

# Polyéthylènes linéaires $(-\text{CH}_2)_n-$

par **Jean-Pierre QUET**  
Elf Atochem

<b>1. Principe des procédés</b> .....	J 6 540 - 2
1.1 Catalyseurs.....	— 2
1.1.1 Catalyseurs Ziegler-Natta.....	— 2
1.1.2 Catalyseurs au chrome (Phillips).....	— 2
1.2 Matières premières et produits auxiliaires.....	— 2
1.3 Polymérisation .....	— 3
<b>2. Procédés de polymérisation en suspension</b> .....	— 3
<b>3. Procédés en solution</b> .....	— 6
3.1 Procédé en réacteur autoclave agité (Dow Chemical, Du Pont Canada, DSM) .....	— 6
3.2 Procédé dit « haute pression » (Enichem, Atochem).....	— 6
<b>4. Traitements complémentaires</b> .....	— 7
4.1 Traitements de désactivation.....	— 7
4.2 Granulation et traitement des granulés.....	— 7
4.3 Purification du solvant (ou du diluant) .....	— 7
<b>5. Données économiques</b> .....	— 7
5.1 Consommation de matières premières et d'utilités .....	— 7
5.2 Investissement en limites d'unité.....	— 7
5.3 Production mondiale .....	— 7
5.4 Principaux producteurs européens .....	— 7
<b>6. Fiche produit</b> .....	— 8
<b>Références bibliographiques</b> .....	— 8

**L**a découverte des polyéthylènes linéaires est due (de façon quasi simultanée) à Zletz (Standard Oil Company of Indiana - 1950), Hogan et Banks (Phillips Petroleum Company - 1951), Ziegler (Max Planck Institute - 1953).

Ces polyéthylènes linéaires (symbole normalisé : PE-L) sont constitués de chaînes dépourvues de branchements longs et sont obtenus par **polymérisation catalytique** à pression et température modérées, contrairement aux polyéthylènes ramifiés obtenus par polymérisation **radicalaire** sous haute pression et haute température (article **Polyéthylène basse densité** [J 6 539] dans ce traité).

Les premières unités de taille industrielle ont été réalisées par Hoechst (1955, catalyse Ziegler) et Phillips (1956, catalyse au chrome).

De nos jours, on distingue :

— les procédés dits en **solution**, mettant en œuvre une réaction de polymérisation de l'éthylène en solution dans un solvant (le milieu réactionnel est donc **monophasique**) ;

— les procédés dits en **suspension**, mettant en œuvre une réaction de polymérisation de l'éthylène en suspension dans un diluant (le polymère n'est plus soluble dans le milieu réactionnel).

Une variante de ce dernier procédé, mettant en œuvre un **lit fluidisé de grains de polymère** en croissance dans un flux de monomère, fit son apparition en 1970 (pilotes) et trouva un développement industriel au début des années 80. Il s'agit du procédé dit en **phase gaz**.

Jusqu'en 1970, ces procédés furent employés pour la fabrication des polyéthylènes linéaires **haute densité** (PE-HD).

Entre 1970 et 1975, les premiers polyéthylènes linéaires **basse densité** (PE-BD) firent leur apparition. Leur développement commercial s'accompagna d'une nouvelle évolution des procédés qui furent adaptés pour produire non plus des homopolymères modifiés (gamme des polyéthylènes de haute densité) mais de véritables **copolymères** éthylène - oléfine (en C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>, C<sub>8</sub>).

Il en résulta une relance des procédés en solution à basse pression (la présence de comonomère augmente la solubilité du polymère), mais également l'apparition d'un procédé dit **solution-masse** (dérivé du procédé de polymérisation sous haute pression).

## 1. Principe des procédés

L'éthylène est polymérisé à *basse pression* en présence d'un **comonomère** (butène, pentène, hexène, octène). La nature et la concentration du comonomère influent sur la densité et les caractéristiques mécaniques du polymère.

