne de quelques CFC et HCFC.

La durée de vie est la durée au bout de laquelle la moitié des molécules de réactif ont disparu.

On constate que la présence d'atomes d'hydrogène fragilise la molécule, ce qui empêche les HCFC d'atteindre la couche d'ozone. D'où l'idée de remplacer, du moins pour un certain temps, les CFC totalement substitués par les HCFC contenant donc de l'hydrogène.

4.3. Températures de fusion et d'ébullition

Le figure 8 donne les valeurs correspondantes pour quelques CFC, HCFC et halons.

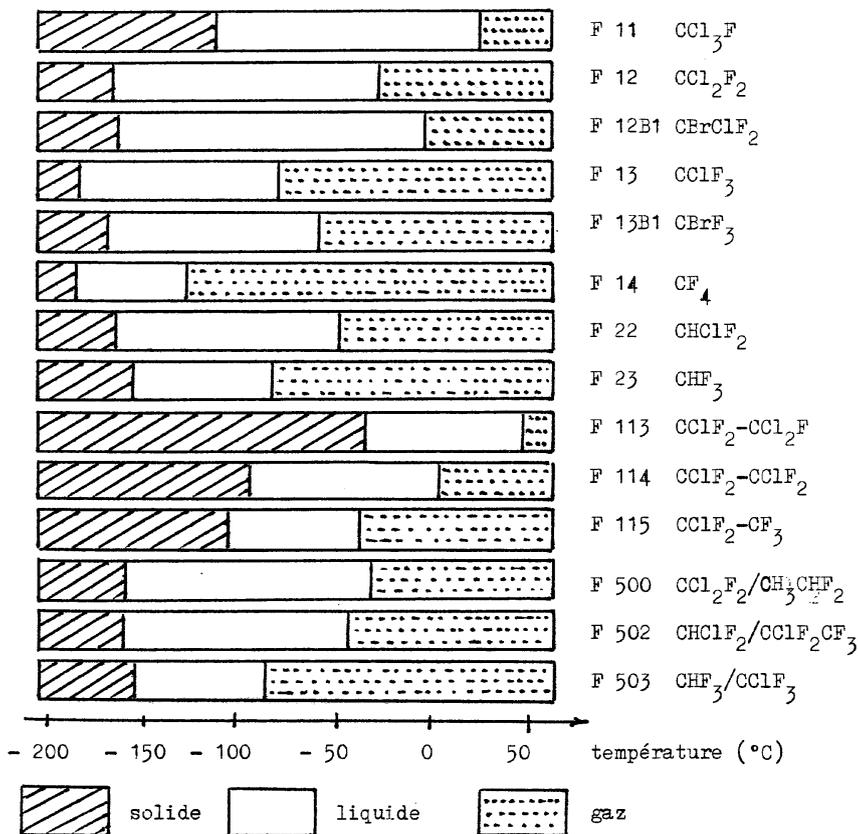


Figure 8 : États physiques des principaux CFC et HCFC.

5. SUBSTITUTS DES CFC

5.1. Généralités

Compte tenu de la réduction des CFC et de l'utilisation limitée des HCFC, il devient urgent de trouver des substituts définitifs.

Un des problèmes qui reste à résoudre avant la mise sur le marché des substituts est celui de leur toxicité. Pour accélérer l'acquisition des données, les producteurs mondiaux se sont associés dans un programme d'études toxicologiques. Il s'agit du «Programme for Alternative Fluorocarbon Toxicity Testing» (PAFT) du 1^{er} décembre 1987 [22].

5.2. Possibilités de remplacement

5.2.1. Cas des aérosols

On utilise déjà actuellement des produits de remplacement parmi lesquels aussi des produits inflammables.

On peut citer :

- des mélanges de propane et de butane,
- des éthers oxydes tel le méthoxyméthane $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$.

Le F 11 peut être remplacé par les produits suivants :

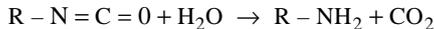
- F 123 ($\text{CHCl}_2 - \text{CF}_3$),
- F 226 ($\text{CHF}_2 - \text{CF}_2 - \text{CClF}_2$),
- F 141 b ($\text{CH}_3 - \text{CCl}_2\text{F}$).

