Polyéthylènes linéaires $(-CH_2)_n-$

Historique

La découverte des polyéthylènes linéaires est due à Zletz (Standard Oil Company of Indiana - 1950), Hogan et Banks (Phillips Petroleum Company - 1951), Ziegler (Max Plank Institute - 1953).
Ces polyéthylènes linéaires (symbole normalisé : PE-L) sont constitués de chaînes dépourvues de branchements longs et sont obtenus par **polymérisation catalytique** à pression et température modérées, contrairement aux polyéthylènes ramifiés obtenus par polymérisation radicalaire sous haute pression et haute température.
On distingue :
- les procédés dits **en solution**, mettant en œuvre une réaction de polymérisation de l'éthylène en solution dans un solvant ;
- les procédés dits **en suspension**, l'éthylène est en suspension dans un diluant (le polymère n'est plus soluble dans le milieu réactionnel).

Une variante de ce dernier procédé, mettant en œuvre un **lit fluidisé de grains de polymère** en croissance dans un flux de monomère, fit son apparition en 1970 et trouva un développement industriel au début des années 80. Il s'agit du procédé dit en **phase gaz**.
Jusqu'en 1970, ces procédés furent employés pour la fabrication des polyéthylènes linéaires **haute densité** (PE-HD).
Entre 1970 et 1975, les premiers polyéthylènes linéaires **basse densité** (PE-BD) firent leur apparition. Leur développement commercial s'accompagna d'une nouvelle évolution des procédés qui furent adaptés pour produire non plus des homopolymères modifiés (gamme des polyéthylènes de haute densité), mais de véritables copolymères éthylène- oléfine (en C_4, C_5, C_6, C_8).
Il en résulta une relance des procédés en solution à basse pression (la présence de comonomère augmente la solubilité du polymère), mais également l'apparition d'un procédé dit **solution-masse** (dérivé du procédé de polymérisation sous haute pression).

Principe des procédés

1 - Catalyseurs

Catalyseurs Ziegler-Natta

Ils sont le plus souvent constitués d'un composé halogéné d'un *métal de transition* des groupes IV ou V de la classification périodique des éléments (titane, vanadium) et d'un composé alkylé d'un métal des groupes I à III (*alkylaluminium halogéné ou non*).
La combinaison de ces éléments peut conduire :
- à des composés solides ($TiCl_3$, VCl_3,+ AlR_3) ;
- à des composés liquides ($TiCl_4$, VCl_4 + AlR_2Cl) qui constituent la partie active du catalyseur.

Celle-ci est généralement *supportée*, c'est-à-dire déposée sur des supports solides cristallins (silice, alumine ou chlorure de magnésium). Ce procédé permet de maîtriser la forme des grains de catalyseur et d'améliorer la productivité rapportée au métal de transition.
D'une manière générale, ces catalyseurs se caractérisent par :
- une grande sensibilité aux impuretés polaires (eau, alcools, composés soufrés ou carbonylés) qui se comportent comme des poisons ;
- une activité généralement très élevée conduisant à des teneurs finales en métal de transition inférieures à 5 ppm (parties par million, soit 10^{-6} en masse), soit pour un catalyseur contenant 15 % de métal de transition, une productivité supérieure à 30 kg de polymère par gramme de catalyseur ;
- la faculté d'imposer leur propre morphologie aux particules de polymère qui en dérivent : cette propriété est mise à profit dans les procédés en suspension (*particule form*) dans lesquels les grains de polymère (dimension caractéristique : 600 à 1200 µm) résultent d'une croissance homothétique des grains de catalyseur (dimension initiale : 20 à 40 µm) ;
- leur sensibilité à l'*hydrogène*, agent de transfert de chaîne (*télogène*), permettant d'avoir un moyen de contrôle de la masse moléculaire du polymère produit.

Catalyseurs au chrome (Phillips)

Ils sont obtenus par dépôt d'oxyde de chrome sur un support (silice ou alumine-silice) à surface spécifique élevée : 400 à 600 m^2/g. Ces catalyseurs sont ensuite réduits et activés à très haute température 600 à 800 °C).
Ils se distinguent des catalyseurs Ziegler-Natta par :
- une plus grande sensibilité aux impuretés polaires (eau, alcools, composés soufrés ou carbonylés), exacerbée, dans la pratique, par absence d'alkylaluminium ;
- l'influence réduite de la teneur en hydrogène du milieu réactionnel sur la masse moléculaire du polymère produit. En revanche, la température de polymérisation ou la nature de catalyseur (adjonction de titane, modification de la température d'activation) permettent d'agir sur la masse moléculaire.