Les procédés et leurs performances dépendent fortement :

- du catalyseur utilisé ;
- des conditions de mise en œuvre de la réaction (suspension dans un hydrocarbure, phase gaz, solution dans un hydrocarbure, solution-masse).

### 1.1 Catalyseurs

Deux familles, décrites ci-après, ont eu un développement industriel.

#### 1.1.1 Catalyseurs Ziegler-Natta

Ils sont le plus souvent constitués d'un composé halogéné d'un **métal de transition** des groupes IV ou V de la classification périodique des éléments (titane, vanadium) et d'un composé alkylé d'un métal des groupes I à III (**alkylaluminium halogéné ou non**) [1].

La combinaison de ces éléments peut conduire :

- à des composés solides (TiCl<sub>3</sub>, VCl<sub>3</sub>, + AlR<sub>3</sub>) ;
- à des composés liquides (TiCl<sub>4</sub>, VCl<sub>4</sub>, + AlR<sub>2</sub>Cl) qui constituent la partie active du catalyseur.

Celle-ci est généralement *supportée*, c'est-à-dire déposée sur des supports solides cristallins (généralement constitués de silice, d'alumine ou de chlorure de magnésium). Ce procédé permet de maîtriser la forme des grains de catalyseur et d'améliorer la productivité rapportée au métal de transition.

D'une manière générale, ces catalyseurs se caractérisent par :

- une grande sensibilité aux impuretés polaires (eau, alcools, composés soufrés ou carbonylés) qui se comportent comme des poisons ;
- une activité généralement très élevée conduisant à des teneurs finales en métal de transition inférieures à 5 ppm (partie par million, soit 10<sup>-6</sup> en masse), soit pour un catalyseur contenant 15 % de métal de transition, une productivité supérieure à 30 kg de polymère par gramme de catalyseur ;
- la faculté d'imposer leur propre morphologie aux particules de polymère qui en dérivent : cette propriété est mise à profit dans les

procédés en suspension (*particule form*) dans lesquels les grains de polymère (dimension caractéristique : 600 à 1 200 μm) résultent d'une croissance homothétique des grains de catalyseur (dimension initiale : 20 à 40 μm) ;

- leur sensibilité à l'**hydrogène**, agent de transfert de chaîne (*télogène*), permettant d'avoir un moyen de contrôle de la masse moléculaire du polymère produit.

#### 1.1.2 Catalyseurs au chrome (Phillips)

Ils sont obtenus par dépôt d'oxyde de chrome sur un support (silice ou alumine-silice) à surface spécifique élevée : 400 à 600 m<sup>2</sup>/g. Ces catalyseurs sont ensuite réduits et activés à très haute température (400 à 800 °C) [2].

Ils se distinguent des catalyseurs Ziegler-Natta par :

- une plus grande sensibilité aux impuretés polaires (eau, alcools, composés soufrés ou carbonylés), exacerbée, dans la pratique, par l'absence d'alkylaluminium ;
- l'influence réduite de la teneur en hydrogène du milieu réactionnel sur la masse moléculaire du polymère produit. En revanche, la température de polymérisation ou la nature du catalyseur (adjonction de titane, modification de la température d'activation) permettent d'agir sur la masse moléculaire.

### 1.2 Matières premières et produits auxiliaires

■ L'**éthylène** et l'**oléfine** (en C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>, C<sub>6</sub> ou C<sub>8</sub>), copolymérisés pour modifier la cristallinité (donc la densité) du polymère produit, doivent être exempts d'impuretés poisons des catalyseurs. Les teneurs maximales requises sont :

- acétylène et alcynes ..... < 2 ppm
- CO + CO<sub>2</sub> + composés carbonylés ..... < 1 ppm
- H<sub>2</sub>O + alcools ..... < 0,5 ppm
- soufre ..... < 1 ppm

Nota : ppm : partie par million, soit 10<sup>-6</sup> en masse.

■ **Les solvants et diluants** (isobutane, pentane, hexane, octane, etc.) et l'**hydrogène** (utilisé pour modifier la longueur des chaînes) devront également présenter des puretés comparables.