5.2.2. Cas des agents d'expansion

Il est prévu d'utiliser à la place des CFC, pour obtenir l'expansion des mousses et des matières plastiques, du pentane ou du dioxyde de carbone.

Les éléments déterminants pour le choix des substituts sont d'une part la capacité d'expansion et d'autre part la possibilité d'un transfert rapide de la chaleur de réaction.

Actuellement plus d'un million de tonnes de CFC se trouvent retenus dans les mousses de polyuréthanes. L'utilisation du dioxyde de carbone comme agent d'expansion peut se faire en ajoutant au mélange initial de l'eau qui sera mise en contact quand on voudra obtenir la mousse. On a alors la réaction :



En attendant la mise en place de ces nouvelles techniques on utilise des HCFC tels que le F 123 ou le F 134 a.

5.2.3. Cas des techniques frigorifiques

Actuellement on utilise surtout les CFC :

- R 11, R 12 et R 502 pour des températures jusqu'à -50°C ,
- R 13 et R 503 pour des températures jusqu'à -100°C .

Le tableau 4 donne des indications sur les substituts des CFC utilisés dans le domaine de la réfrigération.

CFC	12	114	502	
Substituit	134 a	124	125	SUVA HP 81
Formule	$\text{CH}_2\text{F} - \text{CF}_3$	$\text{CHClF} - \text{CF}_3$	$\text{CHF}_2 - \text{CF}_3$	mélange F 22 / F 125 et propane noté R 290
Toxicité	sans	inconnue	inconnue	inconnue
ODP	0	0,05	0	0,03
Inflammable	non	non	non	non

Tableau 4

Au niveau de la toxicité il y a lieu de prendre également en compte la toxicité des produits de décomposition.

Ainsi le R 134, de formule $\text{CH}_2\text{F} - \text{CF}_3$, peut se décomposer en acide trifluoroacétique CF_3COOH très toxique.

5.2.4. Cas des solvants

Pour les nettoyages dans toutes les branches industrielles ainsi que pour la préparation des surfaces on utilise essentiellement les F 11 et F 113. C'est dans ce domaine qu'il y a le plus de difficultés à trouver des substituts sans dangers pour l'environnement avec des performances équivalentes [23].

Une fois libéré dans l'atmosphère, ces solvants réagissent dans la troposphère avec les oxydes d'azote sous l'action UV pour former des oxydants photochimiques notamment l'ozone. L'ozone, troposphérique, est dangereux pour la végétation et l'homme et contribue à l'effet de serre.

La production, année 1992, de quelques solvants chlorés est donnée dans le tableau 5 [24].

Solvant	$\text{CHCl} = \text{CCl}_2$	$\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$	CH_3Cl	$\text{CCl}_3 - \text{CH}_3$
Sigle	TCE	PCE		T 111
Production en kT	125	210	234	198

Tableau 5 : Production de solvants chlorés en 1992.

5.2.5. Les dérivés perfluorés

Les HCFC constituent les produits de substitution de première génération. Les produits uniquement fluorés avec ou sans hydrogène constituent la seconde génération des substituts des CFC.

Ainsi il a été mis au point chez Bayer la préparation de l'hexafluorobutate [25] $C_4H_4F_6$ noté F 356. La fin des études toxicologiques est prévue pour 1995. Le produit sera disponible à l'échelle industrielle dans quelques années seulement.

5.3. Cas des halons

5.3.1. Propriétés physiques des halons habituels

Utilisés surtout comme agent d'extinction des feux à partir du milieu des années 1970. Ils sont efficaces puisqu'un extincteur avec six kilogrammes de halon produit le même effet qu'un extincteur avec dix-huit kilogrammes de dioxyde de carbone [26].

Le tableau 6 donne quelques propriétés physiques des halons utilisés habituellement dans la lutte contre les incendies.

Halon	1211	1301	2402
Formule	$CBrClF_2$	$CBrF_3$	$C_2Br_2F_4$
Température de solidification (°C)	- 160,5	- 168	- 110,4
Température d'ébullition (°C) 101300 Pa	- 4,1	- 57,8	47,5
Pression de vapeur sat. à 20°C (bar)	2,3	14,3	0,37
Masse volumique à 20°C en $kg.m^{-3}$	1826	1574	2180

Tableau 6 : Propriétés physiques des halons habituels.

