

Récents développements dans le procédé de polymérisation en masse du PVC

Pierre Jentet* responsable ventes de licences

Le procédé de polymérisation en masse du chlorure de vinyle n'est certes pas une technologie qui vient de naître, mais le procédé - appartenant toujours au seul Elf Atochem - est toujours d'avant-garde, en raison tant de son principe (la polymérisation en masse a, en effet, depuis plusieurs années, complètement déplacé les procédés en suspension dans l'eau de nombreux autres polymères tels que polystyrène, etc.) que des récentes améliorations apportées par Elf Atochem à son procédé sous l'angle de l'environnement.

Elf Atochem, en effet, consacre environ 4,4 % de son chiffre d'affaires - qui a été supérieur à 50 milliards de francs l'année dernière - à la mise en œuvre de sa politique d'amélioration de la sécurité dans ses productions, dans l'utilisation de ses produits ainsi que dans la réduction importante des effluents générés par ses activités.

Situation d'Elf Atochem dans le PVC

Les dérivés du chlore constituent une portion importante de l'activité totale d'Elf Atochem et, parmi ces dérivés, la production du PVC représente la plus

large part en résines, tant de spécialités que d'usages généraux.

Pour ces dernières, les procédés, suspension et en masse opérés dans les unités françaises, espagnoles et mexicaines totalisent une production annuelle d'environ 630 000 tonnes et les résines masse représentent environ 45 % de ce total. Les efforts de développement de ce procédé sont donc aussi importants que ceux apportés au développement du procédé suspension.

Chez Elf Atochem, les développements PVC intègrent le résultat des recherches dans les activités suivantes du groupe :

- 1. Recherche et production des produits chimiques tels que monomères, additifs de polymérisation (peroxydes organiques), additifs de transformation (stabilisants, modifiants choc, adjuvants spéciaux au procédé, etc.).
- 2. Large activité de production de compounds (filiale Dorlyl, compounds Nakan, mélanges maîtres MFS Duras-trength, Thermolite, Thermocel) ainsi que dans le domaine de la transformation via la filiale Alphacan qui produit plus de 200 000 tonnes par an de tubes et profilés de bâtiment dans toute l'Europe.
- 3. Enfin, la riche expérience transférée de nos clients et des licenciés des procédés PVC masse, tubes Bipeau, profilés Celuka.

Le procédé PVC masse

Rappelons rapidement les caractéristiques du procédé PVC masse d'Elf Atochem.

La polymérisation s'opère, par "batches" (procédé discontinu), en deux phases :

- prépolymérisation (dans un réacteur spécifique), très rapide (15 à 20 minutes), jusqu'à un degré de polymérisation d'environ 10 % ;
- polymérisation jusqu'à un degré de polymérisation de 60 à 80 % dans des réacteurs nourris par les prépolymérisats, un complément de monomère et les additifs ; on peut nourrir jusqu'à 6 réacteurs, compte tenu des temps de finition de la polymérisation (environ 3 heures), de transferts et de dégazage. En effet, une des caractéristiques du procédé masse est d'effectuer, dans les réacteurs, l'élimination de la majeure partie du monomère retenu dans les particules de PVC.

La résine PVC quitte ainsi la partie entièrement fermée de la production (le réacteur) :

- sèche,
- contenant moins de 10 ppm de monomère (qui seront éliminées plus tard dans le processus).

Amélioration des qualités de résines masse

Diminution de la quantité du monomère contenu dans les résines, blancheur et stabilité thermique

Il est désormais possible de dégazer les particules de PVC dans le réacteur à une température aussi haute que 85 °C grâce à l'emploi d'un additif protégeant le PVC contre la dégradation thermique. Le temps de dégazage n'est pas augmenté et les coûts de production ne sont donc pas affectés.

De plus, l'action protectrice de l'additif retenu se prolonge au-delà de la polymérisation (par absorption d'un éventuel

* Elf Atochem, Direction internationale, La Défense 10, 92091 Paris-La-Défense Cedex. Tél. : (1) 49.00.81.11. Fax : (1) 49.00.72.53.

excès du peroxyde et blocage des doubles liaisons : ces dernières sont, en effet, responsables de la dégradation éventuelle du PVC au cours de la transformation et de la vie du produit final).

Transparence, pureté des produits

La transparence des polymères obtenus en masse est supérieure à celle des polymères obtenus en suspension en raison de l'absence des colloïdes qui assurent la suspension du monomère dans l'eau pendant la polymérisation et qui ne sont pas entièrement éliminés pendant les phases de séchage des résines en suspension.

