

Annexe 1

Historique très succinct des procédés de polymérisation de l'éthylène

Polyéthylène basse densité (PEBD-LDPE).....	1
Polyéthylène haute densité (PEHD - HDPE).....	2
Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL - LLDPE).....	3
Les qualités sur le marché.....	3
Les procédés industriels exploités à la fin du XXème siècle.....	3
Les progrès dans les systèmes d'amorçage.....	4
La situation des producteurs de polyéthylène au début du 21ème siècle	5

■ Polyéthylène basse densité (PEBD-LDPE)

Le polyéthylène de basse densité a été le premier découvert et mis sur le marché. Il est fabriqué soit en autoclave soit dans de longs tubes d'acier par un procédé très haute pression dans les deux cas

• Les procédés :

- en autoclave

C'est dans son principe le procédé d'origine des I.C.I., le premier démarré, en France par la société Ethylène-Plastique.

Caractéristiques du réacteur: rapport hauteur/diamètre de 4 à 6 ; volume 250 à 1.500 litres; Caractéristique de la réaction: température de l'ordre de 300°C ; pression 1.000-2.500 bars; taux de conversion de l'ordre de 20%.

Fonctionnement: adiabatique.

Amorceur radicalaire: oxygène ou (et) peroxyde. Dans certaines variantes ultérieures le peroxyde est injecté au cours de la polymérisation.

La densité du polymère est comprise entre 0,91 et 0,935

Le procédé est utilisable pour copolymériser l'éthylène avec certains esters vinyliques ou acryliques. Dans le cas de l'acétate de vinyle, il accepte des taux jusqu'à 40%. La copolymérisation apporte de bonnes propriétés pour les applications extrusion. Le procédé en autoclave fournit des copolymères plus homogènes.

- en réacteur tubulaire

C'est dans son principe le procédé développé, à l'origine, par l'I.G.Farben.

Caractéristiques du réacteur : rapport longueur/diamètre L/D est très élevé > 10.000, pour un diamètre de tube de 25-100 mm et une longueur de 1.000/2.500 mètres.

Caractéristique de la réaction : pression élevée 1.500 à 2.500 bars ; amorçage par la décomposition d'un peroxyde ou par l'oxygène. La réaction est très exothermique: le tube doit être refroidi extérieurement. Le taux de conversion est beaucoup plus élevé que dans le procédé autoclave (jusqu'à 36%)

La densité du polymère est aussi comprise entre 0,91 et 0,935.

Ce procédé permet la copolymérisation de l'éthylène avec certains monomères vinyliques et acryliques mais cependant à des taux plus faibles que dans le procédé en autoclave (jusqu'à 10% d'acétate de vinyle seulement, environ, par exemple).

• Les caractéristiques du polymère

Les conditions de la polymérisation radicalaire favorisent la formation de branches latérales, par attaque radicalaire et transfert inter et intramoléculaires, réduisant ainsi la densité cristallisation

Les polyéthylènes obtenus par amorçage radicalaire sont ainsi naturellement constitués par des molécules ramifiées porteuses de branches latérales dont la taille et la répartition sont aléatoires. L'encombrement apporté par ces chaînes latérales réduit les possibilités d'interaction entre chaînes principales donc leurs possibilités d'organisation, donc la densité du milieu et l'aptitude à la cristallisation. Par voie de conséquence, les propriétés physiques et mécaniques du matériau sont affectées.

La masse molaire et la distribution des masses moléculaires sont contrôlées par l'ajout d'agents de transfert et

d'agents modifiants.

Le PEBD (polyéthylène basse densité) a été le standard pendant de nombreuses années.

Face à la concurrence des procédés basse pression, le procédé a été amélioré sans remettre en cause la technique de base, pour augmenter la densité, améliorer la vitesse de conversion ; tout cela en jouant sur les conditions d'introduction de l'amorceur et la nature de l'initiateur organique.