5.3.2. Produits de remplacement

En remplacement des halons, Mather et Platt Wordmald proposent un mélange breveté nommé «Inergen».

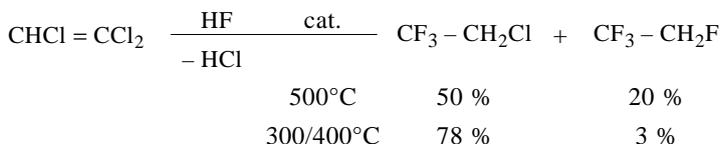
Ce mélange contient 52 % (en masse) de diazote, 40 % d'argon et 8 % de dioxyde de carbone.

En utilisant ce produit à un taux de 40 % (0,4 m³ d'Inergen pour protéger 1 m³ d'un local) la concentration en dioxygène est ramenée à 12,6 % (en volume). A ce taux de dioxygène la plupart des combustibles cessent de brûler. De plus on contrôle ainsi le feu sans mettre en danger la vie des occupants du local [27].

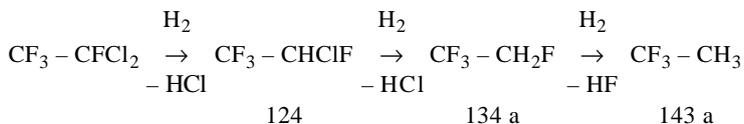
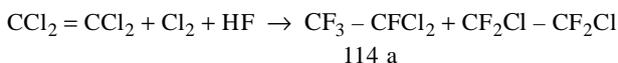
5.4. Préparation des substituts des CFC

Ce sont des réactions complexes utilisant des catalyseurs à base de métaux précieux [28].

Procédé en une étape



Procédé en trois étapes à partir du 114 a



Dans ce dernier cas l'hydrogénation est réalisée avec un catalyseur au palladium en phase vapeur entre 200 et 450°C.

6. APPLICATIONS

6.1. Vue d'ensemble

Le tableau 7 donne une vue d'ensemble des secteurs utilisateurs des CFC.

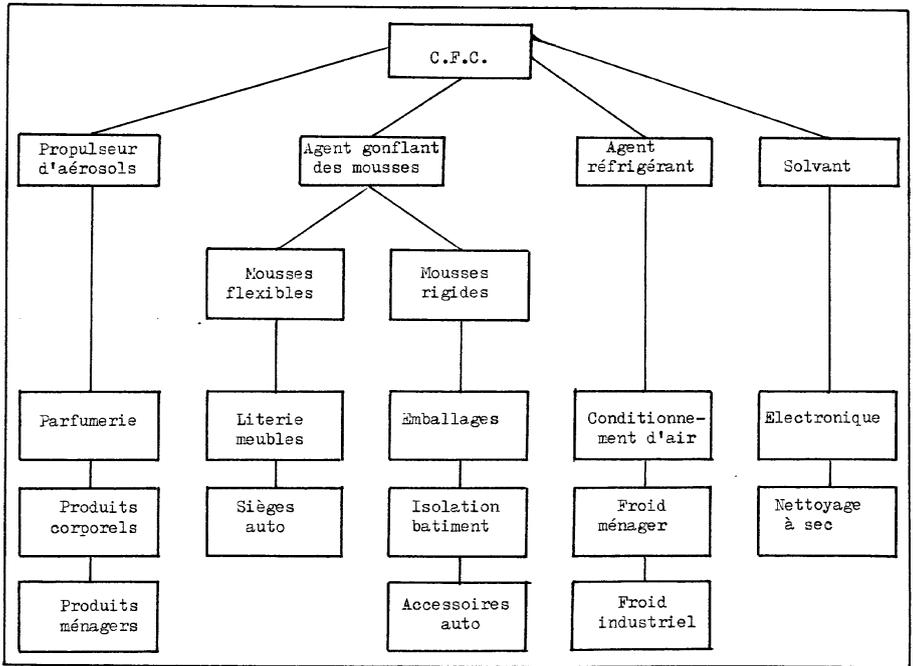


Tableau 7

6.2. Secteur des aérosols

En 1986 le secteur des aérosols utilisait 30 % des CFC consommés dans le monde. Aujourd'hui on utilise de plus en plus des produits non fluorés comme le butane, le propane par exemple.