Généralement, les procédés seront alimentés avec des matières premières de haute pureté et la purification des alimentations se réduira à un traitement catalytique d'hydrogénation (alcynes et oxygène) ou/et d'oxydation (monoxyde de carbone), suivi d'une absorption sur tamis moléculaires (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, impuretés soufrées).

Tableau 1 – Caractéristiques comparées des différents procédés d'obtention des polyéthylènes linéaires

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

(1) Pour une capacité de production de 100 kt/an.

## 1.3 Polymérisation

Les comonomères, l'hydrogène et le catalyseur sont injectés en continu dans un réacteur.

La réaction est exothermique (3,3 à 3,8 kJ par gramme de polymère produit).

Les conditions opératoires comparées des différents procédés, qui seront décrits dans les paragraphes 2 et 3, sont rassemblées dans le tableau 1.

## 2. Procédés de polymérisation en suspension

La température du milieu réactionnel est maintenue suffisamment basse pour que le polymère ne se dissolve pas dans le diluant.

La réaction peut être réalisée de trois façons.

### ■ En réacteur torique (procédé Phillips) (figure 1)

Dans ce procédé, le réacteur tubulaire (C) permet d'opérer à pression moyenne et en phase liquide en utilisant des diluants légers. La circulation du mélange réactionnel est assurée par une pompe (D) et maintenue à une valeur suffisante pour maîtriser l'encrassement des parois. L'enthalpie de réaction est évacuée par transfert à travers les parois du réacteur (doubles enveloppes avec circulation d'eau).

La suspension est extraite en continu avant d'être réchauffée puis détendue dans un ballon de flash (F) assurant la préséparation gaz - solide. Les gaz (essentiellement des monomères et du diluant) sont comprimés et envoyés vers la section de purification du diluant avant d'être recyclés dans le réacteur. Les solides (poudres) sont ensuite séchés et dégazés dans un silo (G) puis envoyés à l'alimentation de l'extrudeuse de granulation (J) où sont mélangés les additifs.

Les catalyseurs mis en œuvre dans ce type de réacteur sont le plus souvent à l'oxyde de chrome (Phillips).

### ■ En réacteur(s) autoclave(s) (procédés Hoechst, Mitsui et Solvay) (figure 2).

Ce procédé met généralement en œuvre plusieurs réacteurs (le schéma comporte deux étages de réaction). L'enthalpie de réaction est évacuée par transfert thermique à travers la paroi des réacteurs (doubles enveloppes avec circulation d'eau) et par condensation (et reflux) de la vapeur émise par la phase réactionnelle (dispositif non mentionné sur le schéma).