■ Polyéthylène haute densité (PEHD - HDPE)

Les procédés sont issus des travaux de recherches du professeur Ziegler, en Allemagne et des laboratoires de Phillips Petroleum et de la Standard oil of Indiana aux Etats-Unis. L'amorçage ne se fait pas selon des processus radicalaires mais fait intervenir des mécanismes de coordination et d'insertion avec des dérivés métalliques, qui déterminent aussi la microstructure des macromolécules formées.

• Procédé Ziegler

Le système catalytique, de type organo-métallique, est constitué d'un composé d'un métal de transition associé à un alkyl aluminium (triethylaluminium/trichlorure de titane) ; il a été mis au point en 1953 à l'Institut Max Planck, à Mülheim. Depuis, plusieurs améliorations ont été apportées pour améliorer la productivité et mieux contrôler la microstructure des polymères, en particulier en déposant le chlorure de titane sur du chlorure de magnésium, puis en utilisant de la silice comme support de ce système catalytique. Ces systèmes sont répertoriés comme les catalyseurs de Ziegler-Natta

Les conditions opératoires sont sensiblement les suivantes: pression atmosphérique 3 à 5 MPa ; température 90-100°C.

Le procédé Ziegler a été développé et exploité en France par Naphtachimie (Innovene I)

• Procédé Phillips Petroleum

Le système catalytique est dû aux travaux de Paul Hogan et Robert Banks en 1951. Il est constitué d'oxyde de chrome déposé sur un support de silice ou de silice-alumine. La chrome est réduit et activé en présence d'éthylène pour amorcer la polymérisation.

Les conditions de pression et de température sont sensiblement les mêmes que dans le procédé Ziegler. Mais dans le cas du procédé Phillips le cœur du procédé est un réacteur en boucle (loop reactor). Ce réacteur consiste en une boucle formée de 4 longueurs de tuyaux de 1 m de diamètre réunis par des éléments horizontaux de 5 mètres de long. La suspension (slurry), à la concentration maximum de 25%, est constituée par le polymère et des particules de catalyseur au sein d'un hydrocarbure inerte. Elle circule à la vitesse de 5-12 m/seconde afin d'éviter l'encrassement de la paroi. L'éthylène (et éventuellement le comonomère oléfinique) sont introduits dans la boucle.

Ce procédé n'est pas applicable au polypropylène

En France, la licence du procédé Phillips a été exploitée par Rhône-Poulenc (Manolène) pendant quelques années

• Procédé Standard Oil of Indiana

Le système catalytique est voisin de celui de Phillips ; il s'agit d'oxyde de molybdène déposé sur un support d'alumine. La réaction a lieu dans un solvant, à 230-270°C, sous 40-80 Atm.

Ce procédé n'a été que peu exploité industriellement et n'a donné lieu à aucun développement en France

• Les caractéristiques du polymère

Dans les trois types de procédés, les systèmes catalytiques permettent de créer des structures autorisant des interactions latérales importantes entre les chaînes, donnant lieu à la création de systèmes plus condensés, c'est-à-dire plus aptes à cristalliser.

On obtient ainsi des c'est le cas des polyéthylènes "polyéthylène haute densité » de cristallinité élevée.

Le polymère obtenu par le procédé Phillips est moins ramifié que celui issu du procédé de Ziegler: on dénombre 3 branches éthyl pour 100 chaînes pour le procédé Ziegler et 1 seul branchement éthyl pour 100 chaînes, pour le procédé Phillips. Moins ramifié, les polyéthylènes Phillips sont donc plus cristallins.

Ces deux procédés autorisent la synthèse de répartitions moléculaires unimodales ou bimodales dans un réacteur ou deux réacteurs en cascade.

Quel que soit le procédé, le PEHD est un polymère dont les propriétés sont supérieures à celles PEBD pour ce

qui concerne la résistance à la rupture, la tenue aux solvants. Il présente une faible perméabilité aux gaz, mais il est inférieur en transparence.