Des mélanges HFA 22 et HFA 142 b sont également utilisés pour des aérosols spéciaux (pharmacie).

6.3. Secteur des agents gonflants des mousses

Comme déjà indiqué (paragraphe 5.2.2.) les mousses polyuréthanes souples, à cellules ouvertes, pourraient être fabriquées en intégrant dans le processus la réaction de l'eau avec les isocyanates.

Les mousses polyuréthanes rigides, à cellules fermées, pour l'isolation, font appel au HCFC 141 b ou 123.

Pour les mousses isolantes de polystyrène, le HFA 142 b est utilisable comme agent gonflant. Le HFA 22 sera utilisé dans le cas de matériaux d'emballage alimentaire.

6.4. Secteur du froid

Pour la réfrigération domestique et commerciale on utilise le HFC 134 a. Pour le froid industriel les CFC 12, 11 et 502 sont remplacés par le HCFC 22. Pour les très basses températures on prendra le HFC 23.

La climatisation automobile utilisera le HFC 134 a. Mais on ne pourra pas remplacer le R 12 des anciennes installations de climatisation de voitures par le HFC 134 a, qui est plus corrosif que le produit initial. Un ancien dispositif de climatisation de voiture peut fonctionner avec des produits de transition qui sont tous des mélanges. Ainsi Du Pont de Nemours commercialise sous la marque SUVA un fluide frigorifique MP 52 qui est un mélange de 134 a, de 22 et de 152 a. De même Atochem propose pour ce cas le DP 40.

Dans certains réfrigérateurs domestiques on trouve maintenant également comme fluide frigorifique un mélange (de 20 à 25 g) de propane et de butane [29]. Un tel mélange, bien qu'inflammable dans l'air, est cependant sans danger. Une fois entièrement libéré dans la pièce où se trouve le réfrigérateur, le mélange air alcanes se situe en dehors des limites d'explosivité (LIE et LSE). Ces limites sont, en % volume de gaz dans l'air, 1,9 et 8,5 pour le butane et 2,2 et 10,0 pour le propane.

6.5. Secteur des solvants

Dans les technologies de pointe le CFC 113 ($\text{CCl}_2\text{F} - \text{CClF}_2$) est le solvant le plus employé.

Il n'y a pas encore de produits de substitution. Cependant les HCFC 141 b et 123 donnent de bons résultats.

Les principaux domaines d'application sont l'électronique, l'industrie spatiale et la mécanique de précision.

6.6. Production mondiale des CFC et des substituts

Le tableau 8 donne des indications sur l'évolution des quantités de produits utilisés.

	Aérosols	Froid	Mousses	Solvants
CFC et HCFC	11 - 12 114	11 - 12 113 - 115 22	11 - 12 114	113
Production 1986 (en tonnes)	180 000	460 000	340 000	150 000
Substituts HFA	22 - 142 b	134 a -22 123 - 125	141 b - 123 142 b	141 b - 123
Production prévue en l'an 2000 (en tonnes)	10 000	510 000	210 000	50 000

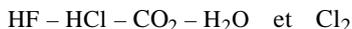
Tableau 8 : Comparaison des productions des CFC/HCFC et des substituts HFA.

7. ÉLIMINATION DES CFC

On estime que la quantité de CFC encore présent dans les installations est de l'ordre de un million de tonnes.

Höchst a mis au point un procédé de destruction des CFC avec récupération de nouveaux produits [30].

La destruction se fait par thermolyse. Cependant comme les molécules traitées sont également très stables vis-à-vis de la chaleur, la décomposition se fait à une température très élevée de 2 000°C. Pour atteindre cette température on réalise les conditions du mélange tonnant hydrogène-oxygène. Ainsi à 2 000°C 99,99 % des molécules de CFC sont coupées en molécules plus petites. On obtient au cours de cette thermolyse essentiellement les molécules suivantes :



Quelques secondes après le contact des molécules de CFC avec la flamme, les produits sont refroidis à environ 40°C. On obtient alors de l'acide fluorhydrique et de l'acide chlorhydrique. Le refroidissement très rapide est nécessaire pour éviter la formation de dioxines.