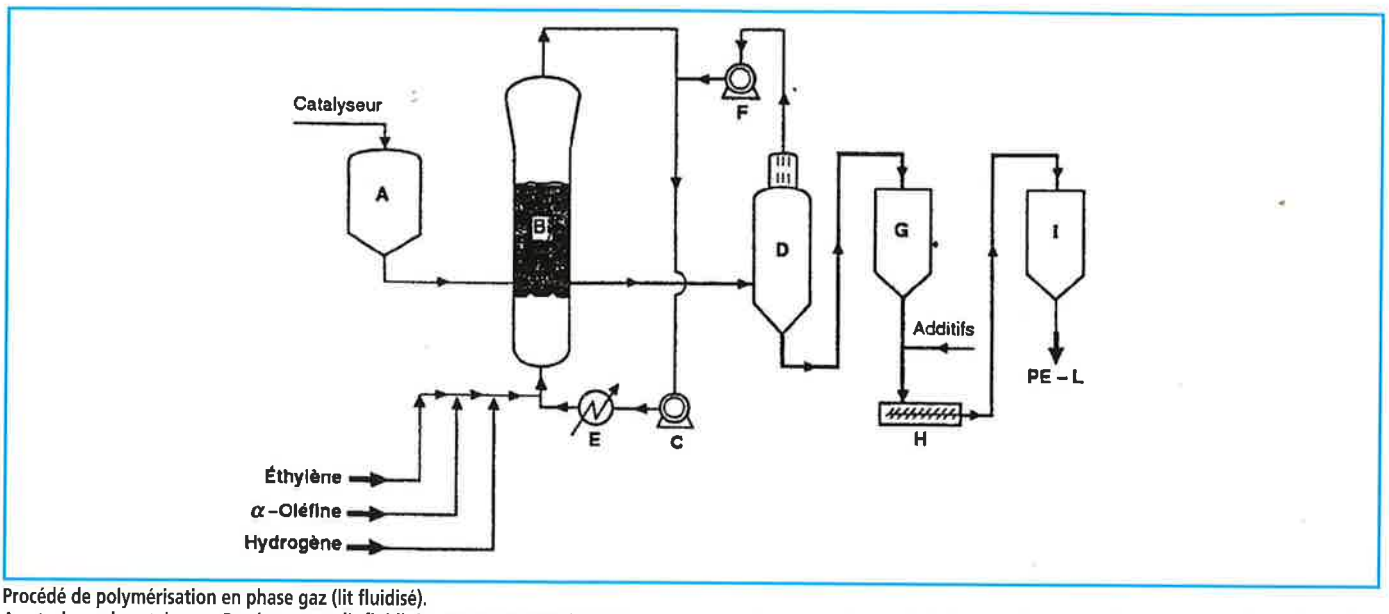
2 - Matières premières et produits auxiliaires

L'*éthylène et l'oléfine* (en C_4, C_5, C_6, ou C_8), copolymérisés pour modifier la cristallinité (donc la densité) du polymère produit, doivent être exempts d'impuretés poisons des catalyseurs. Les teneurs maximales requises sont :

acétylène et alcynes	< 2 ppm
$CO + CO_2$ + composés carbonylés	< 1 ppm
H_2O + alcools	< 0,5 ppm
soufre	< 1 ppm

Les *solvants et diluants* (isobutane, pentane, hexane, octane, etc.) et l'*hydrogène* (utilisé pour modifier la longueur des chaînes) doivent présenter des puretés comparables.
Les matières premières sont de haute pureté et la purification des

Cette fiche, péparée par la rédaction de *L'Actualité Chimique* reprend de larges extraits de l'article de J.-P. Quet (Elf Atochem) publié par *Les Techniques de l'Ingénieur* (déc. 92, J6540), 21, rue Cassette, 75006 Paris. Tél. : (1) 42 22 35 50 Fax : (1) 45 49 35 32
L'Actualité Chimique remercie *Les Techniques de l'Ingénieur* pour leur aimable autorisation



Procédé de polymérisation en phase gaz (lit fluidisé).
A : stockage du catalyseur, B : réacteur en lit fluidisé, C : compresseur de circulation des gaz, D : ballon de flash, D : échangeur thermique, F : compresseur de recyclage des monomères, G : silo de poudre, H : extrudeuse - granulatrice, I : silo des granulés.

alimentations se réduit à un traitement catalytique d'hydrogénation (alcynes et oxygène) ou/et d'oxydation (monoxyde de carbone), suivi d'une absorption sur tamis moléculaires (CO_2, H_2O, impuretés soufrées).

