

Polyéthylène basse densité



Historique

Le polyéthylène est la polyoléfine (thermoplastique) la plus anciennement préparée industriellement.

L'ensemble des travaux de base se situe dans les années 1932 à 1935 : la société ICI, qui cherchait à faire réagir l'éthylène sur le benzaldéhyde à 170 °C et 1400 bar, fabrique accidentellement en 1933 puis volontairement en 1935 les premiers grains de polyéthylène.

– en 1937, la première unité pilote est mise en service et l'on démarre des études sur les procédés en autoclave et tubulaire ;

– en 1944, le procédé d'I.C.I. est l'objet d'une variante : la polymérisation est réalisée par BASF dans un réacteur tubulaire à des pressions atteignant 4 000 bar ;

– en 1954, les premières unités industrielles sont démarrées en France par Éthylène Plastique (actuellement Enichem) sous licence ICI (procédé en autoclave) ;

– en 1964, la première unité industrielle en France est mise en route selon le procédé tubulaire par Aquitaine Organico (Elf-Atochem).

La même décennie a vu le développement des procédés par catalyse organométallique pour la production de polyéthylène haute densité (PE-HD) et de polyéthylènes basse densité linéaires (PE-BDL), respectivement homopolymère de l'éthylène et copolymères éthylène - oléfine (Dupont of Canada, Union Carbide, Enichem).

En 1978, Union Carbide a lancé le polyéthylène linéaire par un procédé en lit fluidisé.

De 1980 à 1992, la capacité mondiale en PE-BD ramifié a peu évolué. En 1992, elle approchait les 17 millions de tonnes.

Principe des procédés haute pression

Le polyéthylène basse densité (PE-BD) est produit par *polymérisation radicalaire de l'éthylène*, sous des pressions de 100 à 350 MPa et des températures de 150 à 300 °C (dans ces conditions, la masse volumique de l'éthylène est de 400 à 600 kg/m³ et sa concentration de 13 à 21 mol/L).

Les procédés haute pression sont caractérisés par un milieu réactionnel constitué d'une solution de polymère et de monomère. La teneur en polymère atteint 16 à 30 % en masse. Elle est représentative du taux de conversion par passe et dépend du type de réacteur utilisé et de la qualité désirée.

Cette fiche pédagogique a été rédigée par la rédaction de *L'Actualité Chimique*. Elle reprend de larges extraits de l'article de B. Levresse (Enichem Polymères France) publié par les Techniques de l'Ingénieur (juin

1993, J 6539), 21, rue Cassette, 75006 Paris. Tél. : (1) 42.22.35.50. Fax : (1) 45.49.35.22. *L'Actualité Chimique* remercie Les Techniques de l'Ingénieur pour leur aimable autorisation.

Le polymère obtenu, séparé par détente successive, est finalement repris à l'état fondu (entre 200 et 300 °C) par une extrudeuse, puis transformé en granulés.

Matières premières

• **Éthylène** à 99,9%, tel qu'il est fourni par les vapocraqueurs.

Les principales impuretés admissibles sont le méthane, l'éthane, l'azote. Les impuretés critiques à contrôler sont l'oxygène, l'acétylène, les diènes.

• **Agents de transfert** (ou de contrôle de masse moléculaire) : hydrocarbures saturés (propane, butane, hexane, gaz de pétrole liquéfié, coupes légères), hydrogène, oléfines, etc.

• **Comonomères** : α -oléfines (propylène), acétate de vinyle, acides et esters acryliques.

• **Amorceurs de polymérisation** :

– peroxydes et peresters organiques, comme le per-2-éthylhexanoate de tertio-butyle et le peroxyde de di(tertio-butyle).

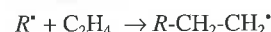
– oxygène (ou plus exactement ses composés de réaction sur l'éthylène).

Chimie du procédé

La polymérisation haute pression de l'éthylène obéit aux lois classiques de la polymérisation radicalaire, mais représente cependant un cas particulier. En effet, les conditions pratiques (pression et température) sont telles que les mesures cinétiques directes sont très délicates.

Initiation

amorceur A \rightarrow radicaux libres R^{*}



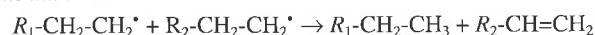
On note que la cinétique d'homolyse (autodécomposition thermique) de l'amorceur est en général ralentie par la pression.

Propagation

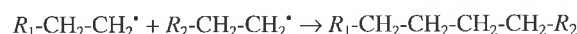


Terminaison : deux mécanismes sont possibles

– *dismutation*



– *recombinaison*



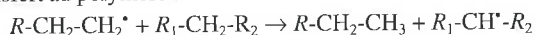
Le processus de terminaison est mineur. Son effet sur la structure du polymère est pratiquement négligeable car la longueur des chaînes est réglée par les mécanismes de transfert et de dégradation des radicaux.

Réactions de transfert

– sur l'agent de transfert AH :



– transfert au polymère :



puis propagation d'un branchement long à partir du nouveau site actif (ramification).

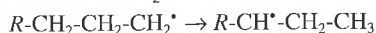
Bien entendu, ce mécanisme est d'autant plus prépondérant que la température et la concentration en polymère (taux de conversion) sont plus élevées.

La présence de branchements longs est caractéristique du PE-BD, lui apporte une partie de ses propriétés particulières et rend difficile la connaissance exacte de sa structure.

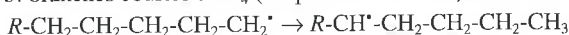
Réactions des macroradicaux

– transferts internes

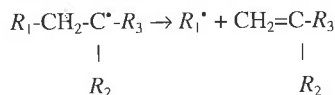
• 1 - 3 : branches courtes en C₂ :



• 1 - 5 : branches courtes en C₄ (les plus nombreuses) :



– dégradation thermique des radicaux : cette réaction règle véritablement la masse moléculaire car, aux températures élevées (>200 °C), chaque macroradical peut subir plusieurs centaines de fois cette dégradation avant terminaison :



Les radicaux *secondaires*, plus stables donnent naissance à une insaturation du type vinyle.

Décomposition de l'éthylène

Une concentration excessive en radicaux va provoquer un emballement de la réaction. L'augmentation de température qui en résulte crée des radicaux par dégradation thermique du polymère présent. La réaction *divergente* conduit à la décomposition explosive de l'éthylène :



Mise en œuvre industrielle

Procédé en autoclave

L'éthylène frais, fourni en limite d'unité à une pression de 0,4 à 7 MPa, est successivement comprimé entre 20 et 30 MPa, puis entre 100 et 250, et introduit en plusieurs points du réacteur autoclave (figure 1).

Ce réacteur, dont le volume dépasse 1000 L sur les plus grosses unités, est muni d'un agitateur entraîné par un moteur électrique (en général interne), alimenté par des électrodes étanches. Il est muni des protections adéquates contre les surpressions (disques de rupture).

La température (150 à 300 °C) est contrôlée en divers points du réacteur avec le débit des amorceurs injectés par des pompes volumétriques à haute pression. Le taux de conversion (éthylène polymérisé/éthylène introduit), de l'ordre de 15 à 20 %, est limité par la température maximale de sortie (environ 300 °C). Il faut noter que la réaction exothermique (-3370 J/g) est à peu près adiabatique, les échanges de chaleur avec l'extérieur étant très restreints par suite de la conception des appareils.

Une première séparation a lieu à l'étape 20 - 30 MPa ; l'éthylène qui n'a pas réagi est refroidi et recyclé à l'aspiration du compresseur

secondaire. Le dégazage final se fait dans la trémie d'extrusion, avec recyclage de l'éthylène résiduel vers le compresseur primaire.

Une petite partie du gaz recyclé est ramenée au vapocraqueur pour diluer les gaz inertes qui peuvent s'y accumuler (principalement le méthane et l'éthane).

Le polymère fondu est repris dans l'extrudeuse, où l'on peut lui ajouter l'antioxydant, les agents glissants ou antibloquants. Il est granulé (coupe à chaud sous l'eau), puis séché et dégazé avant stockage et ensachage.

Variante : procédé tubulaire

Le réacteur est un tube haute pression (diamètre : 30 à 60 mm), dont la longueur peut atteindre 1500 m, muni d'une double enveloppe où circule de l'eau sous pression qui assure le préchauffage de l'éthylène et l'évacuation d'une partie de la chaleur de réaction.

Dans ce procédé, les pressions de polymérisation sont plus élevées : 200 à 350 MPa. Les taux de conversion sont également plus grands (de l'ordre de 25 %).

Consommation d'utilités

Les moyennes, par tonne de PE-BD produit, sont les suivantes	
– électricité	0,7 à 1,2 MWh
– vapeur > 2 MPa consommée	0,1 à 0,2 t
– vapeur < 1 MPa produite	0,5 à 1,0 t
– eau de refroidissement	200 à 250 m ³
– azote	1 Nm ³

Aspects économiques

En France, en 1992, pour une unité de 100 000 t/an capable de fabriquer toute la gamme des polyéthylènes basse densité, l'investissement en limite d'unité pouvait être estimé à 320 MF (hors études et licence).

L'entretien annuel est de l'ordre de 2,5 % de l'investissement.

Si la capacité des premières installations industrielles était limitée à quelques milliers de tonnes par an, la taille des unités a rapidement augmenté à 100 000 puis 180 000 t/an au cours des années soixante-dix à quatre-vingt-dix. La production française est donnée *tableau 1*.

Le polyéthylène basse densité est un thermoplastique de *grande diffusion*, dont la majeure partie est utilisée sous forme de films : sachets, sacs, housses rétractables, films agricoles (serres, paillage). Les autres débouchés font appel au moulage par injection (articles ménagers, bouchons, etc.), à l'enduction (cartons de lait), à l'isolation

Tableau 1 - Production française de PE-BD.

Société	Site industriel	Capacité en 1992 (kt/an)
Elf Atochem	Balan (Ain)	380
	Gonfreville (Seine-Maritime)	
	Lillebonne (Seine-Maritime) Mont (Pyrénées-Atlantique)	
Enichem Polymères France	Saintt-Avold (Moselle)	510
	Dunkerque (Nord)	
Cochimé	Berre (Bouches-du Rhône)	110
Shell	Fos (Bouches-du-Rhône)	100