Avec quelques fours pouvant traiter chacun mille tonnes de CFC par an on peut ainsi récupérer par an environ six mille cinq cents tonnes d'acide fluorhydrique à 50 % et douze mille tonnes d'acide chlorhydrique à 30 %.

Dans le cas des halons, le même procédé ne donne pas de bons résultats.

8. DÉTECTION DES CFC ET DES HCFC

La présence dans l'air de CFC peut être mise en évidence par une lampe haloïde [1]. Le fonctionnement de ces lampes est basé sur la réaction de dissociation des dérivés chlorofluorés sur le cuivre incandescent. Les gaz provenant de cette dissociation réagissent avec le cuivre chauffé au rouge dans une flamme en provoquant la coloration de la flamme en vert. Les lampes peuvent être alimentées en alcool, butane ou propane.

Il existe également des détecteurs portables plus récents permettant une détection minimale de 0,2 g par an pour le R 134 a par exemple (société Ateq).

Les lampes haloïdes mettent à profit les résultats du test de Beilstein pour la recherche des halogènes dans les substances organiques. On pourra par exemple prélever des CFC dans les emballages alimentaires à l'aide d'une fine seringue et les identifier par le test de Beilstein.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. RAPIN - Formulaire du froid - Éditions Dunod.
- [2] Halogenkohlenwasserstoffe CLB Memory 5 32 (1985).
- [3] Chlor in der Natur : Chemie in der Schule 12 480 (1993).
- [4] K. NAUMANN - Chemie in unserer Zeit 27/1 33 (1993).
- [5] W. KUNZEL - Praxis der Naturwissenschaften / Chemie 41/3 11 (1992).
- [6] V. OBENDRAUF - Chemie und Schule 93/1 1 (1993).
- [7] A. FISCHER - Bild der Wissenschaft 2 46 (1993).
- [8] M. TAUSCH et coll. Praxis der Naturwissenschaften / Chemie 42/1 26 (1993).

- [9] R. ZELLNER - Chemie in unserer Zeit 27/5 230 (1993).
- [10] R. STOLARSKI et coll. Sciences 256 (1992).
- [11] F.-S. ROWLAND et M.-J. MOLINA - Revue Geophys, Space Phys 13 1 (1975).
- [12] L'Actualité chimique 1 (1993) numéro spécial environnement.
- [13] U. SCHURATH - Chemie in unserer Zeit 11/6 181 (1977).
- [14] M. SIMM - Bild der Wissenschaft 2 58 (1993).
- [15] A. MATHIS - B.U.P. n° 733 - p. 595 (1991).
- [16] Substituts des CFC Informations Chimie 348 63 (1993).
- [17] Die Chemie des Chlors und seiner Verbindungen - n° 24 Fonds der Chemischen Industrie.
- [18] Plastiques et environnement Informations n° 45 - p. 7 - novembre 1990.
- [19] Accords de Copenhague Informations Chimie n° 344 73 (1993).
- [20] L'Actualité chimique n° 3 69 (1993).
- [21] Hydrocarbures perfluorés Informations Chimie n° 346 191 (1993).
- [22] Chimie Magazine n° 12 - mars 1988.
- [23] L'Actualité chimique n° 4 69 (1993).
- [24] Solvants Informations Chimie n° 354 102 (1993).
- [25] FCKW Auf dem Weg der Nulllösung PdN/Chemie 42/6 44 (1993).
- [26] V. BUSCH CLB Lernen + Leisten n° 2 13 (1979).
- [27] Un agent d'extinction sans CFC Informations Chimie 341 178 (1992).
- [28] I.-L. DODGSON - Informations Chimie 353 100 (1993).
- [29] Chemie in der Schule 40/2 81 (1993).
- [30] Chemie in unserer Zeit 26/6 266 (1992).

Annexe
Nomenclature des CFC et des HFA [17]

1. DÉNOMINATIONS

1.1. Éléments de base

Pour les CFC ou les HFA, la lettre F ou R est suivi d'un indice comportant deux ou trois chiffres. On aura trois chiffres si la molécule contient deux ou plus d'atomes de carbone et seulement deux chiffres si elle contient un seul atome de carbone. Exemples : R 115 ou F 12.