Polymérisation

Les comonomères, l'hydrogène et le catalyseur sont injectés en continu dans un réacteur. La réaction est exothermique (3,3 à 3,8 kJ par gramme de polymère produit). La température du milieu réactionnel est maintenue suffisamment basse pour que le polymère ne se dissolve pas dans le diluant.
La réaction peut être réalisée de trois façons :

a) En réacteur torique (procédé Phillips)

Dans ce procédé, le réacteur tubulaire permet d'opérer à pression moyenne et en phase liquide en utilisant des diluants légers. La circulation du mélange réactionnel est assurée par une pompe et maintenue à une valeur suffisante pour maîtriser l'encrassement des parois. L'enthalpie de réaction est évacuée par transfert à travers les parois du réacteur (doubles enveloppes avec circulation d'eau).
La suspension est extraite en continu avant d'être réchauffée puis détendue dans un ballon de flash assurant la préséparation gaz-solide. Les gaz (essentiellement des monomères et du diluant) sont comprimés et envoyés vers la section de purification du diluant avant d'être recyclés dans le réacteur. Les solides (poudres) sont ensuite séchés et dégazés dans un silo, puis envoyés à l'alimentation de l'extrudeuse de granulation où sont mélangés les additifs.
Les catalyseurs mis en œuvre dans ce type de réacteur sont le plus souvent à l'oxyde de chrome (Phillips).

Tableau I. - **Caractéristiques comparées des différents procédés d'obtention des polyéthylènes linéaires.**

Type de polymérisation		**Suspension**			**Solution**	
		En réacteur torique	En réacteur autoclave	En phase gaz lit fluidisé	En réacteur autoclave	En masse (procédé haute pression)
Firme ayant développé le procédé		Phillips	Hoechst Solvay Mitsui	Union Carbide BP Chimie Atochem	Dow Chemical Du Pont Canada DSM	Enichem Atochem
Solvant ou diluant		Isobutane	Méthylpentane ou hexane ou autres C_6	Monomères heptane, hydrocarbures légers	Cyclohexane,	Monomères
Réacteur	Température.....(°C)	50 à 90	70 à 90	70 à 105	150 à 300	150 à 300
	Pression.....(MPa)	2 à 3,5	0,5 à 1,5	1,5 à 2,2	3 à 15	60 à 80
	Temps de séjour moyen	0,5 à 1,5 h	2 à 6 h	2 à 6 h	15 min	1 à 3 min
	Teneur en polymère .....(% en masse)	25	35 à 40	.....	2 à 15	15
	Vol. en réacteur[1].....(m^3)	60 à 90	170	400 à 500		
Ballon de flash	Température.....(°C)	60 à 70	30 à 35	50 à 70	.....	150 à 200
	Pression..... .(MPa)	0,11 à 0,12	0,11 à 0,12	0,12 à 0,15	.....	13 à 20

[1]Pour une capacité de production de 100 kt/an.

b) En réacteur(s) autoclave(s) (procédés Hoechst, Mitsui et Solvay)

Ces procédés mettent généralement en œuvre plusieurs réacteurs. L'enthalpie de réaction est évacuée par transfert thermique à travers la paroi des réacteurs (doubles enveloppes avec circulation d'eau) et par condensation (et reflux) de la vapeur émise par la phase réactionnelle.

La suspension est extraite en continu en fond de réacteur, refroidie par échangeur et détendue dans un ballon de flash assurant la préséparation des gaz (essentiellement monomères et diluant) qui sont recyclés vers la section de réaction. La suspension (polymères et liquides résiduels) extraite par le fond du ballon de flash alimente un décanteur centrifuge qui assure la séparation des liquides (diluant) et de la poudre de polymère.

Le polymère est séché, stocké dans un silo dégazeur, puis envoyé à l'alimentation de l'extrudeuse de granulation où sont mélangés les additifs.