Les applications courantes sont: l'emballage, les bouteilles de lait, les objets rigides (par exemple les fûts pour l'industrie chimique) ; les fils monofilaments (pour cordage, filature, filtres, non tissés), les tuyaux,...

■ Polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL - LLDPE)

Les catalyseurs organométalliques permettent de copolymériser l'éthylène avec certaines alpha oléfines comme le butène-1, l'héxène-1, l'octène-1, l'hydrogène étant toujours l'agent de transfert limiteur de chaîne, et de créer une nouvelle famille de polyéthylènes dits " linéaires à basse densité " PEBDL /ou LLDPE). Ces polyéthylènes sont caractérisés par une structure moléculaire linéaire avec des chaînes latérales très courtes et une distribution moléculaire étroite.

Le développement de ces polymères est associé avec celui du procédé de polymérisation en lit fluide annoncé par Union Carbide aux Etats-Unis (Unipol) en 1977

Le procédé de polymérisation Unipol est un procédé en phase gazeuse ; les catalyseurs peuvent être des composés organométalliques du type Ziegler-Natta ou Phillips. La température de la réaction est de l'ordre de 90°C, et la pression 4 MPa

Les installations de ce type sont convertibles: elles peuvent être basculées de la production de PEHD à celle de PEBDL, toujours avec des catalyseurs organométalliques.

Le polyéthylène basse densité linéaire PEBDL (LLDPE), obtenu par polymérisation sous basse ou moyenne pression, peut couvrir une large plage de densité et de cristallinité.

Par rapport au PEBD radicalaire, les propriétés mécaniques sont supérieures: résistance en traction plus élevée, meilleure résistance au poinçonnement et à la déchirure dans le cas des films (le principal domaine d'application, grâce à sa transparence). Par ailleurs sa production est plus économique.

■ Les qualités sur le marché

L'industrie peut mettre aujourd'hui à la disposition du client transformateur une palette de produits de caractéristiques très variées, depuis des cires de très faible masse molaire, à faible densité (0,91) et même très basse densité (VLDPE, 0,88-0,91), jusqu'aux polymères (et copolymères avec oléfines) de très hautes masses molaires, de densité élevée 0,930-0,935 g/cm³ - voire supérieure à 0,940- conduisant à des polymères peu ramifiés, presque linéaires, à cristallinité élevée, plus rigides

■ Les procédés industriels exploités à la fin du XX^{ème} siècle

En 1995, on peut classer en quatre catégories les nombreux procédés de production industrielle du polyéthylène exploités dans le monde; ils diffèrent par le mode de polymérisation et par les caractéristiques des produits obtenus

Ce sont dans l'ordre historique

1- Les procédés à très haute pression et amorçage radicalaire : Procédés ICI, BASF.

2- Les procédés à basse pression (inférieure à 100 bars) qui se subdivisent en 3 catégories :

21- en suspension ("slurry"), dans un hydrocarbure C5-C6, principalement pour la production de PEHD: type Phillips Petroleum, et Ziegler.

22- en phase gazeuse : Union Carbide, BP-Naphtachimie¹, Montedison, Mitsui. Le procédé Unipol de l'Union Carbide équipe 60% des installations au monde. Le procédé permet de fabriquer les deux qualités PEHD et PEBDL dans la même installation. La gamme de qualités est très étendue et couvre une très large part du marché.

23- en solution: Novacor, Dow. Ce procédé est destiné principalement à la production de polyéthylène linéaire. Le polyéthylène est dissous dans un solvant comme l'isobutane.