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

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

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

### ■ En phase gaz (procédés Union Carbide, BP Chimie, Atochem) (figure 3).

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

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

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

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

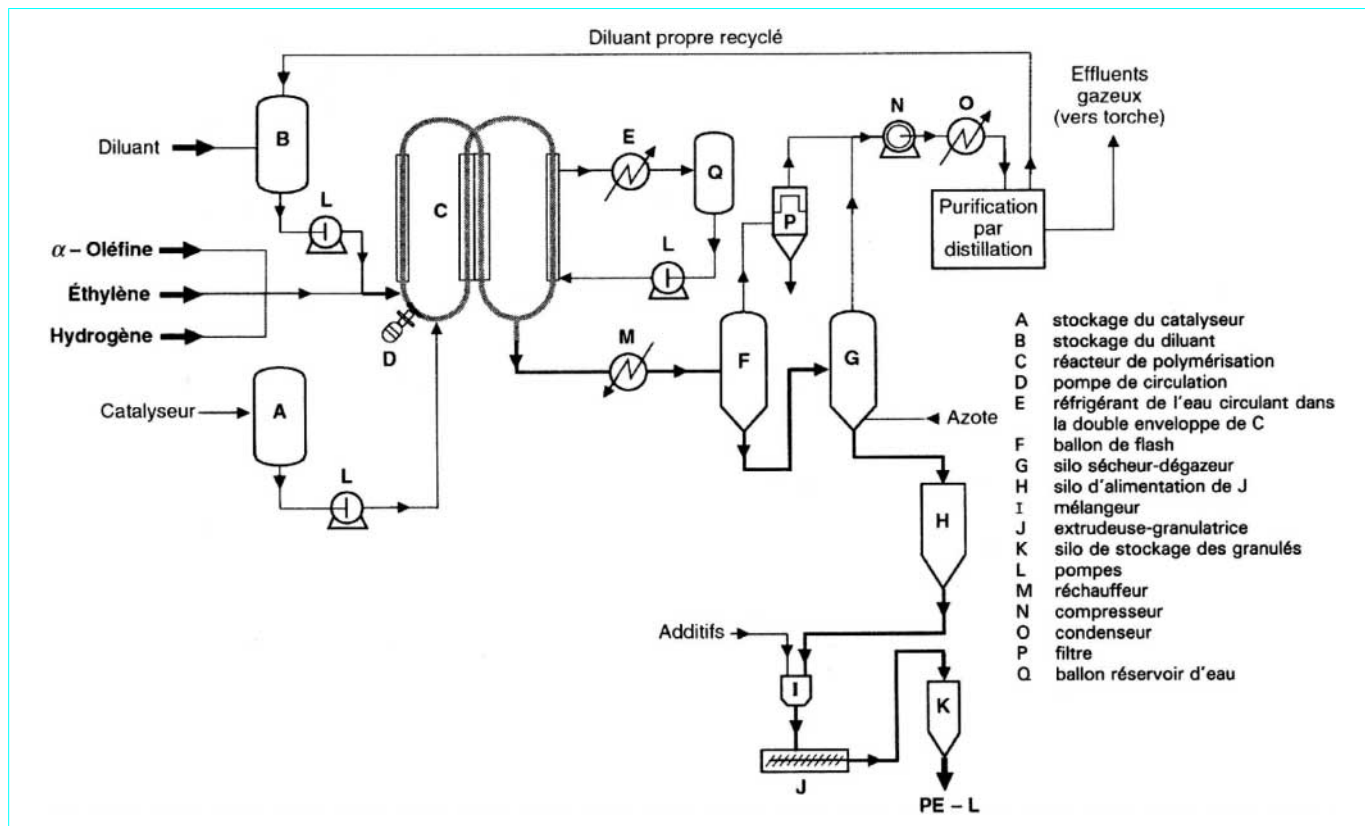


Figure 1 - Procédé de polymérisation en suspension (en réacteur torique)