Les liquides séparés par le décanteur centrifuge sont partiellement renvoyés en l'état vers la section réaction ; l'excédent (égal en volume à l'appoint de diluant propre) est dirigé vers la section purification du diluant (séparation par distillation des impuretés provenant de la réaction essentiellement constituées de polymères de très bas poids moléculaires ou cires).

c) En phase gaz (procédés Union Carbide, BP Chimie, Atochem)

Dans ces procédés, le diluant est constitué par le(s) monomère(s) à l'état gazeux. Le compresseur assure la circulation ascendante du mélange réactionnel dans le réacteur. La vitesse est suffisante pour maintenir en suspension (fluidisation) les grains de polymère en croissance (voir *schéma*).

Les gaz non convertis, extraits en tête de réacteur, sont recyclés par le fond du réacteur après avoir été refroidis (pour l'évacuation de l'enthalpie de polymérisation). Le taux de conversion par passe est de 2 à 3 % (en masse).

Les catalyseurs sont injectés en continu. L'extraction en continu des produits est faite latéralement.

Un ballon de flash permet la séparation des monomères dissous, comprimés avant recyclage. Les poudres de polymère sont ensuite dégazées dans un silo avant d'être envoyées à l'alimentation de l'extrudeuse de granulation où sont mélangés les additifs.

Procédés en solution

La température du milieu réactionnel est maintenue à une valeur telle que le polymère produit est dissous dans le solvant.

Procédé en réacteur autoclave agité, à pression moyenne, en présence d'un solvant (Dow Chemical, DuPont Canada, DSM).

L'éthylène, le comonomère et le solvant sont injectés après avoir été fortement refroidis (évacuation de l'enthalpie de polymérisation) dans le réacteur de polymérisation. La viscosité du mélange homogène prélevé en continu dans le fond du réacteur est détendu dans un ballon de flash. Le gaz ainsi séparé (essentiellement composé des monomères) est recyclé (après compression) vers le réacteur. Le flux liquide enrichi en polymère (40 % en masse) est ensuite réchauffé, puis à nouveau détendu dans un second ballon de flash où s'opère la séparation du solvant (qui va être purifié avant renvoi vers le réacteur) et du polymère (fondu mais contenant encore 5 % environ de solvant) qui alimente une extrudeuse dégazeuse chargée de la granulation. Le dégazage du polymère est complété au niveau des silos situés en aval de l'extrudeuse.

Procédé dit "haute pression" (Enichem, Atochem)

Ce procédé de polymérisation *en masse* (les monomères constituent le solvant) met en œuvre un réacteur autoclave ou un réacteur tubulaire, mais fonctionnant à des pressions beaucoup plus élevées que celles des procédés *en solution* classiques.

Du fait des temps de séjour très courts et de la réactivité élevée des catalyseurs, le systèmes catalytique est désactivé par injection d'un poison (appelé *killer*) en sortie de réacteur.

Le mélange réactionnel est détendu dans un séparateur primaire. Le fluide recueilli en tête est recyclé. Le flux liquide (extrait en fond) enrichi en polymère est à nouveau détendu dans un séparateur secondaire. Les gaz (et les monomères condensés) sont recyclés. Le polymère alimente une extrudeuse dégazeuse opérant la granulation. Le dégazage du polymère est complété au niveau des silos de granulés.

Polyéthylènes linéaires PE-L

- **Aspect** : granulés de diamètre moyen : 3 mm, transparents et présentant une très légère odeur de bougie.
- **Température de fusion** selon la densité : 105 à 120 °C.
- **Densité** : elle caractérise le taux de cristallinité du polymère et varie entre 0,915 (basse densité) et 0,960 (haute densité).
- **Masse moléculaire moyenne** en nombre $\overline{M}_n$: 15 000 à 30 000.
- **Non-toxicité** (applications pour contact alimentaire).
- **Précautions d'emploi** : mauvaise tenue au feu (fusion et combustion).

Production française

(1992)(source SPMP)

PE-L.BD	228 000 t
PE.L.HD	336 000 t

Principales applications

Type d'application	Procédé de mise en œuvre	Répartition du tonnage consommé
Films pour emballages, sacs.	Extrusion-soufflage	40 %
Tubes et gainage de câbles électriques.	Extrusion	14 %
Bouteilles et corps creux	Extrusion-soufflage	22 %
Emballages ménagers, jouets, caisses	Injection	18 %
Cuves de grande capacité.	Rotomoulage	6 %