Les bailleurs de licences sont nombreux au niveau international. Il y a un vaste choix de technologies: Basell, BP, Boréal, Phillips, Solvay, Univation, ExxonMobil, Asahi, etc. en proposent. "Basell a fourni la technologie pour 147 installations de polyéthylène et polypropylène. Univation a licencié 92 installations Unipol. Innovene a fourni la technologie pour le polyéthylène (25) et polypropylène (8)"

¹ Colin Richard PlastiQuarian reprint 40, octobre 2008

Les technologies "anciennes" (haute pression, haute température) n'ont pas perdu de leur intérêt (grâce toutefois à de sérieux perfectionnements): I.C.I. a continué à construire des installations partout dans le monde.

Les procédés comme les sociétés, sont d'ailleurs en évolution rapide : "*Choisir un procédé de production de polyoléfines est une affaire compliquée. Il y a environ 25 technologies différentes accessibles pour le PE et 8 pour le PP*"² C'est pourquoi les sociétés ont essayé de mettre au point des procédés polyvalents. Avec le procédé Unipol, il est possible de produire un grand nombre de grades différents ce qui représente une multitude de combinaisons entre les nombreuses caractéristiques clé des produits telles que indice de fusion, densité, teneur en comonomère.

■ Les progrès dans les systèmes d'amorçage

Le procédé utilisé à l'origine par les I.C.I. et l'I.G.Farben (haute pression, température élevée), fait appel à un générateur radicalaire. L'amorceur est l'oxygène, ou (et) un peroxyde. C'est un système classique.

Le procédé basse pression, étudié et développé dans les années 50, est catalytique. Le catalyseur organométallique est original. Son fonctionnement est mal connu; des efforts considérables lui sont consacrés en recherche, dans l'industrie et dans les universités, pour tenter de l'élucider. Le but est bien évidemment de pouvoir orienter le processus de construction des chaînes macromoléculaire pour maîtriser leur organisation c'est à dire la tacticité, la distribution moléculaire, la distribution des comonomères éventuels, qui conditionnent les propriétés d'application.

Le procédé Ziegler-Natta (basé sur les organoaluminiques), celui de Phillips (catalyseurs au chrome), ont fait l'objet de recherches continues qui ont abouti, en particulier, aux systèmes de seconde génération supportés³ qui ont constitué un progrès très significatif au niveau industriel. Ces procédés ne sont toutefois pas utilisables, jusqu'à aujourd'hui, pour produire des copolymères de l'éthylène avec des monomères polaires, vinyliques ou acryliques, à la différence du "vieux" procédé radicalaire.

Une nouvelle étape importante est en train d'être franchie avec la découverte des catalyseurs métallocènes. Ce sont des complexes métalliques comme les catalyseurs Ziegler-Natta. Avec ces derniers, les sites catalytiques actifs sont hétérogènes et seuls, quelques uns d'entre eux, sont stéréospécifiques; certains sont plus accessibles que d'autres aux monomères pour coordination et polymérisation subséquente. Les catalyseurs à base de métallocènes sont considérés comme naturellement plus homogènes. Chaque molécule a la même activité et la même accessibilité au monomère. Le résultat est un polymère également plus homogène, moins polydisperse ; la répartition des comonomères est plus régulière. Ce type de catalyseur est dit "simple site"⁴. Il permet de synthétiser des macromolécules de structure définie, plus régulières et d'optimiser les propriétés mécaniques (résistance en traction) et optiques (transparence des films) à façon, à un moindre coût, grâce à des taux de comonomères plus faibles dans le cas des LLDPE.

La structure métallocène est connue depuis les années 50. Mais sa valeur commerciale n'est apparue que vers 1977 à la suite des travaux de H.Sinn et W Kaminsky⁵ (Université de Hambourg). Ce dernier a mis en évidence l'intérêt du couple métallocène- méthylaluminoxane (MAO-cocatalyseur)⁶ qui accroît la vitesse de réaction et la productivité dans des proportions considérables.

Depuis quelques années, la plupart des grands producteurs industriels s'intéressent ainsi aux catalyseurs métallocènes pour produire polyéthylène, polypropylène et divers copolymères. Ce sont dans l'ordre de l'importance de leur implication Exxon, Dow (l'un et l'autre depuis 1992-1993), Chevron-Phillips, Borealis, Mitsui, Elenac, DSM, BP Chemicals, Atofina.