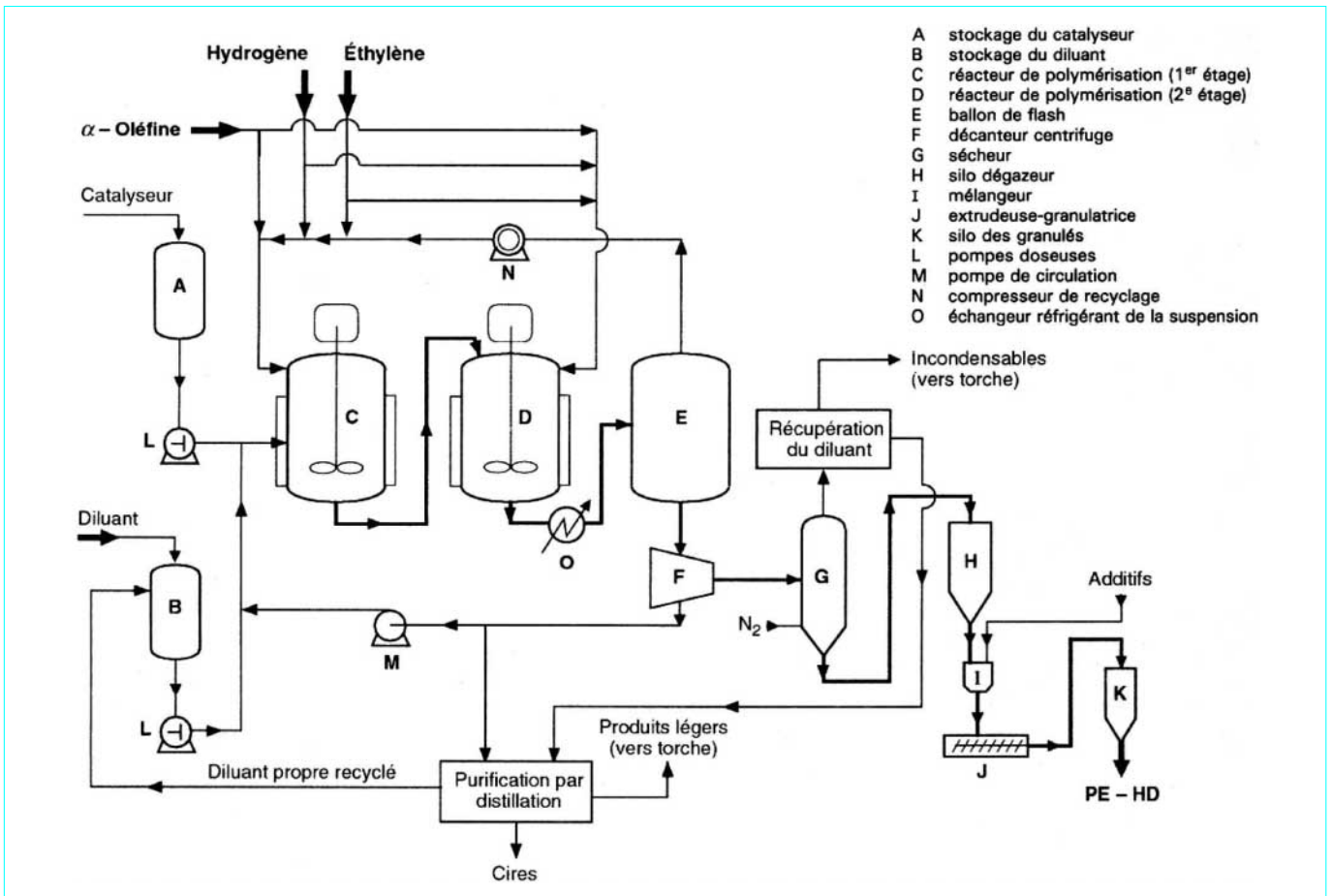


Figure 2 - Procédé de polymérisation dit suspension en réacteur autoclave

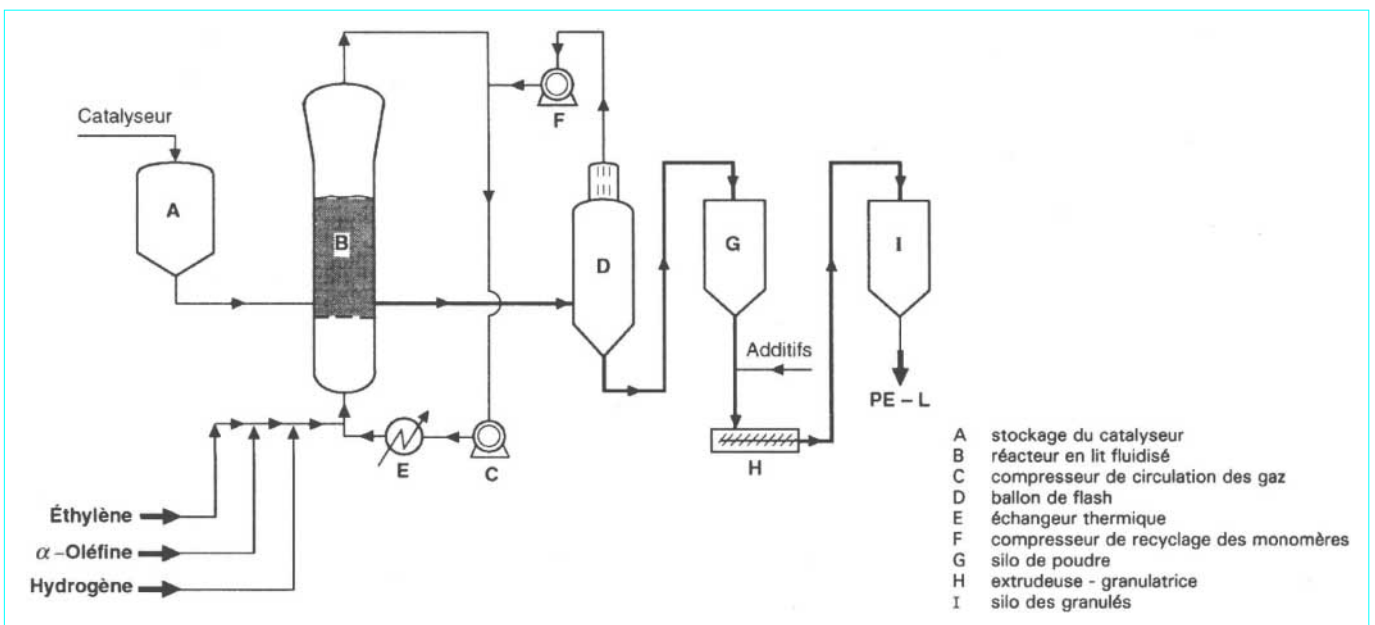


Figure 3 - Procédé de polymérisation en phase gaz (lit fluidisé)

### 3. Procédés en solution

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

#### 3.1 Procédé en réacteur autoclave agité (Dow Chemical, Du Pont Canada, DSM)

Ce procédé se fait à **pression moyenne** et en **présence d'un solvant**.

L'éthylène, le comonomère et le solvant sont injectés après avoir été fortement refroidis (évacuation de l'enthalpie de polymérisation) dans le réacteur adiabatique de polymérisation. La viscosité du mélange réactionnel limite l'avancement de la conversion. Le mélange homogène prélevé en continu dans le fond du réacteur est détendu dans un ballon de flash. Le gaz ainsi séparé (essentiellement composé des monomères) est recyclé (après compression) vers le réacteur. Le flux liquide enrichi en polymère (40 % en masse) est ensuite réchauffé, puis à nouveau détendu dans un second ballon de flash où s'opère la séparation du solvant (qui va être purifié avant renvoi vers le réacteur) et du polymère (fondu mais contenant encore

5 % environ de solvant) qui alimente une extrudeuse dégazeuse chargée de la granulation. Le dégazage du polymère est complété au niveau des silos situés en aval de l'extrudeuse.

#### 3.2 Procédé dit « haute pression » (Enichem, Atochem)

Ce procédé de polymérisation *en masse* (les monomères constituent le solvant) met en œuvre un réacteur autoclave ou un réacteur tubulaire (D) (figure 4), mais fonctionnant à des pressions beaucoup plus élevées que celles des procédés *en solution* classiques.

Du fait des temps de séjour très courts (tableau 1) et de la réactivité élevée des catalyseurs, le système catalytique est désactivé par injection d'un poison (appelé *killer*) en sortie de réacteur.

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

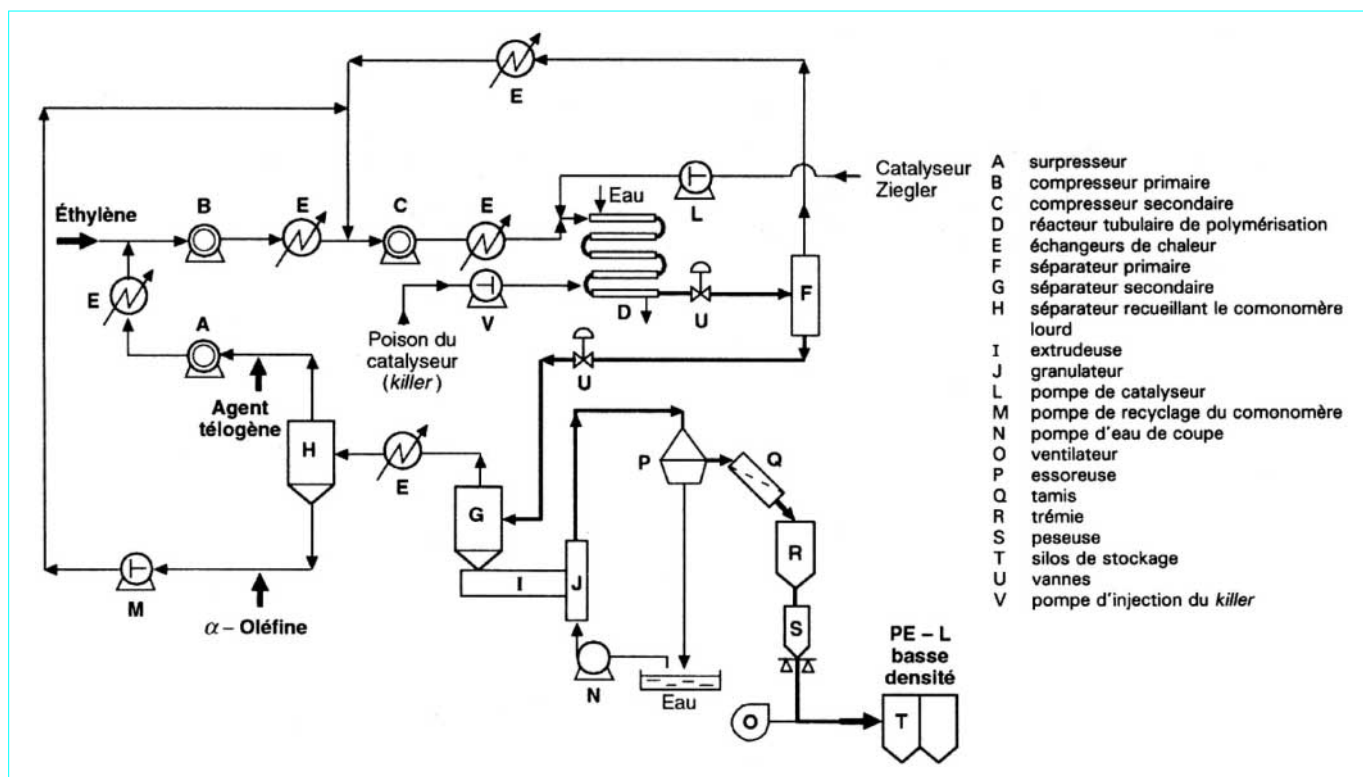


Figure 4 – Procédé de polymérisation en réacteur tubulaire, par catalyse Ziegler à haute pression

## 4. Traitements complémentaires

### 4.1 Traitements de désactivation

Ils sont justifiés quand la productivité des catalyseurs est faible et quand le polymère sortant du réacteur présente un taux de résidus catalytiques trop élevé (par exemple plus de 50 ppm de titane) pouvant être à l'origine d'une dégradation prématurée du polymère.

Ces traitements se font par injection d'un poison du catalyseur (un alcool par exemple). Celui-ci est ensuite partiellement extrait avec le solvant ou le diluant, qui nécessite alors une purification préalable à son recyclage.

Cette étape associée à une installation et à une opération de purification complémentaire disparaît petit à petit au fur et à mesure que des catalyseurs plus performants se développent.

### 4.2 Granulation et traitement des granulés

La granulation est l'étape indispensable de mise en forme du polymère.

Elle est précédée d'un malaxage par extrudeuse et d'une adjonction d'additifs (antioxydants, agents glissants). