

LES POLYOLEFINES : L'industrie des polyoléfines en France	2
1. LE POLYETHYLENE	2
La naissance du polyéthylène	2
- en Angleterre	2
- en Allemagne	2
La situation à la fin de la 2ème guerre mondiale	3
Le démarrage du polyéthylène en France	3
Les Houillères	5
- Ethylène-Plastique (Houillères du Nord et du Pas de Calais, HGD, Pechiney, Air Liquide) à Mazingarbe, Pas de Calais (1954-1967)	5
- Ethylène-Plastique-Mont(Pyrénées Atlantiques) (Houillères du Nord et du Pas de Calais, HGD, Pechiney, Air Liquide)	7
- Ethylène-Plastique-Normandie. (1959-1994) (Houillères du Nord et du Pas de Calais, HGD, Pechiney, Air Liquide) Lillebonne Notre-Dame-de-Gravenchon, Seine Maritime	7
- La Société Lorraine de Polyoléfines (Houillères du Nord et du Bassin de Lorraine) Carling-Saint-Avoid (Moselle)	8
La plateforme chimique de Carling-Saint-Avoid	8
La Société Lorraine de Polyoléfines	9
- Copolynor SA (CdF-Chimie/Qatar General Petrol.) Mardyck, Côte d'Opale (Dunkerque)	10
- Polimeri Europa France, Filiale de Polimeri Europa, Dunkerque-Mardyck (Héritage CdF) ..	11
- Les autres producteurs Français	11
La source pétrolière	12
- La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (S.N.P.A.). Les origines	12
- Le site de Mont (Pyrénées-Atlantiques), créé par la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (S.N.P.A.)	12
- Le site de Balan (Ain), créé par la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (S.N.P.A.)	14
- Le site de Gonfreville l'Orcher, Seine Maritime:	15
Les autres producteurs et autres sites (classés par département)	17
- En Seine-Maritime	17
MANOLENE (Rhône-Poulenc / Phillips Petroleum) - Gonfreville l'Orcher (1959-1981)	17
CIPEN (Compagnie Industrielle du Polyéthylène de Normandie) - Lillebonne/Notre Dame de Gravenchon	19
- Dans les Bouches du Rhône	20
Les sources de pétrole : De Pechiney à NAPHTACHIMIE	20
NAPHTACHIMIE (Pechiney, BP), site de Lavéra :	22
Le complexe de Berre: Naissance des activités de Shell en Provence	27
Compagnie Chimique de la Méditerranée : COCHIME (Shell-BASF)	27
Shell/Basell: Usine de l'Aubette (Polypropylène/polyéthylène)	28
Société des Polyoléfines de Fos (SPF) (Shell Chimie 75 %, I.C.I. 25%) (puis ELENAC, et LYONDELLBASELL)	30
- En Moselle	30
SOLVAY (Site de Sarralbe)	30
2. LE POLYPROPYLENE	31
Historique succinct de la polymérisation du propylène et des premières sociétés productrices du polypropylène	31
La situation du polypropylène en France -- Les sociétés productrices	33
- Les premiers acteurs industriels en France	33
Rhône-Poulenc	33
Les Charbonnages de France	33
Pechiney	33
- La société Appryl	34
- La Société Normande de Matières Plastiques (Lillebonne)	36
- ExxonMobil Chemical (Notre Dame de Gravenchon)	36
- Shell Chimie (Berre)	37
- Solvay (Sarralbe)	37

- Polychim-Industrie SAS- (Mardyck -Loon Plage).....	37
Retour sur les propriétés du polypropylène et ses procédés de fabrication.....	37
- Les propriétés du polypropylène.....	37
- Les procédés de fabrication.....	38

LES POLYOLEFINES : L'industrie des polyoléfines en France

1. LE POLYETHYLENE

La naissance du polyéthylène

- en Angleterre

En 1932, à l'Alkali Division des Imperial Chemical Industries, à Northwich (Cheshire), est entreprise une recherche sur l'influence des très hautes pressions sur les réactions en chimie organique. Entre autres réactions on étudie celle de l'éthylène et du benzaldéhyde sous 3000 atmosphères, à 170°C; mais, aucun résultat intéressant n'est obtenu. Deux ans plus tard, un essai de polymérisation de l'éthylène seul, sans autre substance organique, est tenté à 180°C. Avec l'aide du laboratoire de thermodynamique d'Amsterdam, familiarisé avec les équipements permettant de travailler sous très haute pression, est installé un petit réacteur de 80 cm³. Cette fois, 8 grammes d'une poudre blanche identifiée comme étant du polyéthylène sont obtenus. Après enquête, il semble bien que ce résultat positif soit dû à une entrée accidentelle d'air, conséquence d'un joint défailant. L'air, plus précisément l'oxygène, a joué le rôle d'amorceur¹.

Quoi qu'il en soit, ce nouveau matériau se révèle particulièrement intéressant par ses propriétés électriques dont on entrevoit une valorisation pratique car il répond à une demande du marché: c'est d'abord l'isolation des câbles sous-marins: c'est ensuite la fabrication d'équipements radar embarqués et terrestres grâce à ses propriétés mécaniques, ses possibilités de mise en forme, associées à ses propriétés électriques (constante diélectrique élevée, faible facteur de perte même aux fréquences centimétriques)

En 1937, la première unité pilote est mise en service et des études sur la polymérisation en autoclave sont engagées. En 1939, les I.C.I mettent en service une unité de 100 t/an, en Angleterre. Un câble coaxial isolé avec du polyéthylène est installé entre Baltimore et Washington. Un projet de câble sous marin reliant l'Angleterre et la France est envisagé. Mais le projet est abandonné en raison de l'ouverture des hostilités entre le Royaume-Unis et l'Allemagne.

La commercialisation du **Polythène** (nom de marque) commence très modestement en 1940.

- en Allemagne

Les recherches ont débuté à Ludwigshafen vers 1938. Deux qualités sont mises au point, les **Lupolene N** et **H**. La qualité N a une masse molaire basse (2000 à 3000), un point de fusion de 105-108 °C (polymérisation dans le méthanol sous 200 bars.) Le produit se présente sous forme d'une cire utilisable comme additif de l'Oppanol B 1150 (polyisobutène). Le Lupolene H est une qualité de haute masse molaire (15.000 – 20.000) dont le point de fusion est de 115-116 °C. Il est obtenu par polymérisation sans solvant, sous 2 000 bars, en présence d'une quantité contrôlée d'oxygène. Application : films par calandrage (100 microns) et par extrusion (50 microns).

Pour éviter les destructions des ateliers par les bombardements alliés, à la fin de la guerre la production est déplacée à Gendorf. La capacité de l'atelier est alors de 5 tonnes/mois. La principale

¹ Le résultat a été divulgué lors de la rencontre de la Faraday Society en 1935. Il a été critiqué par Staudinger et Mark qui considéraient la molécule d'éthylène trop stable pour s'homopolymériser (Cin Richard, Plastiquarium reprints, octobre 2008)

(sinon la seule) application concerne l'isolement des câbles pour hautes fréquences (radar, câbles sous-marins etc.)²

En 1944, le procédé I.C.I. est l'objet d'une variante: la polymérisation est réalisée par BASF non plus en autoclave, mais dans un long réacteur tubulaire, où les pressions peuvent atteindre 4000 bars³.

La situation à la fin de la 2^{ème} guerre mondiale

En 1946, 24 usines de production fonctionnent en Grande Bretagne et aux Etats-Unis.

Le démarrage du polyéthylène en France

Avant la guerre (1940), seule la Société des Usines Chimiques Rhône-Poulenc semble s'intéresser au polyéthylène.

Dans une lettre du 16 décembre 1939, les Câbles de Lyon interrogent la S.U.C.R.P. sur l'intérêt du polyéthylène proposé par les I.C.I. (section alkalis) et remettent un échantillon provenant d'Angleterre. A cette époque, les propriétés qui retiennent le plus d'attention sont les caractéristiques diélectriques, la résistance à l'eau et aux agents chimiques, des propriétés qui trouvent un intérêt particulier et avantageux dans l'électrotechnique. Avec la guerre, les moyens humains et matériels étant limités, la question est restée en suspens; on en reparle cependant en février 1943, sans rien décider, faute de moyens. On ressort les échantillons de 1939 classés sous le nom commercial de Polythène. En mai 1944, alors que la guerre arrive à son terme et que l'Allemagne est dévastée, la direction suggère cependant de négocier un accord avec l'I.G.Farben, un interlocuteur bien connu de la société française, de préférence aux I.C.I., pour acheter des droits sur ses brevets français 865 752 et 836 988 (sans intérêt) qui revendiquent l'introduction d'un comonomère (chlorure de vinyle et acétate de vinyle) pour "*augmenter la masse moléculaire*". On visite(!) l'atelier de Lupolène.

Mais vu les circonstances, les discussions ne vont pas loin. Français et Allemands ont d'autres soucis immédiats. Le projet "polyéthylène" ne sera repris par la S.U.C.R.P. que dix ans plus tard dans un contexte technique, économique, politique totalement différent. Mais le premier producteur, en France, ne sera pas la société française la plus expérimentée en polymérisation, mais celle qui disposera d'une source industrielle du monomère éthylène.

L'histoire industrielle du polyéthylène en France commence réellement au début des années 50, donc très tardivement. La période de guerre a figé toute activité, y compris de recherches dans le domaine de la polymérisation en général, de l'éthylène en particulier. Cette recherche s'est développée en Angleterre et aux Etats-Unis, outre l'Allemagne précitée, car le polyéthylène intéresse la défense nationale. En 1945, la France se retrouve en décalage par rapport aux Etats alliés: on n'a aucune expérience, tant sur le produit que sur sa fabrication et sa transformation. Par ailleurs, le monomère, l'éthylène, est un produit chimiquement très simple mais dont les sources sont alors limitées, soit d'origine agricole à partir de l'alcool éthylique de fermentation (par déshydratation), soit d'origine carbochimique: c'est un des sous-produits de la décomposition pyrolytique de la houille (l'éthylène entre pour 2% environ dans la composition des gaz de cokeries)⁴.

La première tâche de l'industrie houillère est de remettre en état l'outil industriel c'est-à-dire les puits, l'extraction de la houille, les fours. Il faut attendre 1950, soit 5 ans après la fin des hostilités pour que les Mines du Nord envisagent d'extraire l'éthylène des gaz des cokeries et 1951 pour que soit constituée une société dédiée à la polymérisation de l'éthylène des fours.

A cette époque, à l'étranger, plusieurs sociétés s'intéressent à la fabrication du polyéthylène:

- En Angleterre, on trouve les I.C.I., la société pionnière. Cette société dispose d'une avance industrielle certaine avec son procédé en autoclave sous très haute pression qui fait appel à un

² G.M.Kline Plastics in Germany, Modern Plastics 152 A Octobre 1945

³ G.M.Kline op.ci.

⁴ L'éthylène brut doit être purifié par rectification à basse température, ou lavage à l'huile ou à la lessive de cuivre.

amorceur radicalaire peroxydique classique (oxygène ou peroxyde). Mais, le procédé sous haute pression est suffisamment lourd pour susciter la recherche par d'autres sociétés de procédés plus faciles à exploiter

- Aux Etats-Unis, au moins trois sociétés pétrolières essayent de mettre au point un procédé moins contraignant:

. Phillips Petroleum⁵, avec Paul Hogan et Robert Bank qui, en travaillant sur l'amélioration des carburants, découvrent fortuitement, en 1951, l'aptitude des sels de chrome à exercer un rôle catalytique sur les oléfines. Les recherches qu'ils conduisent aboutissent à la mise au point d'un procédé de polymérisation sous basse pression de l'éthylène en suspension dans un hydrocarbure léger, catalysée par des sels de chrome. Le procédé conduit à un polymère de densité plus élevée (HDPE) que le procédé anglais. Le procédé, en suspension, (" slurry") est exploité commercialement à partir de 1963.⁶

. La Standard Oil of Indiana, qui utilise un catalyseur au molybdène. Un brevet a été déposé le 28 avril 1951. La Standard Oil of Indiana deviendra Amoco qui fusionnera avec BP en 2001. BP-Amoco prend alors simplement le nom de BP en 2002.

. DuPont, qui a déposé un brevet le 2 août 1951, également pour un polyéthylène de haute densité.

. La Tennessee Eastman Kodak (TEK), qui travaille sur la polymérisation catalysée du propylène depuis les années 1940.

- En Allemagne, un universitaire, Karl Ziegler, de l'Université de Mannheim découvre l'aptitude de l'éthylène à se polymériser en présence d'un catalyseur organométallique.

Ces divers procédés sont concurrents du procédé anglais. Ils s'en distinguent par les conditions de synthèse, sous basses pressions et par les caractéristiques des polymères obtenus. Ils conduisent à des familles de produits de microstructures différentes, plus cristallins. Par voie de conséquence la mise en œuvre de ces polyéthylènes et leurs domaines d'applications sont sensiblement différents.

En France, le premier problème est évidemment d'accéder à une source d'éthylène. Il y en a deux théoriquement: l'industrie agricole, avec l'alcool de fermentation, et l'industrie charbonnière, avec les produits de carbonisation de la houille. Celle-ci est la plus intéressante à tous égards. Des négociations s'engagent, en 1949, entre les I.C.I et les Houillères du Nord, la seule société pouvant prétendre produire industriellement de l'éthylène et fabriquer, à terme, du polyéthylène. Elles durent deux ans avant d'aboutir à la cession de la licence du procédé de fabrication du polyéthylène au groupe constitué par les Houillères du Nord et du Pas de Calais, la société Huiles Goudrons et Dérivés (H.G.D), les sociétés Pechiney et l'Air Liquide, et de déboucher sur la constitution d'une société de production: ETHYLENE-PLASTIQUE.

Cette licence, exclusive pour la France, expire en 1965 Elle permet à la société houillère française d'acquérir rapidement le know-how indispensable. Par ailleurs, Pechiney, de son côté prend langue avec d'autres bailleurs de licence possible. Phillips Petroleum refuse de s'engager ; la société est alors en discussion avec Rhône-Poulenc. Pechiney entame également des négociations avec Karl Ziegler qui a mis au point un procédé original. La Compagnie de Saint-Gobain, pour sa part discute, mais trop tardivement, avec la Standard Oil of Indiana.

Les Houillères

- ***Ethylène-Plastique*** (Houillères du Nord et du Pas de Calais, HGD, Pechiney, Air Liquide) à Mazingarbe, Pas de Calais) (1954-1967)

⁵ Devenu Chevron-Phillips en 2000 comme conséquence de la très grave explosion dans la raffinerie de Phillips du 23 oct. 1989. Fusion avec Conoco en 2002.

⁶ Ce procédé se développera lentement mais en définitive permettra d'accéder à des développements comparables aux autres procédés

En 1951 est constituée, sous le nom d'Ethylène-Plastique, une société au capital de 400 millions de francs qui sera porté à 600 millions en 1953. Les actionnaires sont: les Houillères du Nord et du Pas de Calais (34%), la société Huiles, Goudrons et Dérivés (H.G.D.)⁷ (17%) dans laquelle les Houillères participent pour les 2/3 environ, la Compagnie Pechiney (Alais, Froges et Camargue) 32%, L'Air Liquide (17%). Il est prévu statutairement que le service commercial sera confié pour partie à H.G.D. et à Pechiney⁸

Dans cette nouvelle société, comme dans H.G.D., Pechiney est un peu, à son corps défendant, un *sleeping partner*. M. Jouven, directeur à Pechiney, regrette que la participation de sa société soit "comme simple capitaliste". "Il existe, certes, un comité technique, dont le fonctionnement y est tout théorique. Ce sont les Houillères de Bassin qui ont la gestion technique de l'affaire". Mais, "Il ne faut pas oublier que nous sommes minoritaires et minorisés dans Ethylène-Plastique"⁹. Pechiney est intéressé par cette nouvelle matière pour laquelle la demande s'avère forte, dont les qualités sont reconnues dans les industries électriques, mais qui est susceptibles d'intéresser aussi d'autres secteurs de développement. Ainsi Lazare Carnot, de la Cellophane, est "extrêmement intéressé par le" polythène" dont il prévoit une grosse consommation pour les films et la fabrication des bouteilles".¹⁰

La construction de l'atelier à Mazingarbe (Pas de Calais) commence en 1951 avec du matériel pour le traitement de l'éthylène venant d'Allemagne. La concentration de l'éthylène ne fut mise en service qu'en 1954¹¹

Début 1954, la première unité industrielle de polyéthylène française est démarrée par Ethylène-Plastique sur la plate forme de Mazingarbe dans un atelier équipé de 2 lignes de 1500 tonnes/an chacune. La polymérisation est effectuée en autoclave avec l'oxygène comme amorceur, selon le procédé des I.C.I. L'atelier est équipé de deux réacteurs: autoclaves de 2.000 à 3.000 litres. La polymérisation a lieu sous très haute pression. La production, moins de 8000 tonnes en 1958, est commercialisée sous la marque **Plastilène**

A cette époque, la profession se trouve confrontée à deux problèmes:

. La source d'éthylène d'origine carbochimique est en voie de disparition

. Le procédé ICI est maintenant concurrencé par d'autres procédés qui n'exigent pas de polymériser sous de très hautes pressions (et demandent donc des investissements moins importants) et qui, par ailleurs, conduisent à des polyéthylènes différents, plus cristallins, ouvrant des champs nouveaux d'applications.

Productions annuelles Mazingarbe¹²

1958	7. 817 t	1964.....	11. 425 t
1959.....	9. 391 t	1965.....	11.103 t
-----		-----	
		1967.....	7. 070 t

Chez Pechiney, dont l'attitude volontariste est manifeste, on fait déjà la réflexion suivante en 1954:

"Au point de vue du polythène, une usine de production limitée (3.000 à 4.000 tonnes) est installée à Mazingarbe. Les négociations avec (les Houillères de) l'Est sont peu avancées, mais on peut penser qu'une usine sera installée à Carling¹³; sa production sera limitée par la production de l'ammoniac des Houillères de l'Est. Je ne serais pas étonné qu'on se trouve limité à quelques milliers de tonnes, disons 4.000 à 6.000 tonnes.

⁷ Mines de Lens (2 parts) ; Compagnie des mines de Vicoigne, Noeux, Drocourt (1 part), Société des mines de Dourges (1 part); ces 3 sociétés ont créé la société avec A.F.C. (1 part). La société H.G.D. a été fondée le 5 novembre 1923

⁸ Les confrères, en l'occurrence Kuhlmann et Saint-Gobain, n'ont pas apprécié le comportement de Pechiney. Ils reprochent à cette société de "se prostituer" avec les Houillères

⁹ Archives Pechiney Courrier Jouven

¹⁰ Comité de Gestion de Pechiney, décembre 1951

¹¹ Institut pour l'Histoire du Temps Présent. André Thépot, Marcel Skrobrk

¹² Archives Nationales 56AS36

¹³ Houillères du Bassin de Lorraine

Le marché français du polythène doit atteindre 20.000 tonnes dans un avenir qui n'est pas très éloigné," ... "Si nous voulons garder sur ce marché une place de premier plan nous serons amenés à envisager la fabrication de polythène à partir de l'éthylène du pétrole".

La première idée serait de le faire à Naphtachimie, mais je crains dans ces conditions d'arriver très vite au plafond de production d'éthylène, d'une part de gêner l'extension de l'oxyde d'éthylène et, d'autre part, de limiter l'usine de polythène à un tonnage relativement petit, disons de l'ordre de 7.000 tonnes à 8.000 tonnes. Dans ces conditions, je crois qu'il est de l'intérêt de tout le monde de monter une grande usine de polythène sur la Basse Seine où les disponibilités d'éthylène () devraient atteindre autant de fois 8.000 tonnes qu'il y aura de crackings catalytiques ... On envisagerait 24.000 tonnes (en basse Seine) à Gonfreville et Port-Jérôme".¹⁴ "La solution qui s'impose pour des raisons de rapidité est de construire à trois (i.e. les Houillères, Pechiney, Air liquide) une usine en Basse Seine sur licence I.C.I., bien que nous soyons fort mécontents de nos relations avec les Houillères"¹⁵.

La décision sera prise va dans ce sens.

Parallèlement, s'agissant des nouveaux procédés, la société Pechiney a acquis la licence du Professeur Ziegler (catalyse organométallique, basse pression) mais elle considère qu'on ne peut démarrer cette production avec un procédé encore expérimental que dans une usine "*relativement petite*".

La demande commerciale en polyéthylène est forte. Pour suivre le marché, la Société des Charbonnages est rapidement confrontée à un manque d'éthylène d'autant plus crucial que la source carbochimique continue à s'amenuiser avec la fermeture progressive des puits et la baisse d'activité des Houillères dont la production charbonnière est devenue non compétitive¹⁶. La situation de l'atelier de Mazingarbe décline. Il sera définitivement fermé en 1967. La continuité industrielle est assurée par une usine située à Mont, à proximité de Lacq, démarrée quelques années plus tôt, en 1959, par Ethylène Plastique et une seconde usine située à Lillebonne en Normandie, dans le cadre de la Société Ethylène Plastique Normandie, démarrée la même année. Dans les deux cas la production fait appel à la base pétrolière.

La nouvelle source d'éthylène est donc maintenant nécessairement d'origine pétrolière, grâce en particulier au développement du vapocraquage. Elle va modifier la géographie des sources de matière première.

Au début, le pétrole brut est importé depuis les pays d'extraction par voie maritime. Pour le stockage et le raffinage on installe donc des unités dans des zones portuaires, sur les façades méditerranéenne (Berre, Fos) et atlantique (Donges), dans l'estuaire de la Seine, plus tard sur la Côte d'Opale (Dunkerque). Le développement des techniques de transports (oléoduc, gazoduc) tel le pipeline Méditerranée-Rhône-Reichstett, (qui permet -ou permettra-) d'alimenter les bassins lorrain et sarrois) autorise l'implantation, dans certains cas, des installations de traitements du pétrole (ou de produits pétroliers) loin des ports de déchargement et de construire des raffineries à l'intérieur des terres (Feyzin, Carling-Saint-Avoid).

Les grands secteurs géographiques où se développe (où va se développer) la pétrochimie seront ainsi:

- les Pyrénées atlantiques à **Mont**, à proximité du gisement d'hydrocarbure de Lacq (dont l'épuisement progressif est prévisible à court terme).
- la Seine Maritime (l'estuaire de la Seine) avec les sites de **Lillebonne-Notre-Dame-de-Gravenchon** et de **Gonfreville l'Orcher**, Port Jérôme.
- les Bouches-du-Rhône: sites de **Lavéra, Berre l'Etang, Fos-sur-Mer**,
- la Moselle: **Carling-Saint-Avoid**, seul héritage des Houillères (celles du Bassin de Lorraine) mais alimenté par l'oléoduc Méditerranée-Rhône-Reichstett
- le Nord : la Côte d'Opale : **Dunkerque (Mardyck)**

¹⁴ Lettre de Jouven à de Vitry et Normand 17 mars 1954 (Archives Pechiney)

¹⁵ Courrier de Jouven à Bruneton (Air Liquide) (Archives Pechiney)

¹⁶ Voir chapitre Charbonnages de France dans Contribution à l'histoire des Polymères

- le Rhône: Feyzin qui n'est pas un site chimique mais une raffinerie desservie par l'oléoduc Méditerranée-Rhône-Reichstett. Il fournit les usines chimiques de la région Rhône-Alpes, celle de **Balan** notamment, en éthylène.

En France, l'activité pétrochimique est donc très dispersée sur les différentes façades maritimes, à la différence de l'Europe du Nord où la concentration est très importante. Alors que les capacités en éthylène de Gonfreville, Lavera, Carling sont respectivement 525.000 t/an, 740.000 t/an et 570.000 t/an, on compte dans la Belgique proche 2.210.000 t/an à Anvers (7 raffineries) 1.250.000 t/an à Geleen. Aux Pays Bas, à Rotterdam, on dénombre 5 raffineries.

- **Ethylène-Plastique-Mont**¹⁷ (Pyrénées Atlantiques) (Houillères du Nord et du Pas de Calais, HGD, Pechiney, Air Liquide)

Une fois résolus les problèmes rencontrés pour la mise en valeur du gisement de Lacq, en particulier la teneur élevée en soufre, cause de corrosion fissurante, le démarrage industriel du site pétrochimique peut commencer. Un vapocraqueur sur gaz est installé à Mont¹⁸, à 4 km du gisement de Lacq. La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (S.N.P.A.) dispose d'éthylène issu du craquage des gaz (méthane, butane, propane) qu'elle peut proposer à la Société Ethylène-Plastique. Celle-ci construit à Mont, une unité de polymérisation d'éthylène, comparable à celle de Mazingarbe (en autoclave) qu'elle exploite à partir de 1959. En 1978, la société cesse la production de cet atelier (éloigné de ses sites normand et lorrain) ; son contrat de fourniture d'éthylène n'est pas renouvelé.

- **Ethylène-Plastique-Normandie**.¹⁹ (1959-1994) (Houillères du Nord et du Pas de Calais, HGD, Pechiney, Air Liquide) Lillebonne Notre-Dame-de-Gravenchon, Seine Maritime

Après l'arrêt nécessaire de l'usine de Mazingarbe, la continuité de la production est assurée par deux antennes: un établissement en Seine-Maritime (Ethylène-Plastique Normandie) et l'atelier d'une succursale d'Ethylène Plastique à Mont, de 1959 à 1978, dans les Pyrénées Atlantiques, mentionnée précédemment.

La société Ethylène-Plastique-Normandie est dans le droit fil d'Ethylène-Plastique avec qualitativement les mêmes actionnaires : Ethylène-Plastique (55%), Pechiney (20%) Air Liquide (20%) HGD (5%). L'éthylène est fourni par le vapocraqueur de naphta de la raffinerie d'Esso Standard de Port-Jérôme, en Normandie. La capacité initiale prévue est de 10. 000 t/an. L'usine, installée à Lillebonne, est opérationnelle à partir de juillet 1959. Mais dès 1957, la décision avait été prise de porter sa capacité à 25. 000 t/an.

Des accords récents permettent à la Société Chimique des Charbonnages et à Pechiney-Saint-Gobain de construire leurs propres usines de polyéthylène. Cette liberté va être mise à profit par l'une et l'autre de ces sociétés : la Société Chimique des Charbonnages décide de construire un atelier sur le site de Carling-Saint-Avold²⁰ des Mines de Lorraine en 1968, et Pechiney-Saint-Gobain investit avec British Petroleum à Lavéra

En 1972, la société est contrôlée uniquement par CdF (Charbonnages de France). Ethylène-Plastique est en effet devenue 100% CdF. CdF Chimie a racheté à Rhône-Progil sa participation de 31,4 %, mais celle-ci continue de commercialiser les productions des ateliers de Lillebonne, Mont et Saint-Avold²¹.

¹⁷ Document Arkema

¹⁸ Voir chapitre *La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine: S.N.P.A.*, dans Contribution à l'histoire des Polymères

¹⁹ Massud: " De la suite dans les idées: Pechiney 1945-1970"

²⁰ Officiel des matières plastiques 1971

²¹ Concurrents en 1973 :
SNPA depuis 1964 à Balan
COCHIME depuis 1968 à Berre
ICI depuis 1972 à Fos-sur-Mer

La même année est mise en service une unité de polyéthylène à Lillebonne (90.000 t/an sur une ligne unique, la plus grosse du monde, à cette époque). En 1971, CdF Chimie est le premier producteur français de polyéthylène, le deuxième européen, le premier européen étant ROW (filiale 50/50 Shell/BASF). La capacité de production déclarée au début de 1972 est de 120.000 t/an.

CdF-Chimie envisage la mise en place, en septembre 1974, d'une nouvelle ligne, à Carling-Saint Avold, de 90.000 t/an, analogue à celle de Lillebonne.

La marque commerciale Plastilène est abandonnée début 1973 au profit de **Lotrène**.

En 1973, les capacités sont les suivantes: Mont : 40 000 t/an de polyéthylène, Lillebonne : 190 000 t/an, Saint-Avold : 120 000 t/an.

CdF chimie est maintenant seule responsable de la politique commerciale : L'Air liquide a abandonné la vente à partir de juillet 1973 ; dans le courant de la même année, cette société a cédé sa participation en échange d'actions de la Société Chimique de la Grande Paroisse ; Rhône-Progil (Rhône-Poulenc) est devenu uniquement commissionnaire.

En mars 1979, à Lillebonne, sur une ligne de 35.000 t/an, est démarrée la production d'un nouveau produit qui sera commercialisé sous le nom de **Norsoplast**. C'est un polyéthylène de densité élevée 0,935/0,965. Il est obtenu selon un procédé personnel, mis au point par CdF sur une ligne de polyéthylène classique modifiée. Dans son principe, l'éthylène est injecté dans le réacteur autoclave avec "un catalyseur approprié" (probablement un catalyseur organométallique de type Ziegler). La polymérisation est effectuée à haute température et haute pression comparativement au procédé Ziegler classique. Outre l'ouverture vers des qualités d'application améliorées, l'intérêt du procédé est aussi sa productivité beaucoup plus, une meilleure maîtrise des caractéristiques macromoléculaires, des propriétés mécaniques élevées (résistance aux chocs, rigidité)²². Le produit est adapté au moulage par injection et au rotomoulage.

En 1988, la capacité de l'atelier atteint le niveau de 200.000 t/an sur trois lignes de production

L'unité de Lillebonne sera fermée à la fin de 1994. La production est prise en charge par l'atelier de Carling-Saint-Avold.

- La Société Lorraine de Polyoléfines (Houillères du Nord et du Bassin de Lorraine) Carling-Saint-Avold (Moselle).

- La plate-forme chimique de Carling-Saint-Avold

L'installation d'une plate forme chimique à Carling-Saint-Avold (Moselle) est consécutive à la création des Houillères du Bassin de Lorraine (HBL) en juin 1946. Une des missions des HBL est la mise au point d'un procédé de fabrication de coke sidérurgique à partir du charbon lorrain. Cette nouvelle fabrication entraîne la hausse de la production des gaz de fours dont il faut optimiser la valorisation. La création d'une plate-forme chimique à Carling répond à cette nécessité de trouver et développer des filières chimiques susceptibles de débouchés industriels. En fait, avec l'amenuisement puis la disparition de la source carbochimique, les gaz de houille seront remplacés, à terme par les gaz de craquage de naphta dont CdF (Charbonnages de France) démarre la production en juillet 1969 sur la plate forme de Carling. CdF (qui deviendra CDF-Chimie de 1971 à 1979) a, en effet, obtenu l'accord gouvernemental pour installer un vapocraqueur à Carling avec les Saarbergwerke.

Mais, les productions chimiques ont démarré en fait dès 1954 avec l'arrêt des activités d'extraction et le développement de la fabrication de l'ammoniac et des engrais. La conjoncture concernant les engrais devenant défavorable, on s'oriente alors vers la chimie organique, plus précisément la synthèse de l'acrylonitrile dans le cadre d'Ugilor. Cette société qui a démarré en 1957 est une association de la Société d'Electrochimie d'Ugine et des Houillères du Bassin de Lorraine ; elle deviendra filiale à 100% de CdF Chimie à partir de 1974, et sera intégrée plus tard au sein d'une nouvelle société, Norsolor (1977-1988), filiale intégrale de CdF Chimie.

²² OPC 925 novembre 1978

Parallèlement, CdF Chimie (1971-1979) devient "CdF Chimie Ethylène et Plastiques" qui comprend Norsolor (méthacrylate de méthyle, monomère et polymère, acide acrylique, esters et dérivés acryliques en général). Ces sociétés sont réunies ensuite dans un même groupe au sein d'une nouvelle société "Orkem", avant d'être intégrées dans le groupe pétrolier ATO (successivement ATO-Atochem, Elf Atochem –ATO (groupe Elf), puis ATOFINA (Groupe TOTAL)

En 2004, les activités d'"ATOFINA sont réparties en deux groupes, l'un concernant les activités pétrochimiques de base, "TOTAL PETROCHEMICALS", l'autre, "ARKEMA", rassemblant les activités chimiques aval. Les polyoléfines, le polystyrène relèvent de Total Petrochemicals, les dérivés de l'acide acrylique, comme les superabsorbants, les esters acryliques et méthacryliques, ainsi que les copolymères d'éthylène et de dérivés acryliques sont du ressort d'Arkema.

- La Société Lorraine de Polyoléfines

La première étape de l'investissement de CdF à Carling est un craqueur de 120.000 t/an (à comparer avec les 20.000 t/an obtenues auparavant par les récupérateurs de Carling et Marienau). Il est opérationnel dans le courant du deuxième trimestre 1969: il doit fournir en éthylène la SOCIETE LORRAINE de POLYOLEFINES (S.L.P.). En 1974, il sera complété par un second craqueur de 400.000 t/an d'éthylène.–

La S.L.P. est une filiale de la Société Chimique des Charbonnages à la suite du refus de Pechiney (devenu Pechiney-Saint-Gobain) de participer à la création d'une usine de polyéthylène en Lorraine. Pour la fabrication, le procédé est acheté à Ethylène-Plastique. C'est toujours, dans son principe, un procédé type CdF (haute pression, en autoclave, amorceur radicalaire). Les produits pétroliers proviennent de la distillerie sarroise de Klarenthal approvisionnée depuis la Méditerranée par l'oléoduc sud-européen. Deux lignes de 60.000 t/an chacune de polyéthylène sont donc démarrées dans d'excellentes conditions en janvier et juillet 1970; le polymère est commercialisé sous la marque **Lotrène**. Entre 1970 et 1972 les deux sociétés Ethylène-Plastique-Normandie et Société Lorraine de Polyoléfines vivent parallèlement.

Le Lotrène doit toujours faire face à une montée en puissance très forte d'une concurrence agressive. Les nouveaux systèmes catalytiques organométalliques permettent de polymériser à basse température et n'exigent pas les très hautes pressions du procédé d'origine des I.C.I. De plus, ils ouvrent des possibilités d'élargissement du champ commercial.

On essaye donc d'améliorer le procédé. Les progrès portent sur la conduite du procédé, en particulier grâce à la possibilité d'ajuster à volonté le profil de température; cela permet de modifier très largement la répartition moléculaire donc le comportement rhéologique, sans dépasser une pression supérieure à 2.000 bars. On ambitionne ainsi d'accéder à des caractéristiques se rapprochant de celles des polyéthylènes de haute densité. D'après les documents de la Société Lorraine de Polyoléfines, la densité et la rigidité sont améliorées ainsi que la tenue au choc à froid.

Pour réduire les coûts d'investissements et devenir plus compétitif, on augmente le taux annuel d'utilisation par un parfait contrôle de la réaction de polymérisation (efficacité de l'agitation, développement de capteur et des organes de réglage haute pression, etc.)

Au niveau polymère on développe la fabrication de produits de spécialités: les **Lotryl**, qui sont des copolymères de l'éthylène avec des monomères acryliques (acrylates de méthyle, butyle, 2-éthylhexyle) pour applications câbles et pour renforçants choc; les **Lotader**, qui sont des terpolymères éthylène-acrylate de glycidyle-anhydride maléique, commercialisés comme liants pour multicouches, ou comme additif renforçant choc.²³

En 1988, CdF Chimie devient Orkem par fusion de CdF Chimie-EP et Norsolor (ex Ugilor). La plate forme pétrochimique est dotée maintenant de deux vapocraqueurs produisant 480.000 t/an d'éthylène et 210.000 t/an de propylène.

²³ Notice Arkema Carling Saint-Avold

Comme on l'a vu ci-dessus, à peine née, la société Orkem disparaît en 1990, absorbée par la nouvelle société Atochem qui deviendra Elf-Atochem l'année suivante puis Atofina (filiale Total Petrochemicals) en 2000 et Arkema en octobre 2004.

Auparavant, Orkem a cédé ses installations de polyoléfines de Carling (soit 210.000/220.000 tonnes de polyéthylène sous forme de 3 lignes) à la société italienne Enichem.

Cette cession est temporaire. En 1994, Elf Atochem récupère ces installations, c'est-à-dire toujours les lignes de PEBD, procédé haute pression²⁴ en autoclave, par voie radicalaire, qui sont rachetées à Enichem.

En octobre 2004, les activités pétrochimiques du groupe pétrolier sont réparties selon les modalités exprimées ci-dessus, entre Total Petrochemicals et Arkema, toutes deux appartenant au groupe Total.

- Copolynor SA (CdF-Chimie/Qatar General Petrol.) Mardyck, Côte d'Opale (Dunkerque)

La société **Copenor** (association de CdF-Chimie -60%- et Qatar General Petroleum -40%-) est fondée pour gérer un vapocraqueur de 300.000 tonnes installé à Mardyck, près de Dunkerque. La première tranche du complexe pétrochimique sort de terre début 1977; une unité de production de polyéthylène (voie radicalaire) fonctionne en 1978 (PEBD). C'est un procédé en tube, à haute température 200/250 °C et pression élevée. En 1983 est démarrée une ligne de polyéthylène linéaire (PEBDL) (**Lotrex**) selon un procédé CdF Chimie. L'unité de polyéthylène de la société de production exploitante **Copolynor SA** est de 50.000 t/an au départ, portée à 150.000 t/an puis 230.000 t/an en 1991²⁵.

L'éthylène est copolymérisé avec du butène-1 (éventuellement de l'héxène-1); le catalyseur est organométallique. Le polymère, à l'état fondu, est coulé, puis granulé après extrusion.

La Société reprend la carte commerciale de CdF-Chimie; elle produit les différentes qualités de polyéthylène: basse densité : **Riblène**, basse densité linéaire: **Flexirène**, très basse densité linéaire : **Clearflex**, haute densité : **Eraclène**, ainsi que des copolymères éthylène-acétate de vinyle **Greedflex** destinés au conditionnement de produits pharmaceutiques et agroalimentaires.

En 1990, le groupe Orkem (société héritière des Charbonnages après les restructurations des années 1980) est autorisé à céder ses participations dans plusieurs compagnies, dont Copolynor SA, à la société italienne Enichem, filiale du groupe pétrolier italien ENI. La chimie lourde va à Atochimie, la chimie fine, dont les peintures, va à Total. Orkem disparaît.

Enimont (maison mère d'Enichem) acquiert la totalité des parts du vapocraqueur de Copenor après le rachat de la participation (30%) d'Elf Atochem provenant de la dissolution d'Orkem (1996). En 1991, Enichem²⁶ avec ses installations internationales, est le plus gros producteur de PEBD et PEBDL de la CEE (part de 24%)²⁷. Le PEBDL est la qualité produite à plus de 70 %; elle est destinée aux feuilles et à l'emballage.

²⁴ Vers de nouveaux défis 1954-2004, Carling Saint-Avold, Créapress Editions, Septembre 2004

²⁵ En 2011 les capacités du vapocraqueur sont de 360.000 t/an d'éthylène et 190.000 t/an de propylène

²⁶ Polimeri Europa qui avait repris les activités élastomères (polychloroprène) de Distugil (Rhône-Poulenc) à Champagnier (Isère) a cessé ces activités en 2006 sur ce site.

²⁷ Dossier Communauté européenne : affaire CIPEN

- Polimeri Europa France, Filiale de Polimeri Europa, Dunkerque-Mardyck (Héritage CdF)

Après des discussions infructueuses avec la British Petroleum, Enichem s'associe en 1995 avec la société Union Carbide pour créer une entreprise commune, Polimeri Europa Srl, créditée de 185.000 tonnes de PEBD et 120.000 tonnes de PEBDL en 2000, à Mardyck, près de Dunkerque. Enichem apporte à Polimeri Europa son outil de production, ses droits d'enlèvement d'éthylène, ses installations de production de polyéthylène et son réseau de vente en Europe de l'ouest, à l'exception de son usine de Porto Torres (Sardaigne), ses participations dans deux usines produisant de l'éthylène à Brindisi et Dunkerque. Enichem possède principalement une expérience dans les procédés haute pression. Union Carbide apporte son savoir technologique et une licence d'exploitation de son procédé Unipol de fabrication du polyéthylène en phase gazeuse²⁸.

Union Carbide se retire quelques années plus tard. Le procédé Unipol n'est pas installé. Ce divorce rapide, après 5 ans, doit être jugé dans le contexte des discussions en cours entre Union Carbide et la Dow Chemical en vue d'une association qui se traduira peu de temps après par une absorption pure et simple d'Union Carbide par la société Dow Chemical²⁹.

Actuellement³⁰, les installations de Mardyck abritent deux lignes de productions.

La plus ancienne démarrée en 1983 (donc à l'époque de CdF) fonctionne sous 700 bars. Elle produit des qualités de basse densité et très basse densité (PEBDL et PETBD) (0,885-0,940) commercialisées sous les noms de marque **Flexirène** et **Clearflex**. La capacité de production annuelle de ce polyéthylène linéaire (copolymère éthylène-butène) est de 140.000 tonnes. Il s'agit du procédé hérité de CdF-Chimie faisant appel à un catalyseur type Ziegler, à température élevée (200/300 °C)³¹. C'est probablement le dernier procédé mis au point par CdF.

L'installation la plus récente (2011) est une ligne de PEBD (**Riblène**) et de copolymères Ethylène/Acétate de vinyle (5-28% en poids) fabriqués selon le procédé traditionnel haute température/très haute pression (1600-2600 bars), en tubulaire. La capacité annuelle de cette ligne est de 220.000 t/an.

- Les autres producteurs Français

La Société des Charbonnages de France a été le premier producteur français de polyéthylène. Elle a développé ses activités sur plusieurs sites qu'elle a marqués par la technologie de son procédé (haute pression), principalement d'origine I.C.I. D'autres entreprises françaises ont suivi ou voulu suivre, avec des bonheurs divers. Ce sont la S.U.C.R.P.-Rhône-Poulenc (Manolène³², que l'on détaillera plus loin, en association avec la société américaine Phillips Petroleum), Pechiney (Naphtachimie) avec Kuhlmann (cette dernière s'est très vite retirée) et la Société Générale des Huiles et Pétrole, Saint-Gobain³³ dont le projet, envisagé trop tardivement, n'a pas abouti

En définitive, les vicissitudes de l'industrie chimique française vont conduire au début des années 80 à un démantèlement patrimonial puis à une redistribution des actifs vers certains pôles

²⁸ Commission européenne autorisation en date du 14/03/95

²⁹ Dow est déjà fortement installé dans la région, (en Belgique), avec 265.000 t/an de Peld à Terneuzen, 310.000 t/an de PEBDL à Terneuzen également et 130.000 t/an de PEHD à Tessenderlo (ICIS 2000

³⁰ Document "Polimeri europa France"

³¹ Füzesserly Techniques de l'Ingénieur; Polyéthylène basse densité

³² Voir plus loin Seine-Maritime

³³ Saint-Gobain. Fabriquer du polyéthylène fait partie des ambitions du Directeur des Recherches de la société. Cette fabrication est mentionnée dans un programme du directeur des Recherches Organiques daté de 1943. Mais c'est très (trop) tardivement, en mars 1959, que la Compagnie de Saint-Gobain qui n'a pas de procédé propre, cherche à s'associer à une société étrangère afin de s'engager dans la production de polyéthylène. On prend langue avec la Standard Oil of Indiana qui dispose d'un procédé personnel donnant accès à des polyéthylènes de densité élevée (0,958-0,965), mais dans le même temps les directions de Pechiney et de la Compagnie de Saint-Gobain ont décidé de fusionner leurs activités chimiques dans une nouvelle société "Pechiney-Saint-Gobain" qui est déjà engagée dans la polymérisation de l'éthylène avec le procédé Ziegler au sein de la filiale Naphtachimie. Les discussions avec la société américaine sont abandonnées.

industriels. Pour ce qui concerne l'industrie des hauts polymères l'un de ces points de convergence sera, logiquement, le secteur pétrolier.

La source pétrolière

- La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (S.N.P.A.). Les origines³⁴.

Le 24 mars 1924, est créée la Compagnie Française du Pétrole, société contrôlée à 35 % par l'Etat Français. C'est elle qui reprend la part française du pétrole irakien exploité par l'Irak Petroleum Company. La C.F.P. se dote d'une société filiale de raffinage, la Compagnie Française de Raffinage (C.F.R.). La C.F.R. construit deux raffineries, l'une à La Mède, près de Marseille, l'autre à Gonfreville l'Orcher, près du Havre (Raffinerie de Normandie).

En novembre 1941, un groupe de sociétés fonde la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (S.N.P.A.) dont l'objet est l'exploration pétrolière d'un périmètre très important dans la région Sud-Ouest; les fonds sont apportés par l'Etat (le plus gros bailleur), des sociétés paraétatiques (Office National des Industries de l'Azote, Compagnie Française des Pétroles) et quelques sociétés privées (Alais, Froges et Camargue, Saint-Gobain, Rhône-Poulenc). Le Bureau des Recherches Pétrolières se substitue à l'Etat, en octobre 1945: c'est lui qui détient la majorité dans la S.N.P.A.

En décembre, la S.N.P.A découvre un gisement de gaz significatif dans la région de Lacq³⁵. Le démarrage industriel de l'activité chimique de ce site commence seulement en 1956.

Le gaz lui-même est constitué par un mélange d'hydrocarbures saturés, principalement du méthane et un peu d'éthane, propane, butane. Le craquage du méthane et de l'éthane, en présence d'oxygène, permet de fabriquer acétylène et éthylène. Autour de ce gisement va se constituer un pôle chimique. A partir de 1959, la S.N.P.A. vend l'éthylène issu du craquage du méthane à la Société Ethylène-Plastique qui monte une unité de polymérisation d'éthylène, identique à celle de Mazingarbe, à Mont, près de Lacq.

- Le site de Mont (Pyrénées-Atlantiques), créé par la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (S.N.P.A.)

En 1962, une plate-forme chimique est donc créée par la S.N.P.A. à Mont. La S.N.P.A. est très ambitieuse: elle en a les moyens. Partant de rien, sans tradition chimique mais riche du gaz (méthane, butane, propane), du soufre (provenant de la désulfuration des gaz) et forte de ses appuis gouvernementaux, elle envisage sans complexe de devenir un acteur industriel à part entière. Un an après cette création (1963), un atelier de polymérisation du styrène est démarrée avec du styrène importé et un procédé américain (probablement Cosden).

Avec la création de la société filiale Aquitaine-Plastiques, en 1963, la S.N.P.A. prend position dans le domaine des matières plastiques de commodité qu'elle va s'efforcer d'étendre.

En 1966, Aquitaine-Plastiques devient Aquitaine-Organico après l'absorption de la société Organico venant du groupe Pechiney, élargissant ainsi son domaine de compétence avec les polymères de spécialité, les polyamides Rilsan.³⁶

La S.N.P.A. décide de monter, dans la foulée, à Mont, en face de l'usine de la société Ethylène-Plastique, une installation de polymérisation d'éthylène avec un procédé tubulaire. En 1964, 2 lignes de polyéthylène haute pression de 12.000 t/an, sont installées et démarrées. A cette époque, ce sont, dit-on, les plus importantes du monde en taille La capacité de production, en 1972, est de 40.000 t/an de polyéthylène basse densité (**Lacqtène**).

³⁴ Contribution à l'Histoire Industrielle des Polymères en France op.cit.

³⁵ Les caractéristiques du gisement de Lacq sont les suivantes : profondeur: -3500 m; température: 150°C; pression: 670 kg/cm² en bas, 530 kg en haut.

³⁶ ATP acquiert la licence de la catalyse Ziegler Natta vers 1963 en vue de préparer des polymères stéréoréguliers dans le domaine des élastomères de synthèse du type éthylène-propylène-diène. Mais, ces recherches (effectuées au Centre de recherches de Lacq) sont abandonnées malgré des résultats positifs intéressants.

Après la décision d'Éthylène-Plastiques d'arrêter la production de polyéthylène dans son atelier de Mont, en 1977, la S.N.P.A. (future ATO) reprend ces installations et double la capacité qui passe de 40.000 à 80.000 tonnes. Cette acquisition permet à ATO de s'approprier la technologie du procédé de polymérisation en autoclave (type I.C.I.) différent de celui qu'elle exploite (tube, type B.A.S.F.). Les années suivantes on développera la production industrielle de copolymères éthylène-acétate de vinyle (EVA) à haute teneur en acétate, sur l'équipement exploité pour le polyéthylène.

Dans les années 1970, le marché est très intéressé techniquement et économiquement par le polyéthylène linéaire (PEBDL) qui offre des perspectives très intéressantes. Ce PEBDL est développé par l'Union Carbide, aux États-Unis, selon un nouveau procédé en phase gazeuse. Peut-on le produire dans les équipements de Mont ? Un atelier pilote de polymérisation en phase gazeuse est installé sur le site pour étudier et mettre au point ce procédé. L'expérience, quoique techniquement réussie est abandonnée en 1994, comme le sera à la même époque la tentative identique effectuée à l'usine de Balan (Ain) de produire du PEBDL dans l'installation tubulaire en place dans cet établissement...

En 2005, Atofina (qui a succédé à la S.N.P.A puis à ATO) arrête l'unité d'EVA de 60.000 t mais installe et démarre un nouvel atelier de copolymère **Orevac** de 18.000 t. C'est un polymère constitué par une chaîne de copolymère éthylène-acétate de vinyle, sur laquelle est greffé l'anhydride maléique probablement sur malaxeur. L'Orevac présente d'excellentes propriétés adhésives. Produit de spécialité à haute valeur ajoutée, il est préconisé dans les applications telles que "*adhésifs thermofusibles, compounds sans halogène résistants au feu, couches semi-conductrice et couches d'isolation pour la fabrication des câbles; isolants sonores pour l'industrie automobile, films coextrudés pour l'industrie de l'emballage, additifs pour pétrole, essence, bitume*".

Le vapocraqueur est arrêté à cette époque. Le site de Mont ne produit plus d'éthylène mais accueille dorénavant des ateliers et laboratoires dont l'activité est consacrée à d'autres produits du groupe, notamment aux intermédiaires pour polyamides, la production d'**Orgasols** (polyamides en poudre de 5 à 60 micromètres pour cosmétiques, peintures), outre les copolymères greffés Orevac précités.

En 1966, la S.N.P.A.³⁷ s'associe à Total Chimie (50% Compagnie Française des Pétrole, 50% Compagnie Française de Raffinage) pour construire un vapocraqueur et une plateforme chimique à Gonfreville dans l'estuaire de la Seine. L'U.C.E.A. (Union Chimique Elf Aquitaine) est créée à cet effet.

Jusqu'à présent, les deux groupes pétroliers nationaux, C.F.P./C.F.R. et E.R.A.P. /S.N.P.A. ont développé chacun de leur côté, séparément, leurs activités pétrochimiques:

. l'E.R.A.P./S.N.P.A. (filiale à 51% d'E.R.A.P.) ont créé l'Union Chimique Elf-Aquitaine (20% E.R.A.P., 80% S.N.P.A.), U.C.E.A.,

. C.F.P./C.F.R. ont créé de leur côté une filiale à 100%, Total Chimie.

Les deux groupes décident de collaborer pour développer ensemble leurs productions. Pratiquement, les décisions portent:

. en 1969, sur la réalisation des unités de production des grands intermédiaires, prévues par l'un et par l'autre, à Feyzin et à Gonfreville l'Orcher, qui deviennent les deux sites pétrochimiques de l'ensemble. Chaque site va être équipé d'un vapocraqueur: 320.000 tonnes/an d'éthylène à Gonfreville, 300.000 tonnes/an à Feyzin.

. en 1970, sur une collaboration pour la fabrication de polymères de commodité et, en aval, de leur transformation.

Pour gérer cet ensemble d'activités, une nouvelle structure est créée en 1971: c'est l'Union Chimique Elf-Aquitaine et Total Chimie, groupement économique au nom d'A.T.O.

ATO engage un programme d'investissement ambitieux portant sur deux sites, Feyzin et Gonfreville, tant pour l'augmentation de la capacité de craquage, l'ambition étant de produire, au terme de cinq ans

³⁷ Voir Contribution à l'histoire des Polymères SNPA/ATO

600.000 t/an d'éthylène et 200.000 t/an de propylène (et d'autres intermédiaires), que pour l'accroissement des capacités de polymérisation. On prévoit une production de 370.000 t/an de polyéthylène³⁸

En 1976, l'E.R.A.P. fait apport de ses actifs industriels et miniers à la S.N.P.A. qui devient la Société Nationale Elf-Aquitaine, S.N.E.A.

- Le site de Balan (Ain), créé par la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (S.N.P.A.)

L'usine de Balan est construite par la S.N.P.A *ex-nihilo*, dans la plaine de l'Ain, à partir de 1965, dans le cadre d'un plan d'industrialisation de la région. Balan est situé à une vingtaine de kilomètres de Lyon et de la raffinerie de Feyzin (dont l'exploitation débute en 1964)³⁹.

La première livraison d'éthylène a lieu en avril 1967 et le démarrage de la première unité de polyéthylène en mi-1967.

C'est un procédé très haute pression en réacteur tubulaire d'une capacité de 15.000 tonnes par ligne. La polymérisation (radicalaire) est amorcée par l'oxygène. La montée en puissance se poursuit au fil des années: la capacité passe à 30.000 t en avril 1968. Les tranches suivantes démarrent en septembre 1968 et dans le courant de 1970. Pour les 3 premières années, on relève les chiffres de productions de PEBD⁴⁰ suivants:

1967:	6. 182 tonnes
1968 :	16. 300 tonnes
1969 :	47. 594 tonnes
.....	
1973 :	104. 772 tonnes
.....	
1975 :	54. 995 tonnes (crise pétrolière)
.....	
1981	66.575 tonnes
.....	

En 1979, une ligne de production est consacrée aux copolymères éthylène-acétate de vinyle (3 à 18% d'acétate de vinyle). Une autre ligne est reconvertie pour être utilisée comme ligne pilote d'une fabrication de polyéthylène basse densité linéaire. La ligne commencera à fonctionner en 1983. Cette conversion d'une unité de polyéthylène haute pression à réacteur tubulaire en unité de production de polyéthylène basse densité linéaire semble être le seul exemple au monde. Dans le processus opératoire, on injecte le catalyseur Ziegler dans le mélange des monomères éthylène-butène et/ou d'héxène. Dix ans après son lancement, l'unité est considérée comme opérationnelle. Mais, si "*on a une marche industrielle correcte on s'interroge sur son comportement économique*". La réponse est probablement négative car en 1992, alors que l'usine devient Elf-Atochem, on étudie la reconversion de la ligne du PE linéaire en ligne EVA. C'est la fin de l'expérience du polyéthylène linéaire. La ligne de production expérimentale est mise sous cocon en octobre 1993, puis convertie en ligne de copolymère éthylène-acétate de vinyle à taux élevé d'ester; qui sera opérationnelle en 1996/1997.

En 1998, la production de l'usine est de 120.000 t de polyéthylène soit 90.000 tonnes de polymère radicalaire et 30.000 tonnes de polymère linéaire.

³⁸ « Elf Aquitaine: des origines à 1989 » Fayard 1998; « Elf Aquitaine dans le sud ouest » Acte 37ème congrès Féd. Hist. Sud-est, Pau

³⁹ En 1964, l'Union Générale des Pétroles (U.G.P), filiale de la Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (SNPA) et de l'Entreprise de Recherches Pétrolières (ERAP) inaugure une raffinerie à Feyzin (Rhône) à proximité de Lyon. Elle est complétée par un vapocraqueur de 280.000 tonnes dont la construction est financée par les industries utilisatrices régionales et alimente Solvay, à Tavaux, Ugine-Kuhlmann, Rhône-Progil dans la région de Grenoble, Rhône-Progil à Roussillon et aux Roches de Condrieu, Ugilor à Yvours, Ugine-Kuhlmann à Pierre Bénite et, bien entendu, l'usine de Balan..

⁴⁰ Archives Nationales

En 2005 la société, devenue Atofina, ferme sa ligne d'homopolymère de 120.000 tonnes.

Références

Plast. Mod. Elast., Décembre 1971 101

Histoires de Balan. Document Atofina

- Le site de Gonfreville l'Orcher, Seine Maritime:

La raffinerie de Gonfreville l'Orcher située dans l'embouchure de la Seine, à proximité du Havre, a démarré en 1932. A la fin des années 50, la C.F.R y construit et met en service un petit vapocraqueur de 100.000 t/an.

En 1968, Total, filiale de la Compagnie Française des Pétroles et de la Compagnie Française de Raffinage, qui souhaite prendre sérieusement pied dans la production de matières plastiques, crée à Gonfreville l'Orcher, une plateforme pétrochimique comportant une usine de polyéthylène de grande capacité, en association avec les groupes Chemische Werke Hüls et Veba chemie AG⁴¹. La Société Industrielle des Polyoléfinés (S.I.P) est fondée. L'éthylène est fourni par le craqueur de la raffinerie Total de Gonfreville. Pour ce qui concerne le polymère ce sera du polyéthylène haute densité PEHD. Le procédé de polymérisation est du type Ziegler, en solution. Il est apporté par les allemands (Hüls).

Ato-Chimie (branche de la société Aquitaine-Total-Organico (ATO) fondée en 1971 décide d'entreprendre la construction d'un complexe pétrochimique, à Gonfreville l'Orcher, à proximité de la Raffinerie de Normandie de la Compagnie Française de Raffinage (Rappelons que la quasi-totalité du capital d'Ato-Chimie est détenue à parts égales (49,5/49,5) par Total- Chimie (CFP 50%-CFR 50%) et Union Chimique Elf-Aquitaine (88% SNPA, 12% Elf-Erap))⁴².

Le complexe pétrochimique est mis en service en mai 1972. Ce sera une pièce majeure dans le dispositif pétrochimique du futur groupe Total. La société Aquitaine-Total-Organico (ATO) y démarre vers la fin de l'année une unité de production de polyéthylène basse densité, par le procédé haute pression, voie radicalaire (Lacqtène), en réacteur tubulaire. ATO possède une certaine expérience de ce procédé avec ses ateliers de Mont et de Balan.

Vers 1978, l'unité est reprise par Total qui cède sa participation à Atochimie en 1982-83. La capacité est alors de 120.000 t/an de polyéthylène.

En 1975, les capacités annuelles de production de la raffinerie sont les suivantes: éthylène 320.000 t, portée à 400.000 t en mai 1976, propylène 173.000 t, isobutène 24.000 t, styrène 200.000 t. Le site disposant d'une source importante de propylène, Ato-Chimie peut démarrer une production de polypropylène de 70.000 tonnes/an selon le procédé Dart/El Paso (en milieu liquide), qui sera exploité par la nouvelle société Appryl (joint-venture 50/50 Elf Atochem-BP). C'est aussi le procédé utilisé sur le site BP-Naphtachimie de Lavéra.

Sur le site de Gonfreville coexistent donc à cette époque les productions suivantes:

- . polyéthylène PEHD, procédé Hüls, en suspension
- . polyéthylène PEBD, procédé haute pression ATO tubulaire.
- . polypropylène, procédé Dart/El Paso exploité par la société Appryl

En 1977, les capacités sont :

- . polypropylène 70.000t/an
- . polyéthylène haute densité: 60.000 t/an
- . polyéthylène basse densité: 150.000t/an

⁴¹ Scholven et Hibernia ont fusionné avec VEBA Chemie en 1969. VEBA Chemie était une société charbonnière qui s'est tournée vers le pétrole en 1956, puis vers le nucléaire.

⁴² Plastiques Modernes et Elastomères. Juin 1975, Officiel. des Matières Plastiques. 1 19 1972

En 1995 Elf Atochem et la société américaine Union Carbide⁴³ décident de créer une association 50/50 et d'investir 500 millions de francs pour la production de polymères de spécialités : la nouvelle société s'appellera Aspell Polymers. Elf-Atochem apporte son atelier de polyéthylène basse pression. La société américaine fournit, elle, ses technologies c'est à dire le procédé Unipol et la technologie de la société Union Carbide dans la production de polyéthylène destiné aux applications câble. Sur le site de Gonfreville seront donc fabriquées les 3 familles de polyéthylènes: basse densité, haute densité, et également basse densité linéaire (PEBDL) avec le procédé Unipol.

Dans la pratique, sont prévus :

- . l'augmentation de la capacité annuelle de l'unité de polymérisation de l'éthylène en phase gaz, de 150.000 à 300.000 t. pour fin 1996, qui sera complétée par "une section de compoundage noir" d'une capacité de production de 100.000 tonnes/an.

- . l'arrêt de l'unité de polymérisation en suspension (procédé Hüls), la production étant assurée par le procédé Unipol

- . l'addition à l'unité de polymérisation d'éthylène haute pression d'une section de vulcanisation d'une capacité de production de 40.000 tonnes/an de polymères réticulables.⁴⁴

L'installation Unipol permet ainsi de passer, en 1997 de 150.000 t/an à 280.000t/an et de fournir des grades spéciaux pour les fibres et les câbles destinés aux très hauts voltages⁴⁵

En 2000, Elf-Atochem et Union Carbide se séparent: la joint-venture est dissoute. Atochem récupère la production de la plate forme de Gonfreville, soit un atelier de polymérisation en phase gaz d'une capacité de 210.000 t/an, ainsi que l'atelier de 140.000 t/an de PEBD et copolymère éthylène/acétate de vinyle. Union Carbide étant intéressée au premier chef à conserver l'activité câbles électriques, le fond de commerce et la technologie d'Aspen sont repris directement et intégralement par Union Carbide.

La dissolution d'Aspell (décidée prématurément) et la rupture des accords avec Elf-Atochem s'analysent encore comme la nécessité pour Union Carbide de faire le ménage dans ses affaires après le sinistre de Bhopal et avant d'être absorbée par la Dow Chemical, fin 2000.

Il faut noter que, à la même époque, parallèlement à la rupture des accords avec l'Union Carbide, on assiste à un développement des activités du groupe Total dans le secteur des polyoléfines. De son côté, en effet, en juin 1999, Total se rapproche du Belge Petrofina et d'Elf-Aquitaine: il devient Totalfina SA. De leur côté en octobre 1999 Totalfina et Elf-Atochem fusionnent. La société prend le nom de Total Fina Elf SA le 22 mars 2000, puis Total SA le 6 mai 2003. Par ces regroupements Total intègre les importantes installations de production de polyéthylène PEHD de Feluy (170.000 t/an), et Anvers (375.000 t/an de PEHD), en Belgique, venant de Petrofina. En même temps, elle hérite d'un accord avec Solvay pour construire une nouvelle installation de polyéthylène PEHD.

En 2003, selon la littérature spécialisée, les capacités annuelles de productions de la plateforme Atofina de Gonfreville l'Orcher étaient de:

- . 200.000 tonnes de polypropylène, probablement selon le procédé Dart ;
- . 260.000 tonnes de polyéthylène, selon le procédé Unipol ;
- . 40.000 tonnes de copolymères EVA, selon le procédé haute pression.

Par ailleurs, Atofina a conclu un accord, début 2001, avec Univation Technologies lui permettant d'exploiter la licence métallocène de cette société dans son unité en phase gaz Unipol.

Autres sociétés présentes sur la plate forme de Gonfreville l'Orcher

- . Rhône-Poulenc/Phillips Petroleum (1959-81) (Voir ci-dessous la section « Manolène »)
- . ExxonMobil (Voir ci-dessous la partie « Polypropylène »)

⁴³ Usine Nouvelle 1994

⁴⁴ Séance du 20 mai du Conseil Municipal de Gonfreville l'Orcher.

⁴⁵ Rappra W.C.Kuhlke

- . Appryl (Voir ci-dessous la partie « Polypropylène »)
- . Société Normande de Matières Plastiques (Voir Chapitre Polypropylène)

Les autres producteurs et autres sites (classés par département)

- En Seine-Maritime

- MANOLENE (Rhône-Poulenc / Phillips Petroleum) - Gonfreville l'Orcher (1959-1981)

En juin 1944, certains rapports internes témoignent de l'intérêt de la Direction des Recherches de Rhône-Poulenc pour le polyéthylène et la synthèse de copolymères d'éthylène⁴⁶. Il faut cependant attendre 1955 pour qu'un programme de recherches soit adopté et janvier 1956 pour que des essais soient engagés au laboratoire de Saint-Fons. L'apparition des brevets Ziegler obligent à rebattre les cartes. Tout le monde se tourne vers les nouveaux procédés qui n'exigent pas des pressions élevées. Le procédé Ziegler ne retient cependant pas l'attention de la Direction des Recherches. *"Rhône-Poulenc a eu quelques rapports avec Ziegler. Il a abandonné en raison de la personnalité de l'intéressé"*⁴⁷. Par contre, on prend langue avec l'Amérique. La société Tennessee Eastman est visitée en mai 1959 et des rapports d'études sont communiqués à Rhône-Poulenc. Cette société s'intéresse à la polymérisation du propène avec un système trichlorure de titane/organoaluminium. Mais c'est le procédé de Phillips Petroleum de polymérisation de l'éthylène qui retient finalement l'attention des français.

Les documents d'archives témoignent ponctuellement du souci d'évaluer l'intérêt des polyoléfines, plus particulièrement en vue de leurs applications textiles. Début 1961, les laboratoires de Rhône-Poulenc mettent au point un pilote continu de 35 kg/heure de polypropylène destiné à la filature par Rhodiaceta. En juin 1963, on monte, dans l'usine de Valence un pilote de filature de 20 tonnes/mois avec du polymère de Naphtachimie et d'Avisun. Mais ces expérimentations sont restées sans suite et n'ont pas motivé suffisamment Rhône-Poulenc, surtout dans le contexte difficile de l'époque, pour que des recherches intéressantes la Rhodiaceta soient poursuivies.

La SUCRP acquiert, en définitive, la licence exclusive de la société américaine Phillips Petroleum⁴⁸ pour l'exploitation sur le territoire français d'un procédé de fabrication de polyéthylène haute densité que Phillips utilise depuis peu de temps au Texas et qu'elle commence à commercialiser depuis 1961. La société MANOLENE (Manufacture Normande de Polyéthylène) est créée par les 3 sociétés actionnaires suivantes: Rhône Poulenc (40%), Compagnie Française de Raffinage (30%), Marles Kuhlmann (30%).

Par la suite, en raison des difficultés de démarrage, la Compagnie Française de Raffinage et Marles Kuhlmann se retirent. Reste Rhône-Poulenc tandis que Phillips Petroleum devient actionnaire à hauteur de 40%; Petrofina partagera la moitié des actions.

MANOLENE⁴⁹ et la société belge NV Polyolefin (Anvers) sont les sociétés de production de polyéthylènes haute et moyenne densité commercialisés par la Sodefine qui assure en outre les études de marché, la prospection, l'assistance et le développement technique.

MANOLENE et N.V.Polyolefin ont en commun:

- . leurs sociétés mères: Rhône-Poulenc., Phillips, Petrofina (60-20-20) et (40-30-30) respectivement ;

⁴⁶ Note DSRCI 11/06/1944; Br.Fr. 865762

⁴⁷ Dossier 001 14 20465 Archives Pechiney Courrier Jouven

⁴⁸ Phillips Petroleum est un pionnier dans les systèmes organométalliques

⁴⁹ 1^{re} partie Le fil rouge janvier 2005 Jean Wibert, Pierre Michel *La mise à mort d'un complexe chimique* Histoire industrielle et sociale en Seine Maritime
Idem 2^{ème} partie

- . la société commerciale et d'appui technique Sodefina (50/25/25) ;
- . le procédé Phillips de polymérisation de l'éthylène (oxyde de chrome supporté sur une silice spéciale de grande surface spécifique).

Mais les procédés sont sensiblement différents:

- . en solution pour MANOLENE (produits de melt index > 1, plutôt orientés vers l'injection) ;
- . en suspension (slurry) pour NV Polyolefin (produits de melt index < 1, plutôt orientés vers l'extrusion).

La Sodefina peut ainsi proposer à sa clientèle une large gamme de résines de caractéristiques différentes répondant aux deux modes de production.

Pour MANOLENE, les recherches (catalyseur, polymérisation, solvant, monomère, comonomère) sont limitées au niveau d'un modeste autoclave de 1 litre. Mais les accords techniques avec Phillips permettent de recevoir des informations de Phillips et de son groupe des licenciés.

La production est assurée dans des réacteurs de 12 m³.

L'usine de Manolène est construite sur la plate-forme de Gonfreville l'Orcher dont les atouts sont:

- . la proximité du canal de Tancarville pour l'approvisionnement en eau
- . la proximité de la raffinerie de la Compagnie Française de Raffinage

Le nom de marque est le **Marlex**. C'est un polyéthylène de densité élevée: environ 0,96.

Le démarrage de la production et le fonctionnement de l'atelier sont handicapés par le choix technique: C'est un procédé en suspension (slurry) dans un réacteur boucle, en milieu hydrocarbure, hexane ou isobutane. Mais, à l'origine, on a fait l'économie du système de séparation des polymères par centrifugation que Phillips avait déjà expérimenté avec succès sur d'autres sites. Ce choix a compliqué le démarrage de la ligne de production et "*restera longtemps le problème majeur et ruineux de cette usine*" car: "*la mise en production de l'usine s'avère désastreuse*". La production est chaotique, la qualité souhaitée n'est pas au rendez vous et les ventes en sont affectées. C'est à ce moment que la C.F.R. et les Etablissements Kuhlmann jettent l'éponge.

Cependant, Rhône-Poulenc considère toujours que l'affaire mérite d'être poursuivie malgré ces défections. Phillips et Petrofina entrent dans le capital et la SUCRP injecte de nouveaux capitaux. Sur le plan technique, des améliorations sont apportées à la filtration et à la purification de l'éthylène. A la fin de l'année 1964, on a pu produire dans l'année 800 kg de produit de bonne qualité, ... mais ce tonnage est à comparer aux 5.000 tonnes programmées.

En 1965, la société Phillips Petroleum augmente ses capacités de production de polyéthylène haute densité, mais c'est en Belgique qu'est installée cette nouvelle unité. Cette même année, RP-SA cède à Phillips Petroleum 40 % de la participation dans Manolène contre la participation de 40% du capital de Polyolefin N.V. Cette dernière construit à Anvers une usine de 40.000 t/an de Marlex⁵⁰.

En 1974, la production avoisine 23.000 t. Par la suite elle sera très fluctuante: 16 000 tonnes en 1975, 27.000 tonnes en 1977 (avec une 3^{ème} ligne de production de 40.000 t nominale). Les principaux clients sont les lunetiers d'Oyonnax, Tupperware, Les Câbles de Lyon.

En 1978, la situation économique se dégrade ; Phillips Petroleum et Petrofina se désengagent du capital de Manolène. La production annuelle est alors de 24.250 tonnes

En 1981, la production est arrêtée et l'usine fermée. En 1982, l'usine est démantelée.

⁵⁰ Cayez Histoire de Rhône-Poulenc

- CIPEN (Compagnie Industrielle du Polyéthylène de Normandie) - Lillebonne/Notre Dame de Gravenchon

En mai 1992, Union Carbide, premier fournisseur mondial de techniques de production de polyoléfinés mais qui n'avait pas, à cette époque, de production de polyéthylène en Europe, signe un accord avec Exxon: Exxon achète une licence non exclusive à Union Carbide pour la fabrication de polyéthylène haute densité (PEHD) et basse densité linéaire (PEBDL). Exxon Chemical est déjà producteur de polypropylène selon un procédé Sumitomo en phase gazeuse. Le procédé et la technologie de la polymérisation en phase gazeuse, selon le procédé Unipol, sont apportés par Union Carbide, pionnier et leader dans cette technologie.

Exxon Chemical Polymers s'associe avec Shell-Chimie, affiliée à Royal Dutch Shell Group, pour former la Compagnie Industrielle de Polyéthylène de Normandie (CIPEN.)

L'éthylène est copolymérisé à Notre-Dame de Gravenchon avec de petites quantités de butène-1, qui seront fournis par la Shell Nederland Chemie. C'est Exxon Chemical qui conçoit, construit et exploite l'usine d'une capacité de 220.000 tonnes. La technologie du PEBDL est apportée par Exxon, licenciée d'Union Carbide. L'atelier est équipé d'un seul réacteur qui peut produire plusieurs grades de polymère.

La production débute fin 1992 à Notre-Dame de Gravenchon

A cette époque, on assiste à une recomposition du secteur des polyoléfinés au sein des sociétés européennes.

En 1996 la concurrence est active dans le domaine des polyoléfinés partout dans le monde. Cela incite la BASF à s'associer à Hoechst dans le domaine du polypropylène et à Shell pour le polyéthylène. Une association avec Shell permettra à la nouvelle société d'arriver au niveau des récents compétiteurs que sont Borealis, Neste oil et Statoil, et Polymeri Europa (association Enichem/Union Carbide).

Fin 1999, BASF et Shell rassemblent ainsi leurs activités dans les polyoléfinés, c'est-à-dire les sociétés suivantes :

- . Montell (Montell N.V.), appartenant maintenant entièrement à Royal Dutch Shell. Montell N.V. a été fondée en juin 1995 par création d'une association entre Montedison S.P.A. et Royal Dutch Shell

- . Targor, fondée en 1997, joint venture entre BASF et Hoechst.

- . Elenac (Elenac GMBH et Elenac S.A) appartenant paritairement à BASF, Deutsche Shell Chimie S.A.

Montell et Targor sont crédités d'une production globale de 320.000 t/an de polypropylène, fabriqué pour l'essentiel, semble-t-il par catalyse métallocène.

Mais, la nouvelle société, portant le nom de Basell, par son poids économique et ses procédés hautement compétitifs risquant de fausser le jeu de la concurrence, la commission européenne juge que ce regroupement doit être accompagné d'une cession d'actifs pour être acceptable.

Ainsi, le 1er octobre 2004 Basell reprend sa participation de 50% dans la CIPEN. Cette dernière devient entièrement Exxon Mobil Chemicals Polymers

La capacité de production des deux établissements, c'est-à-dire la CIPEN et l'atelier appartenant depuis l'origine à Exxon Mobil (alimentés tous les deux par le craqueur d'Exxon Mobil de Notre Dame de Gravenchon) est de: 420 000 t/an dont 220.000 t/an de PEBDL

Autres Sociétés présentes sur la plateforme de Lillebonne/Notre Dame de Gravenchon :

- . Ethylène Plastique Normandie (voir CDF, ci-dessus)
- . ExxonMobil (voir chapitre polypropylène)
- . Société Normande de Matières Plastiques (voir chapitre polypropylène)

- Dans les Bouches du Rhône.

- Les sources de pétrole : De Pechiney à NAPHTACHIMIE

A la suite des accords de San Remo (24 avril 1920), la question de la destination et du partage des réserves pétrolières de la Mésopotamie d'Irak a été tranchée. La France reçoit la part allemande de la Turkish Petroleum Company qui deviendra plus tard l'Irak Petroleum Company, et le droit d'acquérir jusqu'à 25 % des pétroles de l'Anglo-Persian Company (APOC) (amené directement de Perse par pipes traversant des territoires sous mandat français)⁵¹.

Au niveau national, une loi est promulguée visant à développer une industrie française du raffinage: un groupe national est créé, la Compagnie Française des Pétroles (C.F.P.), ainsi qu'en 1929 la Compagnie Française de Raffinage (CFR) qui reprend les parts de la Deutsche Bank dans la Turkish Petroleum Company. Cette dernière devient en 1931 l'Irak Petroleum Company (IPC) constituée par les apports de six compagnies: l'Anglo Iranian (qui deviendra la British Petroleum), 23,75 %, la Compagnie Française des Pétroles, 23,75%), la Standard Oil of New Jersey, 11,875%, Mobil Oil, 11,875 %, et Gulbenkian, 5 %. Les 3 plus grandes sociétés qui dominent le marché du pétrole - Standard Oil of New Jersey, Anglo-Iranian et Shell - s'accordent sur la nécessité de discipliner le marché mondial et de mettre un frein à la guerre des prix. Le 17 septembre 1928, elles signent l'accord d'Achnacarry par lequel elles décident de stabiliser leurs parts de marché au niveau de 1928 et de s'entendre pour régulariser la production et déterminer les prix du pétrole au niveau mondial.

La région de Marseille, située favorablement sur la route du canal de Suez, est apparue comme particulièrement bien placée pour accueillir des installations de raffinage.

Une première raffinerie est installée à Berre-l'Étang sous l'égide de la Compagnie de Saint-Gobain associée au le groupe Royal Dutch Shell : la Raffinerie de Berre peut traiter 400.000 tonnes de brut⁵². Elle est mise en service en 1931

En 1922, la Société Générale des Huiles de Pétrole (S.G.H.P.), groupe Anglo-Iranian Company (la future British Petroleum), installe un dépôt de pétrole sur la côte méditerranéenne, à Lavera.

Suite à la loi du 6 mars 1929 qui favorise l'industrie du raffinage en France, la même société y construit une raffinerie, en 1933, alimentée par le pétrole d'Abadan. Elle peut traiter 330.000 tonnes de brut par an.

En 1934, la Compagnie Française de Raffinage inaugure à la Mède, sur l'étang de Berre, une raffinerie (Raffinerie de Provence) pouvant traiter 900 000 tonnes de brut par an.

Beaucoup plus tard, en 1963, une quatrième raffinerie est installée par Esso France (groupe Exxon Mobil), à Fos sur Mer.

Les bases industrielles de la société Pechiney⁵³ reposaient essentiellement sur l'énergie électrique hydraulique et la chimie minérale directement associée. Après la première guerre mondiale la société a cherché à étendre ses activités vers des domaines en aval, ce qui l'a conduite à s'intéresser à la chimie organique. Déjà, pendant la guerre elle avait été amenée, pour cause de Défense Nationale, à produire du phénol, ce qu'elle fit avec succès.

Après la guerre, la société continua à s'intéresser aux produits organiques susceptibles d'entrer dans le cadre de ses objectifs industriels. La carbochimie constituait une voie intéressante dont les allemands ont su faire leur profit. La France étant beaucoup moins riche en ressources charbonnières, Pechiney n'avait pris que des intérêts très modestes dans les sociétés charbonnières.

⁵¹Un siècle de développement urbain et Industriel à Martigues Archives communales de Martigues

⁵²Delta 1 1 27 1960

⁵³ Voir Pechiney in J.M.Michel Histoire Industrielle des polymères en France chapitre 3

La direction de Pechiney-A.F.C. suivait par contre l'évolution d'une autre source de produits hydrocarbonés dont l'intérêt commençait à être suspecté voire reconnu : le pétrole. Ce projet, on y avait réfléchi déjà en 1942.

En 1945, M. Moundlic⁵⁴ rencontre le Docteur King⁵⁵, président et fondateur⁵⁶ de la Manchester Oil Refinery (M.O.R.) qui avait monté, en Angleterre, un atelier pilote de craquage du naphta selon le procédé Catarole, dans une société filiale: Petrocarbon. Le procédé Catarole permet de fabriquer benzène, toluène et autres produits aromatiques ainsi que divers produits aliphatiques, à partir de coupes pétrolières⁵⁷. Une option est prise sur le procédé Catarole et une société d'étude est créée le 9 octobre 1945 sous le nom de NAPHTACHIMIE (avec Pechiney /Alais, Froges et Camargue et le groupe Kuhlmann⁵⁸).

La recherche d'un terrain est entreprise notamment en Basse Seine. On a évacué l'idée avancée en 1946 d'implanter les ateliers NAPHTACHIMIE à Saint-Auban (Alpes de Haute-Provence).

Quelques mois plus tard on apprend qu'aux Etats-Unis se développe le craquage en présence de vapeur d'eau (steam cracking, vapocraquage⁵⁹) qui permet d'obtenir un mélange de méthane et de propane. Le 9 novembre 1946, il est alors décidé de lever l'option sur le procédé Catarole et donc d'abandonner ce dernier au profit du procédé américain. L'option est donc levée.

Après le départ des représentants de la M.O.R., le nouveau conseil d'administration est entièrement aux mains de Pechiney. Mais, la participation d'un pétrolier pour s'assurer l'approvisionnement en matières premières est souhaitable et souhaitée. L'affaire ne se fait pas avec Shell (liée à Saint-Gobain), ni avec la C.F.R (liée par des accords très anciens avec Rhône-Poulenc).

Reste la Société Générale des Huiles de Pétrole (S.G.H.P.), filiale de la British Petroleum, héritière de l'Anglo-Iranian: Les décisions se prendront fin juin 1948 : NAPHTACHIMIE sera implanté à Lavéra dans les Bouches du Rhône. Le partenaire pétrolier sera bien la S.G.H.P. Les associés français sont Pechiney, Kuhlmann et la banque Rothschild⁶⁰.

Le 10 mars 1949, un accord est signé entre les 3 partenaires. Le 11 mars de la même année, la Société d'Etude est transformée en Société d'exploitation commerciale au capital réparti entre Kuhlmann, Seichimé (Société de portefeuille rassemblant les intérêts d'Alais, Froges et Camargue) et la S.G.H.P.

En avril 1950, un programme de fabrication est défini. On produira dans un premier stade par craquage du naphta provenant de la raffinerie de Lavera: l'éthylène, le propylène, la coupe C4 et, par transformation, les produits chimiques suivant :

Acétone	5.000 t/an	Ethanolamines	1.500 t/an
Glycols	2.400 t/an	Cire d'oxyde	300 t/an
Ether éthylique du glycol	1.200 t/an	Produits chlorés	1.200 t/an

⁵⁴ Directeur à Pechiney

⁵⁵ Polystyrène licence vendue à Pechiney. Voir Histoire Industrielle des polymères en France chapitre 2, Polystyrène

⁵⁶ Avec G. Tubenthal

⁵⁷ Le procédé Catarole a été mis au point par C. Weisman chimiste et futur président de l'Etat d'Israël et E. Bergmann. Son objectif est la synthèse de carbures aromatiques. Le procédé a été développé industriellement par Petrocarbon qui l'a exploité à Carrington (U.K). Voir I.E.C. 1951 43 2312

⁵⁸ Il y a des discussions entre la Compagnie Française des Pétroles, la Compagnie Pechiney, les Etablissements Kuhlmann et "on aimerait connaître les intentions de Rhône-Poulenc" (février 1948-Archives Pechiney)

⁵⁹ Le vapocraquage consiste à chauffer rapidement sous 1 bar de pression, dans des tubes en acier nickel-chrome, vers 720-850° C, la charge d'hydrocarbures (légers ou lourds). Les molécules sont cassées au profit des fractions plus légères, voire très légères (surtout éthylène et propène) (voir <http://www.societechimiquedefrance.fr/extras/Donnees/orga/vapo/texvapo.htm>)

⁶⁰ Kuhlmann se désengagera en décembre 1956. En 1957 la répartition du capital est :

53,61 % pour Pechiney et Seichimé (Société d'Exploitation et d'Intérêts Chimiques et Métallurgiques),

42,78 % Société Française B.P. qui a repris la part de Kuhlmann.

3, 61% pour le Groupe Rothschild. La banque Rothschild (Compagnie des Chemins de Fer du Nord) cédera la totalité de ses actions en décembre 1959

Cette nouvelle structure industrielle pétrochimique est par ailleurs prête à accueillir d'autres fabrications faisant appel à des bases chimiques pétrolières.

L'oxyde d'éthylène sera ainsi fabriqué par un procédé Scientific Design d'oxydation directe de l'éthylène, dont un atelier pilote est en fonctionnement à la M.O.R. à Manchester⁶¹.

Pour l'isopropanol, ce sera le procédé Distillers.

Le cœur de cette nouvelle entreprise est le craqueur. Le vapocraqueur prévu à l'origine est de 10.000 tonnes/an d'éthylène. C'est à la Société Lummus qu'on en confie la construction. Dans cette première étape on produira outre les 10.000 tonnes d'éthylène, 9.000 tonnes de propylène⁶² et 8 à 10.000 tonnes d'oxyde d'éthylène. Ce vapocraqueur est le premier de ce type installé en France. L'unité d'oxyde d'éthylène est également la première unité française pétrochimique.

Des extensions successives, par augmentation du nombre et de l'importance des vapocraqueurs, porteront la capacité totale de fabrication d'éthylène à 520.000 t/an en 1972. Elles sont accompagnées de nouvelles productions en complément de l'éthylène, du propylène et de l'oxyde d'éthylène, successivement l'oxyde de propylène et le butadiène.

- NAPHTACHIMIE (Pechiney, BP)⁶³, site de Lavéra :

C'est la direction de Pechiney qui a eu l'idée de fabriquer du polyéthylène dans l'usine de Lavera⁶⁴. Pechiney est déjà partie prenante dans la fabrication du polyéthylène avec les Houillères du Nord et du Pas de Calais à Mazingarbe mais sa position y est très minoritaire; la société ne dispose pas de la liberté souhaitable, à son gré. Les nouveaux procédés qui apparaissent maintenant constituent *a priori* des opportunités à saisir et tout au moins à étudier. C'est le cas du procédé du Professeur Ziegler.

*"Le marché français du polythène doit atteindre 20.000 t dans un avenir qui n'est pas très éloigné et en tenant compte des prix probables de ce produit, il se développerait encore peut-être aux dépens du chlorure de vinyle si les prix étaient plus bas. Si nous voulons garder sur ce marché une place de premier plan, nous serons amenés à envisager la fabrication du polythène à partir d'éthylène de pétrole"*⁶⁵

⁶¹ Initialement il était prévu d'installer le procédé classique passant par la monochlorhydrine du glycol. A cet effet l'atelier de chlore de Ribécourt devait être transféré et installé à Lavera.

⁶² Le propylène devait servir à fabriquer directement l'isopropanol puis, par déshydratation, l'acétone alors que classiquement il fallait passer par l'acétone pour fabriquer l'isopropanol

⁶³ Histoire du site pétrochimique de Lavéra 1949-1987. Cypres Centre d'information pour la prévention des risques majeurs

⁶⁴ Projets abandonnés. L'usine de Naphtachimie, une fois démarrée, les dirigeants de Pechiney réfléchissent de nouvelles fabrications qui n'avaient pas été envisagées dans les programmes d'origines (*Procès verbaux Comités directeurs de Pechiney*)

- Oxyde de propylène. Projet d'usine de Dunkerque pour la fabrication de l'éthylène. Ce serait une usine pétrochimique de Naphtachimie. On y prévoit le butanol par procédé oxo ainsi que deux ateliers de cracking. On envisage également le propylène, l'oxyde de propylène l'oxyde d'éthylène et dérivés. On renonce à la fabrication d'acide téréphtalique initialement prévue (dont les brevets tombent en 1968).

- La fabrication du styrolène est envisagée. On juge qu'elle sera bénéficiaire (selon P.Jean) et donnera une assise supplémentaire à Naphtachimie. L'étude prévoit de 18 000 à 25.000 tonnes/an. La technologie serait de Koppers : des discussions sont entamées pour disposer de la licence : on cite les noms d'Ethylsynthèse et de Schneider (C.D.F.) Projet styrolène abandonné

- On envisage également la construction d'une seconde usine: Strasbourg ? Dunkerque ? "Plus je réfléchis plus je crois que contrairement à l'avis de BP, la 2ème usine de Naphtachimie serait à monter à Strasbourg et non à Dunkerque (l'économie réalisée par Dunkerque est insuffisante pour justifier à elle seule l'installation)" (18-11-60 P.Jean Directeur de la Division Chimie (Pechiney)

⁶⁵ Pechiney Lettre de Jouven au Président Raoul de Vitry (17-3-1954)

La société minière Hibernia A.G.⁶⁶ qui détenait 25 % des actions de Hüls, a acquis les brevets de Ziegler. Hibernia et Hüls AG ont conclu une joint-venture dans le milieu des années 50, Vestolen GmbH, pour commercialiser le Vestolen de Hüls⁶⁷.

Par l'entremise du Dr Ambros, un contact est établi entre Pechiney et Hibernia. Le Dr Ambros est un ancien Directeur de l'I.G.Farben congédié à la fin de la guerre. Connaisseur du milieu industriel allemand, il joue le rôle d'intermédiaire pour établir des contacts entre Pechiney et le Professeur Ziegler⁶⁸. Une rencontre a lieu à Mannheim, le 6 mars 1954, puis à Paris le 3 avril suivant. Un contrat est signé par Pechiney le 8 juillet 1955. Il est complété par un contrat d'assistance technique avec Hibernia (14 décembre 1955). L'un et l'autre seront transférés à la société NAPHTACHIMIE le 11 mars 1958.

A la même période, existent des contacts avec Monsanto et Montecatini. Pechiney (M.Jouven) n'hésite pas à proposer au Dr Ambros la création d'un club comprenant Hibernia, Hüls, Monsanto, Pechiney. Sans succès...

Les autres sociétés françaises ne sont apparemment pas ouvertes aux discussions avec Ziegler. Les Houillères, en particulier sont opposées à des négociations.⁶⁹

Le procédé Ziegler fait appel comme catalyseur à un dérivé organométallique (le triéthylaluminium) associé au trichlorure de titane. A 100-130°C, en phase liquide, l'éthylène se polymérise pratiquement à la pression atmosphérique.

Il est prévu que la société Hibernia fournisse tous les chiffres techniques de son installation d'essais de Zweckel et une description technique de l'installation industrielle de Scholven (Procédé dans l'alifatine (ou substitut) et essence C pour le procédé discontinu ; alifatine, essence et cyclohexane pour le procédé de polymérisation continue). A Zweckel on est satisfait de l'installation d'essai qui "*produit actuellement*" (1957) 5 tonnes/jour. Les réacteurs, dit-on, fonctionnent sans difficulté⁷⁰.

Il est décidé de monter un atelier de polymérisation à Lavera. Son démarrage est prévu pour février 1958. La production de polyéthylène selon Hibernia doit fonctionner en continu. L'installation expérimentale est prévue pour 1.000 à 1.500 tonnes/an

Parallèlement, il est montée une installation discontinu. La mise au point de la polymérisation s'est en fait révélée délicate: on s'est heurté en particulier à des problèmes de résidus de catalyseur, de croûtes, de lavages difficiles car incomplets. La polymérisation est réalisée en réacteur verré. La poudre est lavée, séchée, puis transformée en lentilles par passage dans une gélifieuse Werner-Pfeiderer.

"Lors du démarrage des ateliers PE en 1958, l'atelier continu utilisant le procédé Hibernia n'a jamais pu fonctionner de façon industrielle, pas plus chez le bailleur de licence ou ses autres licenciés. Quant à l'autre atelier, discontinu celui-là, les premières centaines de tonnes de sa production obtenus laborieusement n'ont pu être écoulés que grâce à la vogue simultanée du hula-

⁶⁶ HIBERNIA (Documents Jouven) Herne (Allemagne). Hibernia est une importante société minière (45.000 ouvriers), propriété à 100% de l'Etat fédéral

a) Productions: Ammoniac, éthylène par distillation des gaz de cokerie (600 tonnes d'éthylène /mois), Alcool anhydre, Acide adipique à partir de phénol

b) Contrôle la société Scholven Chemie (ammoniac, benzène) et également Phenol Chemie à Zweckel (phénol , acétone par le procédé cumène), avec Hibernia, Scholven, Harpen, Rutgers.

Actionnaires Hibernia 25 %, Scholven 25%, Harpen 25 %, Rutgers 25 %

c) contrôle Hüls à 25%

⁶⁷ Vestolen GmbH a été dissoute lorsque Hüls est devenu la division des produits chimiques de Veba.

⁶⁸ Karl Ziegler (1898-1973) a effectué des recherches sur les caoutchoucs durant la guerre. A la fin de la guerre, Ziegler est professeur à l'université de Halle, en Allemagne de l'est, en territoire qui sera occupé par les soviétiques. Après l'Armistice, les américains pressent Ziegler d'accepter un poste à l'institut de recherche sur le charbon de Mülheim (Allemagne de l'Ouest) où il constitue une équipe de recherches.

Giulio Natta (1903-1979) a fait ses études à l'Institut polytechnique de Milan. Il travaille sur le caoutchouc synthétique durant la période de guerre. (cf "Les caoutchoucs de synthèse, Denivelle, Bull.Soc.Chim. 1 (7) (1940)). Dans la foulée des travaux de Ziegler sur l'éthylène, il étudie avec succès la polymérisation du propylène.

Karl Ziegler et Giulio Natta ont reçu le prix Nobel en 1963

⁶⁹ Archives Pechiney Courrier Jouven

⁷⁰ Renseignements donnés par Ambros, 13-12-58

hoop, cerceau qu'il s'agissait de faire tourner autour de sa taille par un mouvement de reins; ce gadget passager n'étant pas difficile pour la qualité du polymère⁷¹".

En fait, le procédé présentait des défauts majeurs: la formation de croûtes, la consommation importante de solvant et de catalyseur dont les résidus nuisibles étaient impossibles à éliminer par lavage. Pour contourner ces difficultés, la voie royale s'est révélée être une polymérisation en phase gazeuse "*dont on commençait à parler dans la presse spécialisée*"⁷², en 1969. Cette voie passait par une mise au point technologique (réacteur et équipements associés) et la recherche chimique pour disposer de systèmes catalytiques plus performants et ne nécessitant pas leur extraction, *in fine*.

Les travaux de construction de l'atelier de polymérisation (4.000 tonnes/an prévus) sont cependant entrepris; la mise en route est progressive à partir de 1958.

Le programme de production prévoit ensuite, 6.000 tonnes annuelles jusqu'en 1970, en 5 tranches. Une partie de la production de NAPHTACHIMIE ⁷³ est commercialisée par Pechiney sous le nom de marque **Afcothène**

La construction d'un atelier pilote en lit fluide est décidée fin 1970.

Un premier atelier industriel d'une capacité mensuelle de 3,5 tonnes⁷⁴ (50 t annuels) démarre en 1975 (240 tonnes en 1985)

o *Les autres productions de NAPHTACHIMIE*

- L'usine a démarré fin 1953. Les capacités de production prévues à l'origine étaient :

Ethylène: 10.000 t /an, devant passer à 16.000 t/an

Propylène 9.000 t/an, devant passer à 19.000 t/an

En 1986, démarrage de l'oxyde d'éthylène : 7.800 t/an, devant passer à 12.500 t/an

Ces productions seront complétées ensuite par celles du butadiène, des dérivés de l'oxyde d'éthylène (éthers de glycols, éthylène glycols, éthanolamines), dérivés de l'oxyde du propylène (propylène glycol et polyéthers) et également par celles des polyisobutènes.

- Un deuxième programme est défini en 1955: extension des capacités de production des installations de cracking et de séparation des gaz, soit passage de 10.000 à 18.000 t/an pour l'éthylène, de 9.000 t/an à 19.000 t/an pour le propylène, de 7.500 t/an à 12.500 t/an pour l'oxyde d'éthylène, 4.000 t/an pour l'oxyde de propylène destiné à être transformé en propylène glycol (5.000 t/an). Pour ces nouvelles installations on fait appel à la Société Lummus.

- Un troisième programme est enchaîné en 1957:

"Devant l'extension très rapide du développement dans tous les domaines des produits chimiques élaborés à partir de matières premières pétrolières, Naphtachimie a mis dès maintenant à l'étude un 3ème programme d'extension qui comporterait l'installation d'une nouvelle unité de cracking et de séparation des gaz d'une capacité de 30.000 tonne /an d'éthylène, de 30.000 tonnes /an de propylène, une extension correspondante de la production des ateliers d'oxyde d'éthylène et de ses dérivés ainsi que l'atelier de polyéthylène et l'extraction du butadiène"

Ce programme est confirmé par le Comité de Direction du 23 septembre 1957.

o *Quelques données sur les productions de Naphtachimie .*

- Capacité totale d'éthylène

⁷¹ Histoire du site pétrochimique de Lavéra 1949:1987. Cyprès:op;cit.

⁷² Histoire du site pétrochimique de Lavéra 1949:1987. op.cit. La société allemande BASF travaillait sur un procédé en lit fluide. La société américaine Union Carbide Corporation travaillait également sur un procédé en lit fluide qui sera dévoilé dans les années 70

⁷³ Officiel des matières plastiques 1973

⁷⁴ Notice Ineos Innovene G)

Cracking 1: 1953:	10.000 t/an
Cracking 2: 1960:	30.000 t/an
Cracking 3: 1969:	120.000 t/an
Cracking 4: 1974:	480.000 t/an
Cracking 4: 2001:	700.000 t/an

- Les phases d'extension de l'usine

	Stade 1 1951-1953	Stade 2 1954-1957	Stade 3 1958- 1961	Stade 4 1960-1963	1966-1969
Ethylène	10.000 t/an	18.000 t/an	48.000 t/an	48.000 t/an	150.000 t/an
Propylène	9.000 t/an	20.000 t/an	52.000 t/an	52.000 t/an	120.000 t/an
Oxyde d'éthylène	8.000 à 10.000 t/an	12.000 à 14.000 t/an	28.000 à 33.000 t/an	28.000 à 33.000 t/an	60.000 t/an
Oxyde de propylène	0	0	4.000 t/an	4.000 t/an	25.000 t/an
Polyéthylène	0	4.000 t/an. en 1957	6.000 t/an en 1960	6.000 t/an	12.000 t/an
Butadiène	0	0	8.000 t/an	8.000 t/an	20.000 t/an
Polyisobutylène	0	0	0	5.000 t/an	

- Les ventes⁷⁵ (en tonnes)

Types de produits	1966	1967	1968
• PZ Natène (Polyéthylène)	8.604	14.685	19.049
• PPZ Napryl (Polypropylène)	3.133	3.292	4.572
• Napter (Polyéther)	8.355	9.719	16.207
• Polyisobutène	10.486	15.531	18.421

o *NAPHTACHIMIE après 1980*

Au début des années 80, la chimie française a été réorganisée en profondeur. Dans de nombreux secteurs, les structures en place depuis des décades ont éclaté, entraînant des bouleversements considérables. Pechiney et sa filiale NAPHTACHIMIE, n'y ont pas échappé.

NAPHTACHIMIE créée en 1949, "*première société française à réaliser après la seconde guerre mondiale une plate-forme pétrochimique importante*", conserve son nom mais se vide d'une partie de ses activités. C'est maintenant une filiale à parts égales de B.P. Chimie (contrôlée par La Société Française B.P., 39%, et B.P. Chemicals International Ltd, 61%) et d'Atochem, filiale à 100% d'Elf Aquitaine. Elle exploite un vapocraqueur (le plus important d'Europe) au service de ses sociétés mères; c'est donc une société de production de matières pétrochimiques de base qui seront transformées par d'autres sociétés sur le site. C'est aussi un prestataire de service pour le compte des sociétés mères Atochem et BP Chimie.

En ce qui concerne les productions, Atochem reprend les ateliers de chlore, de chlorure de vinyle, de chlorométhane, d'oxyde de propylène, et également, pour le compte d'ARCO (Atlantic Richfield Co), de propylène glycols et polyéthers. A la Société Française B.P. sont dévolues intégralement les activités polyoléfinés (180.000 t/an) et polyisobutène (35.000 t/an). L'activité polypropylène sera reprise dans le cadre d'une société nouvelle, APPRYL, association d'Atofina, branche chimie du groupe TotalFinaElf (51%) et de B.P. (49%). La plate-forme pétrochimique abrite

⁷⁵ Archives Pechiney

également les filiales Oxochimie (50/50 BP- Atofina), et Gexaro (50/50 BP- Atofina) qui produite du benzène (170.000 t/an), du butyraldéhyde, du 2-éthylhexanol, du butanol, et de l'isobutanol⁷⁶.

En 2001, BP acquiert l'activité polyéthylène de la Société Solvay. Dans le cadre de sa joint-venture avec Solvay, BP produit à Lavéra du polyéthylène basse densité linéaire dans une unité portée à 270.000 t/an, et également du polyisobutène⁷⁷.

La raison sociale change en 2005. Elle devient "BP Olefin & derivatives and refining business", puis "INNOVENE", détenu à 100% par BP. A la fin de la même année, BP Lavéra (raffinage et produits pétrochimiques) devient indépendant de BP France. Les activités oléfines et dérivés vont à la nouvelle société INNOVENE. Celle-ci embrasse la totalité des activités raffinage, production chimique et recherches. Elle inclut également la joint-venture entre BP et Total Chemical, Naphtachimie, Appryl, Gexaro, Oxochimie, mais exclut Arkema. Ces réorganisations préludent à la reprise d'INNOVENE par INEOS fin 2005 qui devient en 2006 "INEOS Polyolefin and Polymers Europe". INEOS est une société privée détenue par Jim Racliffe. Elle possède 64 sites industriels dans le monde dont les sites pétrochimiques ex-BP de Lavéra et de Grangemouth (Ecosse). Le siège social est à Rolle (Vaud), Suisse⁷⁸.

Le procédé INNOVENE de polymérisation de l'éthylène en phase gazeuse prend sa place sur le marché aux côtés de procédés concurrents mondialement vendus et exploités avec lesquels il rivalise. Dans la pratique, la marque **Innovene** appartenant à INEOS, recouvrira différentes familles de polyoléfines d'origines diverses, se distinguant par la nature de la polyoléfine (polyéthylène ou polypropylène) et par le procédé de production et son origine. On trouvera ainsi :

- . l'**Innovene G** (Polyéthylène, procédé lit fluide, mis au point à Lavéra),
- . l'**Innovene S** (polyéthylène, procédé en "slurry"), mis au pont par la société Solvay,
- . l'**Innovene PP** (polypropylène), procédé dont l'origine est la société Amoco.

34 licences ont été concédées à la date de 2011 pour l'Innovene G.⁷⁹

- Production de polyéthylène Z (Natène, puis Innovene) de l'usine de Lavéra

Année	Production (en tonnes)
1957-1958	Démarrage à Lavéra du premier atelier de polyéthylène PZ (selon procédé Ziegler)
1959	885
1960	1.550
1961	1.907
1962	3.109
1963	3.482
1964	3.779
1965	4.374
1975	Démarrage de l'atelier industriel de polyéthylène par le procédé lit fluidisé mis au point par les équipes de recherches de Lavéra
1986	Nouvel atelier en phase gaz de 100.000t. C'est l'époque où la société commence à céder les premières licences de son procédé en phase gaz.
1998	185.000 ⁸⁰
1999	206.000 Atelier Innovene
2001	270.000
2003	268.000
2004	202.000

⁷⁶ Caoutchouc et Plastiques 603 112 Août septembre 1980

⁷⁷ infochimie 01-07-2002

⁷⁸ <http://fr.wikipedia>

⁷⁹ Nexant.Chemsystems 2011

⁸⁰ Et lignes suivantes "Panorama des activités BP en France" (Documentation annuelle)

- Le complexe de Berre⁸¹: Naissance des activités de Shell en Provence

1929 est l'année où Shell s'installe en Provence à Berre-l'Étang ; une installation qui a perduré jusqu'à maintenant.

En 1931 est fondée la Compagnie des Produits Chimiques et Raffinerie de Berre (PCRB). Celle-ci deviendra plus tard la Société Berroise de Raffinage, filiale de la Compagnie de Saint-Gobain et de Shell (Groupe Royal Dutch Shell). Berre conservera dans le futur ses bases historiques associées à la société Shell.

Shell-Chimie a démarré ses activités à Berre en 1949. La société se spécialisera dans la fabrication :

- des solvants, additifs, produits de chimie fine,
- et plus tard, des polymères (polyéthylène, polypropylène, polychlorure de vinyle, polystyrène expansé, élastomères)

- Compagnie Chimique de la Méditerranée : COCHIME (Shell-BASF)

Le 1^{er} février 1966, est fondée la Compagnie Chimique de la Méditerranée (COCHIME), une association entre BASF 50% et Shell-Chimie 50%, dont l'usine est destinée à la fabrication de polyéthylène basse densité (PEBD), selon le procédé radicalaire sous haute pression de la BASF

La fabrication démarrera sur le site de Berre en 1966. Les chiffres de production des premières années sont de 3.133 t en 1966, 4.572 t en 1968, 65.000 t en 1971, et 100.000 t en 1975⁸².

L'extension de l'usine de polyéthylène basse densité de Cochimé était à l'étude en 1977⁸³ En 1990, la production conjointe de la Cochimé et de la Société de Polyéthylène de Fos (procédé I.C.I, cf. ci-après) aurait été de 210.000 t.

Pourtant l'opération ne semble pas avoir été un grand succès :

"Cochimé (qui) devait produire à Berre (du polyéthylène) selon un procédé de la BASF n'obtient pas les résultats escomptés et disparaît au bout de quelques années, le partenaire allemand préférant se retirer de l'association pour édifier sa propre usine à Tarragone en Espagne"⁸⁴

Malheureusement, nous ne disposons pas d'éléments suffisamment précis pour apprécier la pertinence de ce commentaire selon lequel la BASF se serait retirée en laissant l'usine à la seule société Shell.

- Shell/Basell: Usine de l'Aubette (Polypropylène/polyéthylène)

Shell Chimie annonce, en 1976, la construction d'un atelier de polypropylène⁸⁵ de 70.000 tonnes dont le démarrage est prévu pour fin 1978 - début 1979. Parallèlement, la mise en service⁸⁶ d'un craqueur est décidée pour 1981 (10 fours pour une capacité de 450.000 tonnes d'éthylène) à l'usine de l'Aubette à Berre.

Durant les années 1990, le groupe Shell doit faire face à de grosses difficultés Il décide de se recentrer sur ses activités polyéthylène et polypropylène. En 1991, la Shell est présente à Berre pour

⁸¹ L'évolution du complexe industriel de Fos/Lavéra/ Etang de Berre. J.Garnier List CNRS UMR 6123 Aix en Provence ; Gérer et comprendre, Septembre 2001

⁸² Officiel des Matières Plastiques 80 (1971) id (1975)

⁸³ opc 10-79

⁸⁴ Michel Dumoulin Ed Réseaux économiques et Construction européenne 2004

⁸⁵ 1980. Les 2 groupes RP et Elf sont en déroute. Total et Elf sont appelés pour les sauver: création de Chloé Chimie En 1982, Elf organise la fusion PCUK, ATO, Chloé Chimie

- Lavéra devient le domaine partagé entre BP et le nouveau groupe français

- Berre devient le domaine partagé entre Shell et le nouveau groupe français

⁸⁶ Plastiques Modernes et Elastomère Septembre 1978

105.000 t/an de PEBD et à Fos pour 100.000 t/an. Trois ans plus tard Shell et Montecatini s'associent pour former "MONTELL Polyoléfines"

En 1991, on cite dans la revue Petrochemical Work un projet de 130.000 t/an de polypropylène dont le démarrage est prévu par Shell, à Berre.

En 1996-1998, le site pétrochimique de Shell-Berre se développera autour des polyoléfines, polyéthylène et polypropylène.

Le groupe Shell prend le contrôle total de MONTELL Polyoléfines en 1997 et en 2002, le site de Berre prendra le nom de Shell Pétrochimie Méditerranée

Mais un certain nombre d'évènements vont intervenir entretemps !

Le contexte économique, la concurrence entre les sociétés chimiques, l'émergence de nouveaux producteurs dans le monde, le développement de procédés de polymérisation plus productifs, obligent les sociétés chimiques à mobiliser leurs moyens et à s'entendre pour rationaliser leurs productions. Dans ce contexte, la BASF propose à Shell d'associer leurs moyens pour rivaliser avec les nouveaux groupes qui viennent de se constituer comme: Polimeri Europa (association d'Enichem et de Union Carbide) et Borealis (association de Neste Oy et Statoil).

Cette joint-venture inclura Row (Rheinische Olefin Werke) association de BASF et Deutsche Shell, producteur de polyéthylène exploitant conjointement les procédés ICI, haute pression et Phillips, basse pression. En 1991, Row produit 400 Kt de PEBDL et PEHD.

Le nouveau regroupement prend le nom de BASELL. Shell reste l'opérateur du site de Berre

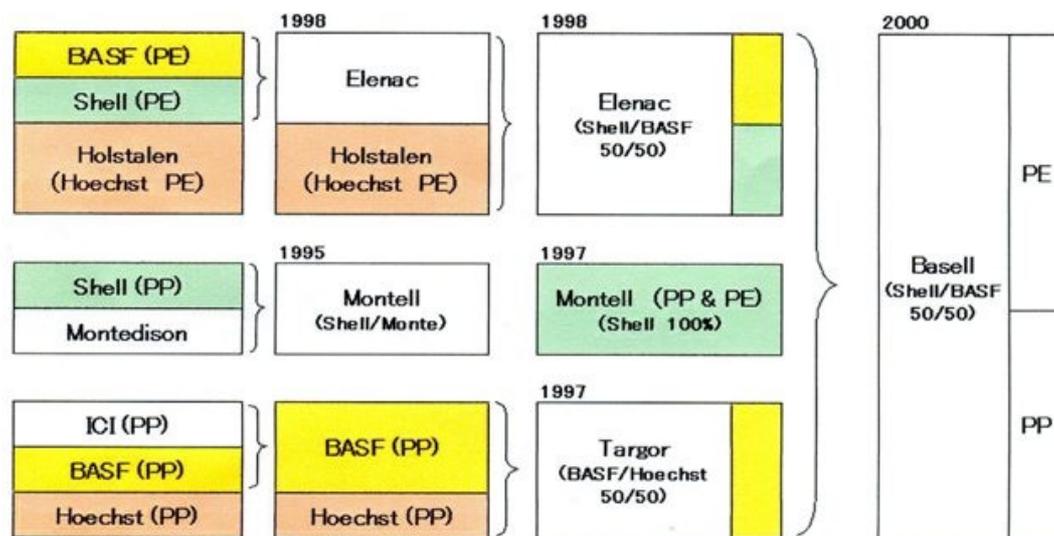


Figure 1 Constitution de Basell⁸⁷

Dans le domaine des polyoléfines, la nouvelle société engage deux investissements majeurs

1- L'installation, à l'usine de l'Aubette, d'une unité Spheripol de polymérisation du propylène par le procédé de Basell, en continu, en phase gazeuse, avec un catalyseur de Basell. Le démarrage⁸⁸ de l'unité de polypropylène 285.000 t/an à l'Aubette a lieu en janvier 1999. Cette unité est considérée à cette époque comme la plus grande du monde, équipée de 2 réacteurs en phase liquide (réacteurs loop), de 2 réacteurs en phase gaz et d'une extrudeuse de grande capacité). Elle remplacera l'unité de 110.000 t/an qui sera fermée progressivement. Le procédé Spheripol a été mis au point à l'origine par Himont l'une des maisons mère de Montell. Il est exploité à Anvers, Brindisi, Ferrare et Rome.

2- Le démarrage en Juin 1999 de 2 lignes de 55.000 t/an de polyéthylène utilisant le procédé Elenac PEBD tubulaire haute pression. L'installation est arrêtée en 2000. A cette date Elenac (qui a repris les activités de Hoechst dans le polyéthylène basse densité) est intégrée avec les sociétés

⁸⁷ <http://www.knak.jp/big/basell.htm>

⁸⁸ 8 Mai 99 Usine Nouvelle

Montell, et Targor dans le nouveau groupe Basell. Elle apporte à la nouvelle société (fin 2000) son procédé LUPOTECH T⁸⁹, à Berre-l'Aubette, une unité de PEBD radicalaire, sur procédé tubulaire très haute pression, soit une capacité 320.000 t/an de **Lupolene TS** sur un seul réacteur, le plus gros du monde. (Ce polymère est surtout destiné au film et l'emballage)

Donc Basell dispose à Berre de deux unités de production de polyoléfines :

1- Une unité de polypropylène⁹⁰ selon le procédé Spheripol. Depuis 1999, on y produit 30 grades différents, surtout destinés au marché automobile.

2- Une unité de polyéthylène Lupotech T depuis 2001, qui permet de proposer 12 grades, surtout destinés à l'industrie de l'emballage. Le Lupotech T est obtenu par un procédé tubulaire, sous haute pression, BASF. Il permet d'accéder à une large gamme de fluidités et de densités. Il permet également la fabrication de copolymères éthylène-acétate de vinyle L'installation remplace l'unité de 140.000t datant de 1979⁹¹.

- Société des Polyoléfines de Fos (SPF) (Shell Chimie 75 %, I.C.I. 25%) (puis ELENAC, et LYONDELLBASELL)

Dans le cadre de l'aménagement industriel de la zone de Fos envisagée par le gouvernement, les I.C.I avait prévu, en 1971⁹² un investissement industriel majeur pour la production de polyéthylène (4 réacteurs alimentés en éthylène par Naphtachimie), pour une capacité 50.000 t/an de polyéthylène.

Le démarrage était programmé pour 1973 avec l'éthylène de Naphtachimie. Mais, la crise économique a donné un coup de frein à ce projet ambitieux et à d'autres qui l'accompagnaient.

Le programme ne se déroulera donc pas comme envisagé à l'origine. D'une part il sera amputé de deux réacteurs (sur quatre), d'autre part une nouvelle société sera constituée dans laquelle la société Shell est présente au côté des I.C.I. minoritaires. C'est la **S.P.F**, Société des Polyoléfines de Fos, où Shell-Chimie est majoritaire, qui s'installera (Shell chimie 75%, ICI 25 %) pour fabriquer du polyéthylène basse densité selon le procédé I.C.I., en autoclave (haute pression, radicalaire)

En 1990⁹³, la Société des Polyoléfines de Fos est créditée d'une production 100.000 t. environ; la capacité étant de 140.000 t/an. La société sera reprise par BASF-Shell (ELENAC) en 1998.⁹⁴

Comme rapporté ci-dessus, en 2000 les trois sociétés ELENAC (Shell/BASF), TARGOR (BASF/HOECHST) et MONTEL (Shell) sont regroupées au sein de la société BASELL, rachetée en 2005 par la groupe ACCESS Industries. En 2007 BASELL fusionne avec la société LYONDELL. L'ensemble devient LyondellBasell industries

- En Moselle.

- SOLVAY (Site de Sarralbe)

L'usine du groupe belge est située à proximité de la plate forme de Carling qui l'approvisionne en monomère.

Solvay exploite, à partir des années 1960, un procédé propriétaire de polymérisation de l'éthylène, avec un catalyseur type Ziegler. Les premières productions ont lieu à Rosignano en Italie, en 1965 (capacité 195.000 t/an), puis à Sarralbe, en 1971 (capacité 195.000 t/an).

⁸⁹ Hydrocarbon engineering 78 juin 2008

⁹⁰ Voir chapitre Polypropylène

⁹¹ Hydrocarbon engineering 78 juin 2008. Infochimie 1-07-2002

⁹² OMP 800 1971

⁹³ Observatoire Statistique et économique des transports 1990 Serette; Dossier voir CIPEN Dossier Législation communautaire

⁹⁴ L'évolution du complexe industriel de Fos/Lavéra/ Etang de Berre .J.Garnier List CNRS UMR 6123 Aix en Provence; ICIS 13-07-98

La fabrication de polyoléfine PEHD est effectuée sur 2 puis 3 lignes de production selon un procédé en suspension (slurry), en réacteur vertical-boucle du type Phillips, avec catalyseur au titane, type Ziegler, dans l'isobutane comme diluant. La pression est de 25-40 bars, la température de 75-110 °C. Ce procédé est convertible au catalyseur au chrome⁹⁵. Le polymère est commercialisé sous le nom de marque **Eltex**.

Cet atelier de Solvay entre dans le giron de BP en 2000, qui reprend également les sites de Belgique et des Etats Unis. Le 1^{er} novembre 2001, Solvay Polyoléfine Europe et BP-France ont conclu un accord pour la constitution d'une société dont chacun des partenaires possède la moitié des parts: BP-France apporte son unité de Lavera devenue Innovene 1. Solvay apporte son unité de Sarralbe L'association devient BP-SOLVAY-POLYETHYLENE. La capacité de l'atelier passe de 225.000 t/an à 265.000 t/an. Le groupe BP procède également à l'acquisition de l'activité polypropylène de Solvay avec, pour la France, l'unité de Sarralbe.

En 2005, le site est partagé entre deux productions: celle du polypropylène (reprise par BP) et un site de production Innovene S France (repris par INEOS).

Selon Nexant, le procédé Innovene S (slurry) permet de couvrir une large gamme de densité (0,92 à 0,965). Il accepte les catalyseurs au chrome comme les catalyseurs type Ziegler; il est adaptable à la technologie bimodale

En 2011, on produit sur le site le PEHD (195 kt en 2011) et le polypropylène (90 kt 2011) (Voir sous-chapitre Polypropylène)

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, 3 00-16
- . The polyethylene revolution F.J.Karoll, Chemtech 222 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
- . Hydrocarbonengineering 78 juin 2008
- . Innovene Metallocene Technology met om 2001 Houston
- . Innovene G Nexant

- *Données sur les procédés de polymérisation de l'éthylène :*

Voir Annexe 1 :-Historique très succinct des procédés

- *Données sur les sites de production et la production de polyoléfines en France*

Voir Annexe 2 - Tableau 1: Production de polyoléfines en France 1954-2000

- Tableau 2 : L'industrie des polyoléfines en France

⁹⁵ Nexant Chemsystems 2011

2. LE POLYPROPYLENE

Historique succinct de la polymérisation du propylène et des premières sociétés productrices du polypropylène

La polymérisation radicalaire sous haute pression de l'éthylène ne s'applique pas aux autres alcènes dont le propylène. Il a fallu attendre les travaux de Giulio Natta et Paolo Chini (Mars 1954) à Milan, confirmés par ceux de Karl Rehn (Hoechst) à Francfort, d'Arthur Anderson et Ivan Robinson (Dupont), ainsi que ceux de Karl Ziegler et Heinz Martin au Max Planck de Mülheim, pour démontrer les propriétés catalytiques des dérivés organométalliques du type Ziegler pour la polymérisation du propylène.

Un procédé industriel de polymérisation du propylène est étudié et démarré en 1957 en Italie chez Montecatini et en 1958 chez Hoechst, en Allemagne.

Edison SPA, Montecatini, Montedison

- La société Montedison spa a été fondée le 7 juillet 1966 par fusion de Montecatini spa et d'Edison spa

- La société Edison spa a été fondée en 1884 à Milan. Ses domaines industriels sont, à l'origine l'énergie, puis la pétrochimie après 1950.

- Montecatini, fondée en 1883, apporte dans cette fusion ses activités dans l'industrie agroalimentaire avec sa participation de 50,4 % dans Beghin Say, dans Eridiana Beghin Say (fusion Beghin Say avec Eridiana Zuccherifica Nazionali SPA) basée en France et qui génère 79% de ses revenus. Elle exerce également dans les industries des phosphates, fertilisants, soufre, pyrite de Toscane...

La société apporte également ses activités dans le domaine de l'énergie, des produits chimiques (produits fluorés et peroxydes) avec Ausimont spa, de la construction lourde avec Technimon spa, des intermédiaires pharmaceutiques avec Antibioticos spa.

Selon la position spatiale du groupe méthyle les polymères sont isotactiques (surtout), syndiotactiques, ou atactiques. La structure isotactique conduit à des matières plastiques rigides dont le taux de cristallinité peut être élevé. Les polymères atactiques se présentent sous forme de cires. La première production (atactique) commerciale a lieu à Ferrare.

Montecatini, puis Montedison ne se sont pas engagés dans la production de polyéthylène, mais se sont concentrés sur celle du polypropylène.

Montedison s'est associée à Hercules, (ex Hercules Powder, société issue du démantèlement de l'industrie américaine des poudres explosives aux Etats-Unis, après la Grande Guerre) dans le cadre d'une société dénommée Himont, spécialisée dans le polypropylène. Cette société est propriétaire d'un procédé de fabrication original, en lit fluide (Spheripol) qui fait prime sur le marché

Petit à petit la participation de Montedison dans Himont est augmentée. En 1987, Hercules vend 38,5% de sa participation dans Himont à Montedison SA. Progressivement mais rapidement Montecatini acquiert la totalité de Himont, le principal producteur de polypropylène au monde.

Six ans plus tard (1993) Montedison est dans une situation financière délicate avec une dette de 10 milliards de dollars. Montedison est contrôlée par Ferruzzi Finanziaria SPA. Himont est le secteur le plus profitable de Montecatini, donc le plus facilement négociable.

C'est Shell qui profitera de la situation. Fin 1993 un accord est signé entre Montedison et Shell; une association est créée concernant essentiellement les activités polypropylène. Cette "joint venture" 50/50 rassemble les activités de l'association sous le nom de Montell N.V. La nouvelle société est leader en Europe pour la production de polypropylène. Les autorités de Bruxelles imposent des conditions à cette association susceptible de faire obstacle à la concurrence. Une entreprise commune est créée sous le nom de Sophia⁹⁶ entre Shell Petroleum NV et Montedison Nederland NV. Les activités mondiales de Montedison dans la technologie du polypropylène ne sont pas incluses dans Sophia mais seront transférées à une société, Technipol, détenue et contrôlée uniquement par

⁹⁶ Décision de la Commission Européenne du 8 juin 1994 (31994DO 811)

Montedison En d'autres termes, le procédé Spheripol (technologie de Himont) hébergé dans Technipol reste en dehors de la transaction. Par ailleurs Montedison s'engage à se retirer de Montefina, une filiale 50/50 Petrofina/Montedison créée en 1976 qui exploite à Feluy, en Belgique, une très grosse unité de polypropylène⁹⁷ de 380.000 tonnes/an.

Deux ans plus tard, la société Montell est conduite à vendre sa participation à Shell qui prend donc le contrôle total de leur association, à l'exception toutefois la technologie du procédé Spheripol ("*qui est utilisée dans plus de la moitié des usines de polypropylène au monde*"). Shell cependant garde le contrôle de l'autre procédé concurrent, Unipol, mis au point par la société américaine Union Carbide en collaboration avec Shell pour le catalyseur.

La situation du polypropylène en France -- Les sociétés productrices

- Les premiers acteurs industriels en France

- Rhône-Poulenc

Une étude a été engagée sur la polymérisation du propylène au début de 1955, au laboratoire des hautes pressions du Centre de Recherches de Saint Fons, mais l'étude a été abandonnée quand sont apparus les premiers brevets de Ziegler, au profit d'un catalyseur maison de polymérisation de l'éthylène dont la formule n'est pas connue.

C'est à la suite d'une proposition d'Eastman Kodak que l'étude de la polymérisation du propylène a été reprise. Le système catalytique breveté par Tennessee Eastman avait été révélé aux représentants de Rhône-Poulenc au cours d'une mission française aux Etats-Unis, en mai 1959 (catalyseur TiCl₃/organoaluminique). Dès le retour de la mission, l'étude de la polymérisation en continu a été entreprise au niveau pilote. On a ainsi préparé 2 tonnes de polypropylène. Le système est applicable à l'éthylène. La mission a rapporté un volumineux et important rapport. On y apprend que Kodak a commencé les études dès les années 1940. Rhône-Poulenc ne semble pas avoir donné une suite importante à ces travaux dont l'objectif visait surtout les applications dans le domaine du textile. Or à cette époque, l'industrie textile entrait dans une période de crise: la recherche de nouvelles fibres n'était plus un objectif prioritaire.

- Les Charbonnages de France

Ils ont été en France les pionniers dans la production du polyéthylène mais ne mentionnent une commercialisation de polypropylène que très tardivement. Le procédé de polymérisation de l'éthylène par voie radicalaire exploité par CdF n'était en effet pas applicable au propylène.

On note cependant l'existence de marques commerciales **Lotrène P** (pour l'exportation), **Prylène** (pour la France) de CdF Chimie⁹⁸. Il s'agit du quota de production réservé à CdF dans le cadre de sa participation dans la Société Normande de Matières Plastiques qui exploite le procédé Hoechst à Gonfreville (voir plus loin)^{99 100}. Rappelons que le capital de la Société Normande est constitué par les actionnaires suivants: Hoechst (50 %), Air Liquide (16,5%), CDF Chimie (16,5%), Ethylène plastique (16,5%), c'est-à-dire qu'il est détenu en gros à 50% par Hoechst, et à 50% par un groupe de sociétés dans le sillage des Charbonnages (voir plus loin). On trouve également, mais un peu plus tard, à la carte des CdF, la marque d'un polypropylène **Norsopryl**, sans précision sur l'origine industrielle du polymère.

⁹⁷ Elle deviendra TotalFina (1999) puis Total Petrochemical (2003)

⁹⁸ Officiel des Matières Plastiques 1972 Plastiques Modernes et Elastomère, Publicité 1975

⁹⁹ On trouve par ailleurs une publicité de C.D.F pour un polypropylène "Prylène", en 1972. (Officiel des Matières Plastiques)

¹⁰⁰ Annales des mines Avril 1971

A la fin des années 70, il est prévu de construire à Besch, en Sarre, une unité de 60.000 tonnes. Mais le projet est, semble-t-il, abandonné.

- Pechiney

Cette société est présente dans les recherches associées à son engagement dans le développement du procédé de Ziegler pour l'éthylène avec Naphtachimie (alors filiale de Pechiney et de la British.Petroleum.). Pechiney achète à Montecatini la licence pour la fabrication du polypropylène (1958-1959). A Lavera, Naphtachimie étudie la mise au point du procédé de polymérisation qui a été concédé par Montecatini. On produit au laboratoire du polypropylène, en petite quantité, à partir de 1960. Le nom de marque commerciale, **Napryl**, est déjà choisi. Les premiers chiffres que nous connaissons sont ceux des années 1966-1968 :

Année	1966	1967	1968
Ventes déclarées de polypropylène (tonnes)	3.133	3.292	4.572

Mais le procédé n'est pas au point; on est très loin des prévisions; il faut réduire le taux d'amorphe, diminuer les lavages dispendieux, trouver un meilleur catalyseur. Un atelier de 50.000 t/an, en continu, démarrera cependant en 1977 (procédé en solution ou slurry). "*Mais pour être compétitif, il aurait fallu une taille supérieure que notre part de marché ne nous permettait pas d'espérer*"

Après 1980, avec la loi de nationalisation et la réorganisation de la chimie française, Naphtachimie devient une filiale à parts égales de BP Chimie (contrôlée par La Société Française B.P. 39%, et B.P. Chemicals International Ltd, 61%) et d'Atochem, filiale à 100% d'Elf-Aquitaine. C'est une société d'exploitation d'un vapocraqueur (le plus important d'Europe) au service de ses sociétés mères, donc de production de matières de base pétrochimiques qui seront transformées par d'autres sociétés sur le site. C'est aussi un prestataire de service pour le compte des sociétés mères Atochem et BP Chimie.

En ce qui concerne les productions, Atochem reprend les ateliers de production de chlore, de chlorure de vinyle, de chlorométhane, d'oxyde de propylène, et également de propylène glycol et polyéthers pour le compte d'ARCO (Atlantic Richfield Company). A la société Française B.P. sont dévolues intégralement les activités polyéthylène et polypropylène (180.000 t/an) et polyisobutène (35.000 t/an) Pour le polypropylène, l'activité sera reprise dans le cadre d'une société nouvelle, Appryl. La plateforme pétrochimique abrite également les filiales Oxochimie, Gexaro (170.000 t/an de benzène) butyraldéhyde, 2-ethylhexanol, butanol, iso butanol.)¹⁰¹.

- La société Appryl

En 1986 est fondée la société Appryl, association entre Atofina, branche chimie du groupe TotalFinaElf (51%), et BP (49%). Elle exploite l'atelier de polypropylène de 50.000 tonnes avec le procédé Dart-El Paso acquis par ATO. C'est un procédé mis au point aux Etats-Unis. Atofina exploite déjà un atelier de polymérisation du propylène sur la plate forme de Gonfreville selon ce procédé DART installé en 1974-1976. Le polymère a été commercialisé par Atofina sous le nom de marque **Lactène P**, dès 1974, avec du produit d'importation.

Ce procédé DART Industrie / El Paso (Rexell Drug and Chemicals) retenu pour Lavera, est un procédé en solution dans le monomère mis au point aux Etats-Unis par Rexell et El Paso Natural Gas¹⁰² qui ont fusionné vers 1960, Rexell faisant appel aux oléfines d'El Paso Natural Gas. C'est le fruit de la collaboration entre Montedison, Mitsui Petrochemicals, Phillips Petroleum : c'est un

¹⁰¹ Caoutchouc et Plastiques 603 112 Août septembre 1980

¹⁰² Procédé Dart Industrie/El Paso Product. C'est un procédé original, sans solvant. Il permet de fabriquer homopolymère, copolymères statistiques et copolymères séquencés.

procédé de polymérisation en masse dans le propylène liquide, en réacteur continu agité, à 65/75°C¹⁰³. Il permet de produire des copolymères sans solvant qui conviennent au marché de l'injection, à la fabrication de fibres bandelettes, de non-tissés....

En 1989, Appryl exploite deux ateliers, l'un à Lavéra (Bouches du Rhône), l'autre à Gonfreville (Seine Maritime) où ATO-Chimie¹⁰⁴ dispose de l'ordre de 250.000 tonnes/an de propylène. Cette même année, la première unité de l'atelier de Lavera, la plus ancienne, est fermée.

Malgré la baisse de capacité liée à cette fermeture, la capacité globale de l'usine de Lavéra continue à progresser : elle passe de 230.000 t à 280.000 t en 1996¹⁰⁵. C'est, alors, l'atelier de polypropylène le plus grand du monde. A Gonfreville, fin 1999, la capacité de l'atelier passe de 140.000 à 200.000 t/an. On y fabrique aussi des copolymères bloc éthylène-propylène pour lesquels est appliquée la nouvelle technique de production des copolymères bloc mise au point à Mont par Elf Atochem, dans son centre de recherches¹⁰⁶.

- *Les conséquences de la fusion B.P.- Amoco :*

En 1998-1999, BP et la société pétrolière américaine Amoco décident de fusionner. Amoco possède son propre procédé de polymérisation du propylène (procédé Amoco-Chisso). C'est un procédé en phase gaz, qui permet de produire homopolymère, copolymères et compounds-choc. Le réacteur est du type horizontal avec une agitation mécanique. Ce polypropylène est commercialisé sous le nom de marque **Innovene PP**.

Comme conséquence de cette association la société mixte Appryl actuelle est dissoute:

- Atofina, branche chimie de TotalFinaElf, reprend les actifs et activités polypropylène de Gonfreville, y compris les compounds pour l'industrie automobile. Gonfreville: c'est, à cette époque 135.000 t/an (de copolymères blocs) qui vont passer à 200.000 t/an dans le courant 2000.

- Atofina et BP créent une association pour la production de Lavéra dont l'opérateur est Atofina. Lavera produit alors 270.000 t/an d'homopolymères et de copolymères statistiques.

Le site écossais de Grangemouth appartient en totalité à la nouvelle association BP-Amoco avec une capacité de production de 280.000 t/an d'homopolymère (courant 2000). Atofina, branche chimique de TotalFina Elf, n'est pas en reste, sur son site de Feluy, en Belgique avec une capacité opérationnelle de 430.000 t/an

Toujours comme conséquences de la fusion BP Amoco, deux associations sont créées en 1999:

- l'une concerne la production de polypropylène en Europe et remplace donc l'ancien Appryl dont le nom n'est toutefois pas abandonné contrairement aux intentions initiales.

- l'autre est une alliance, au niveau mondial, de la recherche et la technologie d'Elf Atochem et de BP-Amoco. Elle concerne les unités d'Appryl et celle d'Amoco, de Geel (500.000 t en 2000), en Belgique. BP-Amoco conserve seul l'exploitation de ses unités américaines.

Appryl se place au 3^{ème} rang européen derrière Montell et Targor

A partir du 1^{er} janvier 2001 l'unité de production de polypropylène de la société Appryl de Lavéra est devenue une coopérative de production pour le compte des deux groupes Atofina et BP qui fournissent chacun 50 % des besoins en propylène de l'atelier. Hors de France BP reprend les actifs et activités liés au site de Grangemouth en Ecosse.

¹⁰³ Polypropylènes Jean-Marie Béchet, Génie des Procédés (schéma)

¹⁰⁴ Rappelons que l'ERAP et la SNPA (filiale à 50 % d'ERAP) ont créé l'Union Chimique Elf Aquitaine (20% ERAP, 80% SNPA) et la CFP/CFR une filiale à 100% Total Chimie. Entre l'Union Chimique Elf Aquitaine et Total Chimie est créé un groupement d'intérêt économique dénommé ATO.

¹⁰⁵ Usine Nouvelle 4 avril 1996; total.latochem.com.

¹⁰⁶ Parallèlement Appryl prévoit l'installation d'un atelier de 300.000 t à Grangemouth (Ecosse) pour 1996

En 2001 Atofina vient de prendre le 3ème rang mondial derrière BP après avoir racheté les parts de "BP Résines et Compounds" dans Appryl. En 2001 la capacité de l'atelier de polypropylène de Gonfreville est de 200.000 t.

Après le démarrage d'une nouvelle ligne à Feluy et l'intégration de la part d'Appryl la capacité totale européenne de polypropylène d'Atofina s'élève à 1.100.000 t/an

- La Société Normande de Matières Plastiques (Lillebonne)

La société est fondée en 1962. L'atelier de Lillebonne est alimenté en propylène par la plateforme de Port Jérôme. L'installation initiale a une capacité de production de 5.000 tonnes/an: Cette société est constituée grâce aux apports de Hoechst (50 %), Air Liquide (16,5%), CDF Chimie (16,5%), Ethylène plastique (16,5%). La technologie provient de Hoechst (catalyse Ziegler).

En 1964, la production est de 3.333 t. La capacité passe à 12.000 t/an en 1970. Elle est de 40.000 t/an en 1975 puis 80.000 t/an quelques années plus tard

L'activité est reprise, en 1976, par Hoechst France qui deviendra plus tard la Société Française Hoechst (S.F.H.). Une unité de polypropylène de 120.000 t/an sur catalyseur métallocène démarre en 1990 ; elle sera portée à 150.000 t/an en 1993. L'ancienne unité de 80.000 t/an est fermée la même année

En 1996 Hoechst porte sa capacité à 200.000 t/an et met en place le procédé Spheripol (technologie Himont).

La S.F.H. disparaît en 1997. Le site de Lillebonne est alors occupé par trois sociétés:

- . Celanese (acétaldéhyde), fermé en 2000
- . Clariant (acide glycolique), fermé en 2001,
- . Targor S.A. qui est une association (JV) fondée en 1997 entre BASF et Hoechst AG, . En 2000, Targor deviendra Basell Polyoléfines.
- . Elenac, une JV entre Shell et BASF fondée en mars 1998, qui produit du polyéthylène LLDPE- butène, avec catalyseur métallocène, en phase gaz, (densité 0.915). La capacité est de 175.000 t/an. Par dégoulotage, cette capacité passe à 210.000 t cette même année 1998.¹⁰⁷

En mai 1999, c'est la fusion d'Elenac, des activités polypropylène de Montell (devenu entièrement Shell) et de Targor, futur premier producteur mondial de polypropylène.

- ExxonMobil Chemical (Notre Dame de Gravenchon)

ExxonMobil Chemical Polymers SNC (branche de la Société Française ExxonMobil Chemical¹⁰⁸ SCA) est spécialisée dans le polypropylène La production a débuté en France, sur la plate forme de Port-Jérôme (Lillebonne-Notre-Dame de Gravenchon) en 1991 avec le procédé Sumitomo¹⁰⁹ ¹¹⁰. Elle est de 140.000 t/an en 1996.

En mai 2001, pour respecter les décisions de la Communauté Européenne, ExxonMobil Chemicals et Basell annoncent que les ateliers Basell de polypropylène de Lillebonne (ex Targor) sont cédés à ExxonMobil Chemicals (EMC SAS), soit une capacité en polypropylène homopolymère et polymère choc de 250.000 t/an et une capacité de 130.000 t/an pour un atelier de compounds.¹¹¹

¹⁰⁷ ICB (13-07-98) Elenac a une participation dans l'ancienne jv Shell/Exxon

¹⁰⁸ La Société Française ExxonMobil Chemical SCA regroupe les activités de Noroxo SAS, Socabu SAS, ExxonMobil Chemical SAS, ExxonMobil Chemical France SARL et ExxonMobil Chemical Polymères SNC auquel est rattaché CIPEN GIE

¹⁰⁹ Petrochemical World; document Communauté européenne 394D0322

¹¹⁰ Sumitomo Kagaku 2009 II 1

¹¹¹ http://findarticles.com/p/articles/mi_m0EIN/is

D'après les documents publiés par ExxonMobil, le site produit du polypropylène isotactique et des copolymères propylène/éthylène. La polymérisation a lieu en masse, dans deux réacteurs de 44 m³. Une partie du polymère est formulée sur place en compounds avec les additifs nécessaires: charges, élastomères, anti-oxydants, anti-UV, antistatiques, charges minérales etc., à hauteur de 60.000 t/an¹¹².

- Shell Chimie (Berre)

Shell Chimie annonce, en 1976, le projet de construction d'un atelier de polypropylène¹¹³ de 70.000 tonnes dont le démarrage a lieu fin 1978- début 1979. Vingt ans plus tard, Montell envisage la construction d'un atelier de polypropylène totalement modernisé. En janvier 1999 est démarrée¹¹⁴ par la société Basell (succédant à Montell) une unité de polypropylène de 285.000 t /an à l'usine de l'Aubette, avec le procédé Spheripol. Elle remplace la vieille l'unité passée à 110.000 tonnes qui sera fermée progressivement.

- Solvay (Sarralbe)

Solvay a monté un procédé personnel en suspension dans le n-hexane (slurry) dans son atelier de Sarralbe. La production a démarré vers 1975 avec une unité de 50-60.000 t/an. Entre 1975 et 1996, la capacité passe à 170.000 tonnes, puis ensuite à 250.000 tonnes.

- Polychim-Industrie SAS- (Mardyck -Loon Plage)

Le vapocraqueur de Mardyck (Dunkerque) produisait également du propylène qui n'était pas valorisé.

Une société du Groupe Belge Baulieu (fabrication de fibre BCF, tapis, textiles techniques, tuft, aiguillette, bandelette, canevas de tapis) a été créée pour étendre l'activité industrielle du groupe vers l'amont en s'engageant dans la fabrication du polypropylène, matière première de base pour ses productions textiles et également pour la production de résine destinée à "*l'injection de pièces moulées pour des articles tels que récipients pour produits alimentaires ou cosmétiques, pharmaceutiques ou encore le mobilier de jardin, l'habitacle des voitures etc...*"

La société a déjà élargi son domaine industriel avec l'absorption de la société Pinnacle Polymers aux Etats-Unis, qui produit des résines de polypropylène (homopolymère, copolymères choc) dans une installation Unipol.

Polychim-Industrie SAS, fondée en 1989, est une société sœur de Pinnacle Polymers, avec une installation de production de polypropylène à Loon-Plage. Elle est démarrée en fin 1989, avec une capacité de 120.000t /an, portée par la suite à 220.000 t/an.

Cette société est, selon la notice publiée sur Internet, le premier producteur européen de compounds granulés de polypropylène (650.000 t/an)¹¹⁵.

Retour sur les propriétés du polypropylène et ses procédés de fabrication¹¹⁶

Le polypropylène est fabriqué généralement sur les mêmes sites et par les mêmes compagnies que le polyéthylène.

¹¹² Notice ExxonMobil Chemicals

¹¹³ 1980. Les 2 groupes RP et Elf sont en déroute. Total et Elf sont appelés pour les sauver: création de Chloé Chimie
En 1982. Elf organise la fusion PCUK, ATO, Chloé Chimie

- Lavéra devient le domaine partagé entre BP et le nouveau groupe français

- Berre devient le domaine partagé entre Shell et le nouveau groupe français

¹¹⁴ 8 Mai 1999, Usine Nouvelle

¹¹⁵ www.polychim-industrie.com/entreprise.html

¹¹⁶ Ullmann 2001

- Les propriétés du polypropylène

Le polypropylène est un polymère semi-cristallin dont la cristallinité et les propriétés dépendent de l'arrangement des groupes méthyl, donc du procédé de polymérisation et de la stéréospécificité des catalyseurs utilisés.

On distingue trois types de polymères selon leur microstructure :

Le polypropylène atactique est polymère non cristallin. Les groupes méthyl sont disposés aléatoirement de part et d'autre du plan formé par le zig-zag de la chaîne principale. Le polymère est utilisable comme élastomère.

Le polypropylène syndiotactique est un polymère dans lequel les groupes méthyl sont répartis alternativement de part et d'autre du plan formé par la chaîne principale.

Le polymère isotactique est un polymère dans lequel les groupes méthyl sont disposés du même côté du plan formé par la chaîne principale.

Le polypropylène atactique est un polymère caoutchouteux de faibles propriétés thermomécaniques. Ses usages sont limités (cires et additifs pour d'autres polymères).

Le polypropylène isotactique est le plus intéressant et le plus exploité commercialement. Les produits commerciaux ne sont pas 100% isotactiques; ils ont un taux de cristallinité et un module d'Young intermédiaires entre ceux des PEBD et ceux des PEHD. Le point de fusion est de l'ordre de 160-165°C. Ils présentent une bonne tenue à la fissuration sous tension. Mais la tenue au choc est inférieure à celle des PEHD, particulièrement à basse température: il devient cassant au dessous de 0°C. Pour une bonne tenue à basse température, on utilisera donc des copolymères avec l'éthylène. Un autre défaut est la sensibilité à l'oxydation et aux rayonnements qui nécessite l'utilisation d'additifs (antioxydants notamment) pour la mise en œuvre et la prévention du vieillissement.

Le polypropylène syndiotactique peut être fabriqué avec des catalyseurs métallocènes. Le taux de cristallinité du polymère est typiquement de 30%, avec une densité de 0,89 et un point de fusion de 135°C. Total Petrochemicals propose aujourd'hui ce polymère pour réaliser des films pour emballage alimentaire et films thermoscellables.^{117 118}

D'une façon générale, l'intérêt du polypropylène (vierge ou en mélange avec des charges et certains élastomères) est lié à ses propriétés d'usage: faible coût, usinage facile, ténacité, flexibilité à basse température, absence d'odeur et de toxicité.

- Les procédés de fabrication.

Contrairement à l'éthylène, le propylène ne se polymérise pas par voie radicalaire mais essentiellement par catalyse organométallique. L'importance économique prise par le polypropylène a suscité énormément de recherches dans les domaines scientifiques et technologiques; il en est résulté une multiplication des procédés et de leurs variantes¹¹⁹:

- procédé en phase gazeuse, soit dans un réacteur, soit dans deux réacteurs en cascade
- procédé en suspension épaisse dans un diluant saturé (C8-C12) (Température 60-80°C, pression 2MPa,) et en "masse", sans diluant.
- procédé en phase gazeuse type Unipol (Union Carbide et Shell), Novolene PP BASF, Innoven PP (procédé Amoco) et en lit fluidisé, vertical ou horizontal.

Le catalyseur a été et reste toujours l'objet de recherches. Elles ont permis d'augmenter la productivité dans des proportions considérables mais aussi de s'affranchir du solvant et des problèmes

¹¹⁷ <http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matid=38586>

¹¹⁸ http://www.totalpetrochemicalsusa.com/brochures/br_pp_film.pdf

¹¹⁹ Jean-Marie Béchet, Polypropylène J6545.fm 1995 Techniques de l'ingénieur (Principes des principaux procédés; schémas)

qui lui sont associés et de régler, maîtriser, voire augmenter, la tacticité. Après le premier catalyseur Ziegler-Natta, d'autres générations sont venues qui l'ont amélioré et supplanté comme le catalyseur supporté $\text{TiCl}_4/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{MgCl}_2$ et les métallocènes

Les principaux procédés exploités sont les suivants ¹²⁰ :

. Spheripol (Himont). C'est le procédé de référence mis au point par Himont qui est le aujourd'hui le bailleur de licences le plus important. C'est un procédé en masse. La polymérisation est réalisée en phase liquide dans un réacteur à boucle.

. Spherizone (Basell). La copolymérisation est réalisée en phase gaz. Avec le procédé Spherizone, dans un même réacteur, on peut accéder à des répartitions bimodales variées. La technologie Multizone Spherizone permet de régler en une seule étape tous les paramètres de performance des polyoléfines et d'étendre leurs propriétés.

. Unipol (Union Carbide). Le procédé lit en lit fluide agité a été mis au point pour la polymérisation de l'éthylène et démarré pour la première fois à Seattle, en 1977. L'Union Carbide l'a adapté à la fabrication du polypropylène dont la première production a débuté en 1983. Le procédé Unipol-Shell combine la technologie Unipol et le catalyseur de Shell (1986).

D'autres sociétés ont développé, à l'étranger leur propre technologie de production du polypropylène. Ces procédés apparaissent parfois plus complexes combinant éventuellement plusieurs techniques phase gaz, suspension, milieu liquide monomère et hydrocarbure saturé etc.. On citera:

. Innovene PP ¹²¹, BP, puis BP-Amoco devenu INEOS ;

. Novolene (ABB Novolen Technology GmbH), développé à partir de 1957 par BASF, ICI (Angleterre), Quantum Chemicals (USA). Procédé en lit vertical, agité.

. Horizonne (Japon Polypropylène Corp (JPP)), ex Procédé Chisso Sumitomo: masse et phase gaz.

. Amoco/Chisso (phase gaz), ¹²²

. Mitsui/ Solvay (masse et phase gaz)

.....

Les procédés exploités en France sont les suivants:

. Procédé Dart /El Paso : Appryl (Lavéra, Gonfreville):

. Procédé Sumitomo et Unipol : ExxonMobil (Lillebonne)

. Procédé Hoechst : Société Normande de Matières Plastiques

. Procédé Spheripol (1999): Lyondell Basell (Berre)

. Procédé Solvay (Suspension dans n-hexane) : Solvay (Sarralbe)

. Procédé Unipol : Polychim-Industrie Mardyck

Les capacités de production de polypropylène en 1993, en France, par site société et étaient les suivantes:

. Lavéra (Appryl): 200.000 t/an

. Gonfreville (Appryl) : 150.000 t/an.

. Lillebonne (Hoechst) : 150.000 t/an,

. Sarralbe (Solvay) : 180.000 t/an,

. Berre (Shell) : 140.000t,

. Notre-Dame de Gravenchon (ExxonMobil) : 140.000 t/an,

¹²⁰ PERP Report) Nexant Chem System; J.M. Bechet Polypropylène, Techniques de l'Ingénieur; Sumitomo Kagaku 2009 II 1

¹²¹ Chemical Market Resources, Inc New Génération polyolefins 7(4) février-mars 2002 (Schéma)

¹²² Technologie reprise par l'association BP-Amoco: un seul réacteur à lit horizontal. Cette technologie dérive du procédé Amoco-Chisso (phase gaz). Elle utilise la technologie CD pour le catalyseur. Le même catalyseur est utilisé pour tous les grades: moulage par injection, par soufflage, fibres, films, feuilles. Il convient pour toute la palette des produits: homopolymères dans une large gamme de stéréorégularité, de fluidité et des copolymères, y compris les copolymères choc avec renforçant caoutchouc (17-20% jusqu'à 30%)

. Mardryck (Polychim) : 180.000 t/an.

Documentation sur les procédés

- . Procédé Amoco : Chemical Market Resources, Inc New Génération polyolefins 7(4), février-mars 2002 (Schéma).
- . Innovene PP : Doc. INEOS Technologies Schéma. Il est comparable au procédé Amoco Innovene PP Nexant (Schéma)
- . Ullmann : 2001 (Schémas de principe: réacteur horizontal, réacteur vertical, lit fluidisé)
- . Sumitomo Chemical Co Ltd Hideki Sato, Hiroyuki Ogawa: Review on development Polypropylene Manufacturing Process (Schémas)
- . Polypropylène : www.Societechimiquedefrance.fr/produit-du-jour:polypropylene.html
- . Jean-Marie Béchet, Polypropylène J6545.fm 1995 Techniques de l'ingénieur (Schémas)
- . Füzessery A, 3320 Techniques de l'ingénieur Génie des procédés 1991(Schémas)
- . Polypropylène : www.Lummus.CBI.com
www.icischemicalbusiness.com (producteurs en 2005)