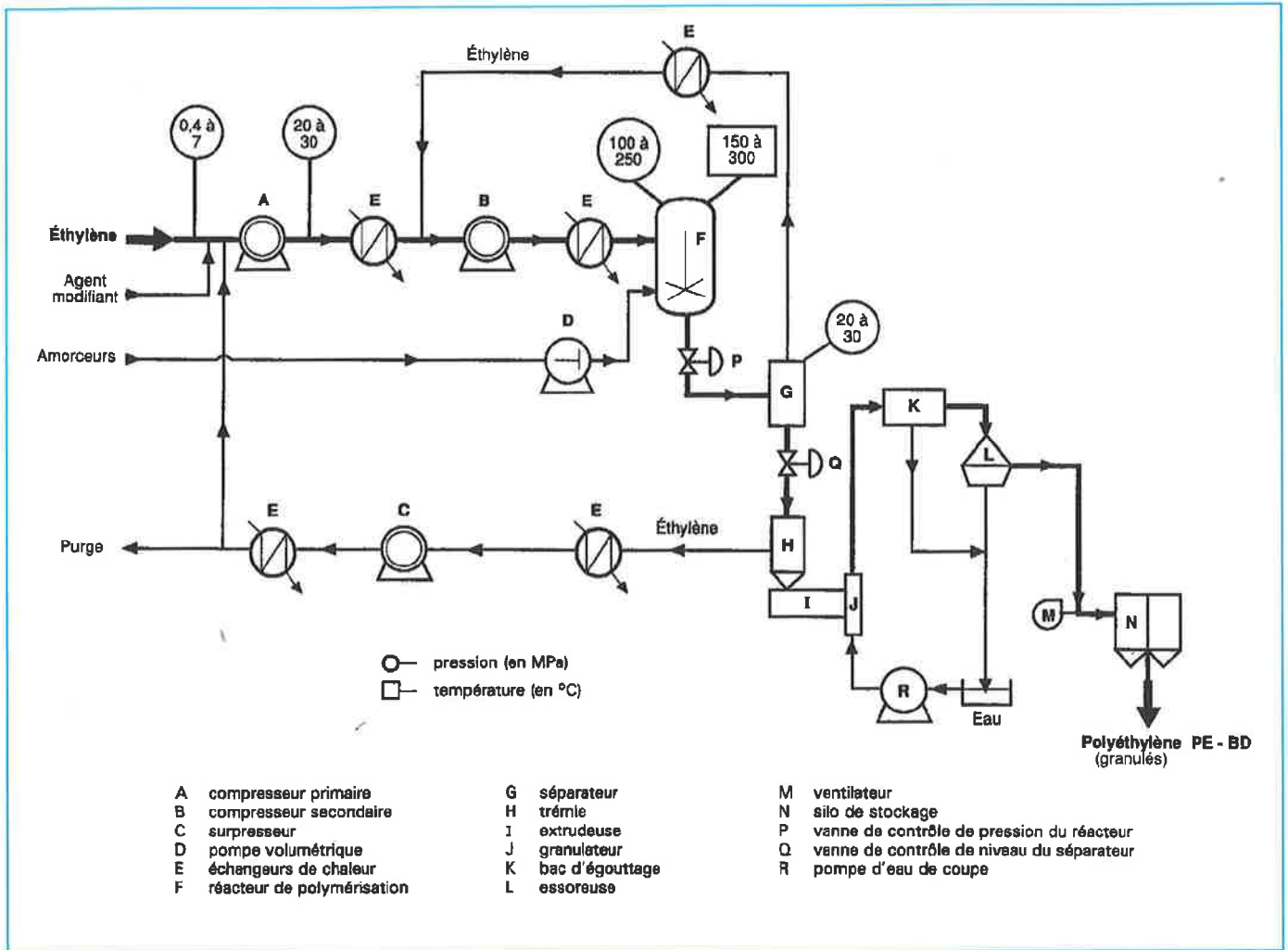


Figure 1 - Procédé de polymérisation en autoclave du PE-BD.

et au gainage des cibles électriques et téléphoniques.

Les deux grandeurs principales qui permettent de caractériser le polyéthylène basse densité sont :

- sa masse volumique : 915 à 935 kg/m³ ;
- son indice de fluidité: masse de polyéthylène s'écoulant d'une filière calibrée sous une charge donnée, à 190 °C : 0,1 à 300 g/10 min (ce qui correspond à des viscosités de 10⁵ à 10² Pa.s environ).

On mesure également ses caractéristiques optiques sur film (trouble, clarté, brillance) et les propriétés mécaniques (contrainte au seuil d'écoulement, allongement, résistance au choc).

Sa température de fusion va de 105 à 115 °C.

La croissance de la production de polyéthylène basse densité a été fortement affectée dans la décennie 80 par l'apparition et le développement du polyéthylène de basse densité linéaire. Ce copolymère

Tableau II - Capacité mondiale (en kt/an) par procédé.

Produit	Procédé	1985	1990	1991 1992		1995
				(estimations)		
PE-BD	autoclave.	7 180	7 930	8 220	8 290	8 630
	tubulaire.	7 090	7 840	8 130	8 040	8 400
PE-L	suspension	8 810	10 870	12 460	13 120	14 120
	solution.	1 190	1 780	2 020	2 560	3 340
	phase gaz.	3 940	6 430	7 740	9 120	10 210
Total PE.		28 210	34 850	38 570	41 130	44 700

Tableau III - Capacité mondiale (en kt/an) par type de polyéthylène.

	1985	1990	1991	1992 1995	
				(estimations)	
PE-BD.	14 270	15 770	16 350	16 330	17 030
PE-BDL.	4 570	7 240	8 720	10 800	11 830
PE-HD.	9 370	11 840	13 500	14 000	15 840
Total	28 210	34 850	38 570	41 130	44 700

d'éthylène et d' α -oléfine (butène, hexène, 4-méthylpentène, octène) est obtenu selon des techniques de polymérisation sous basse pression mettant en œuvre des catalyseurs à base d'oxyde de chrome (Phillips) ou des catalyseurs organométalliques (Ziegler) (Cf. Doc. Péd. n°2, *L'Actualité Chimique*, 1994, 2, p. 57-59)

Il est à noter que ce type de catalyse a été appliqué à la polymérisation sous haute pression dont la caractéristique principale (procédés en solution dans les monomères) est particulièrement bien adaptée à la production des polyéthylènes linéaires de très basse densité, couvrant le domaine de 860 à 910 kg/m³.

Les *tableaux II et III* présentent, à titre de comparaison, les capacités mondiales de polyéthylène par procédé et par type de polyéthylène.