Soient k, l et m les indicateurs des chiffres de centaine (k), de dizaine (l) et d'unité (m) de l'indice.

Les relations entre ces nombres indicateurs et le nombre des différents atomes constituant la molécule sont les suivantes :

- nombre d'atomes de carbone - 1 = k (chiffre des centaines),
- nombre d'atomes d'hydrogène + 1 = l (chiffre des dizaines),
- nombre d'atomes de fluor = m (chiffre des unités).

Par différence avec le nombre total de liaisons des atomes de carbone de la molécule (quatre pour les dérivés du méthane et six pour les dérivés de l'éthane) on obtient le nombre d'atomes de chlore dans la molécule.

S'il n'y a pas de chiffre de centaines (R 12 par exemple), k a alors la valeur zéro. Ce chiffre n'est alors pas indiqué. On écrit R 12 et non pas R 012.

1.2. Cas des dérivés bromés

Si la molécule contient des atomes de brome, l'indice à deux ou trois chiffres sera suivi de la lettre B, elle même suivi de l'indication du nombre d'atomes de brome présent dans la molécule.

Dans ce cas la fin du calcul précédent donnera le nombre total des atomes de chlore et de brome.

1.3. Cas des isomères

Dans le cas de possibilité d'isomères on ajoute derrière l'indicateur à deux ou trois chiffres les lettres a, b, ou c selon la symétrie de la molécule du point de vue de la répartition de la masse.

Exemple : $\text{CF}_2 - \text{CF}_2\text{Cl}$ sera noté 114 (symétrique)

$\text{CF}_3 - \text{CFCl}_2$ sera noté 114 a (asymétrique)

1.4. Cas des mélanges

Il s'agit essentiellement de mélanges azéotropes. Ils sont répertoriés dans l'ordre chronologique de leur mise au point à partir de la nomenclature R 500.

Exemples de composition de tels mélanges :

Dénomination	Composition % en masse	
R 500	R 12 (73,8 %)	R 152 a (26,2 %)
R 502	R 22 (48,8 %)	R 115 (51,2 %)
R 503	R 23 (40,0 %)	R 13 (60,0 %)

2. EXEMPLES

Soit à déterminer le sigle du dichlorodifluorométhane CF_2Cl_2

- nombre d'atomes de carbone = 1 donc $k = 1 - 1 = 0$
- nombre d'atomes d'hydrogène = 0 donc $l = 0 + 1 = 1$
- nombre d'atomes de fluor = 2 donc $m = 2$

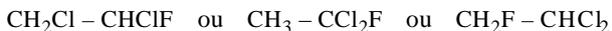
Le dichlorodifluorométhane sera donc noté R 12,
l'application strict de la règle donnant R 012.

Soit à déterminer la formule correspondant au sigle R 141 a

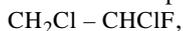
- $k = 1$ nombre d'atomes de carbone = $k + 1 = 2$
- $l = 4$ nombre d'atomes d'hydrogène = $l - 1 = 3$
- $m = 1$ nombre d'atomes de fluor = $m = 1$
- nombre d'atomes de chlore = $6 - 4 = 2$

d'où la formule brute du composé cherché $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{F}$.

Comme il s'agit d'un dérivé de l'éthane, plusieurs isomères existent :



R 141 a correspond au composé le plus symétrique donc au :



$\text{CH}_3 - \text{CCl}_2\text{F}$ aura comme sigle R 141 b,

$\text{CHCl}_2 - \text{CH}_2\text{F}$ aura comme sigle R 141 c.

3. CAS DES HALONS

Ce sont des produits bromés ignifugeants et ne contenant pas d'atome d'hydrogène. Le mot halon est suivi d'une série de chiffres pour désigner ces composés.

1^{er} chiffre = nombre d'atomes de carbone,

2^e chiffre = nombre d'atomes de fluor,

3^e chiffre = nombre d'atomes de chlore,

4^e chiffre = nombre d'atomes de brome.

Exemple : Halon 1301 c'est le composé de formule CF_3Br .