² C.E.N. 2 juin 2003

³ Système MgCl₂/base de Lewis/TiCl₄ associé au couple alkyl aluminium/base de Lewis comme cocatalyseur.

⁴ Chem.System 1992

⁵ Walter Kaminski, J.Polym.Sci Part A Polym.Chem .vol. 42 (2004)

⁶ W.Kaminski, dans un article de 2004, rapporte que les chercheurs de Hoechst travaillant sur des complexes zirconocène ont des systèmes particulièrement actifs permettant d'obtention du propylène isotactique avec un très grand rendement (soit 900 tonnes de polypropylène par mole d'organozincique). Il s'avère, d'ailleurs, que le potentiel industriel très prometteur de ces systèmes dépasse largement le champ des polyoléfines. (Polystyrène).

■ La situation des producteurs de polyéthylène au début du 21^{ème} siècle

Depuis la découverte des I.C.I., l'évolution de ce domaine des polyoléfines est spectaculaire :

- nouveaux procédés, nouvelles structures, nouveaux produits,
- maîtrise des caractéristiques physiques (cristallinité, propriétés rhéologiques) donc des propriétés d'application, avec de nouveaux catalyseurs organométalliques type métallocène single site.
- progression régulière des capacités des installations: on parle de capacités unitaires de 600.000 tonnes/an. Les procédés sont nombreux, multiples de plus en plus synthétiques.
- taux de renouvellement élevé de ces installations.

Sur le plan industriel, on a assisté à la création d'association (joint venture) entre des acteurs industriels internationaux importants. Certes, dans plusieurs cas ces regroupements sont directement la conséquence économique de catastrophes liées à l'exploitation pétrolière: BP-Amoco; ExxonMobil; Union Carbide racheté par Dow Chemicals; Chevron Corp.-Phillips Petroleum (2000) puis Phillips Conoco (2002). Mais, d'autres regroupements comme Total-Fina-Elf et BASF-Shell (Basell) se sont imposés par la nécessité de conserver une taille économiquement compétitive face à la concurrence d'autres regroupements récents (Statoil, société d'état norvégienne avec Neste oil, société finlandaise), à la politique de développement industriel des pays du Moyen Orient (comme la création de la récente société saoudienne Sabic) et de concentration capitaliste (comme INEOS). INEOS est le cas le plus extrême (actuellement) de la création d'un empire par acquisitions successives d'usines ou d'ateliers par le même propriétaire⁷.

Articles généraux

- . New generation polyolefins, Chemical Market Resources Inc, 7 (4) 2002
- . Nouveaux concepts et outils pour la synthèse contrôlée des polymères, Alain Deffieux, L'Actualité Chimique, août-septembre 2006, 300-16
- . The polyethylene revolution, F.J.Karoll, Chemtech, 22 avril 1983
- . W.Kaminsky, Pure and Appl.chem.78 (6)1229 (1998)
- . W.Kaminsky, J.Polym.Sci. Part A: Polym .Chem. 3911, vol.42 (2004)
- . Chandrasekharr S.Bajgur, S.Sivaram, Current Science, vol 78, N°11 juin 2000
- . Innovene G, Polyethylene Documentation, INEOS
- . A.H.Tullo, CEN 18-10-2010. Metallocenes rise again
- . A.H.Tullo, CEN 81-22-2003. The next Wave
- . Hydrocarbon Engineering, 78 juin 2008
- . Innovene Metallocene Technology, MeetCon 2001 Houston
- . Innovene G Nexant

⁷ Len Blavatnick est un self made man d'origine russe; unique propriétaire d'investissements industriels chimiques variés. Sont réunies dans ses mains les activités d'Arco, Rexene Access, Basell, Equistar, Solvay Engineering Polymer...