Cette particularité des résines "masse" est particulièrement appréciée dans les applications à l'emballage (bouteilles d'eau minérale, d'huile, blisters de médicaments, (photo 1), etc.) ; dans le cas des eaux minérales, l'aspect "cristal" des bouteilles peut rivaliser avec celui présenté par le PET (polyéthylène téréphtalate) par exemple.

Dans certaines applications médicales (poches à sang, tubes de perfusions (photo 2), etc.), la "pureté" de la résine masse est également essentielle.

Dans le bâtiment, enfin, les plaques transparentes en PVC masse donnent une qualité inégalée au produit.

Afin de bénéficier au maximum de l'aspect transparent de la résine, il est nécessaire d'éliminer tous les grains "infondus" qui se forment à la polymérisation. Dans le cas du procédé masse, un nettoyage à l'eau haute pression (300 Bar) est effectué automatiquement et sans ouverture du réacteur après chaque batch ; les grains éventuellement collés à la paroi, et qui, surpolymérisés, seraient à l'origine des infondus, sont ainsi éliminés. La nouvelle technologie en réacteurs verticaux permet ce nettoyage intensif, tandis que l'emploi de nouveaux initiateurs et de procé-



Photo 1 - Blisters de médicaments.

dures de polymérisation ont considérablement réduit la production de ces grains.

Environnement

L'aspect environnement représente, indéniablement, un avantage majeur du procédé masse pour l'avenir des polymérisations PVC. Dans le cas de la polymérisation en masse, en effet, la quantité d'effluents liquides est très réduite et n'a jamais posé de problème de traitement. Les effluents gazeux sont, par ailleurs, désormais traités par de nouveaux procédés, à la fois économiques et très efficaces.

- La consommation en eau n'excède pas 8 m³ par batch et les particules solides contenues dans le rejet peuvent être aisément séparées sur bande.

- Par ailleurs, d'une part les risques de fuites de monomère sont réduits dans le cas du procédé masse puisque le procédé se déroule en récipient clos jusqu'à la formation de la phase solide du polymère ; d'autre part, le monomère et les inertes, collectés dans l'unité, peuvent désormais être traités par différents procédés, voire une combinaison de ces derniers, choisis en fonction des coûts et des exigences écologiques ; ainsi :

- la condensation à basse température (- 35 °C par exemple) est un procédé efficace mais coûteux,

- l'incinération est possible, mais non économique,

- la combustion catalytique présente une amélioration par rapport à l'incinération, mais n'est pas encore économique,
- la séparation sur membrane du CVM et des inertes semble attractive,

- l'absorption sur charbons actifs est efficace mais chère ; nous utilisons ce procédé dans l'une de nos propres usines,
- l'absorption par solvant est efficace et bon marché ; nous utilisons désormais ce procédé dans une autre de nos usines.

Dans nos propres usines, et dans celles que nous proposons à nos licenciés, nous utilisons un système à 2 ou 3 étages :

- une condensation à l'aide d'eau à 7 °C qui permet de récupérer 85 % du monomère extrait,

- un second étage de condensation à - 35 °C qui permet de récupérer les 15% restant de monomère.

- On peut, enfin, soit compléter et assurer la sécurité de cette condensation par



Photo 2 - Poches de sang.

une absorption au solvant, soit se contenter de cette seule absorption en guise de second étage, quitte à compléter l'installation par une incinération des évènements de sortie de colonne, si ces derniers ne peuvent pas être simplement renvoyés à une unité voisine CVM.

Conclusion

Les consommations de monomère, d'utilités, d'additifs par tonne de PVC produite observées dans les unités masse sont actuellement les suivantes :

monomère :	1 001,9 kg
vapeur :	300 kg
électricité :	270 kWh
eau :	6 à 10 m ³ (recirculation)
additifs :	2 kg (densifiant, antioxydant, etc.)
	45 g d'initiateurs (exprimés en oxygène actif).

Les avantages présentés par les nouveaux développements du procédé masse ont ainsi amené deux investisseurs chinois à le retenir, de préférence aux meilleurs procédés suspension présentés par nos confrères ; un des projets devrait démarrer début 1996 (20 000 tonnes, expansible immédiatement à 60 000 tonnes et intégrant une unité de compounds pour cablerie), l'autre pourrait démarrer fin 1997 (60 000 tonnes, expansible à 100 000 tonnes, destiné à fournir des unités de tubes et de profilés). Enfin, cette année, la société américaine Certain Teed, filiale de Saint Gobain, a décidé d'ajouter une capacité de 70 puis 140 000 tonnes de résines masse à son usine existante de 140 000 tonnes de Lake Charles (Louisiane), les résines étant toujours destinées aux unités de transformation intégrées de Certain Teed qui est un leader du marché US en tubes d'adduction d'eau, en profilés de bardage et de fenêtres.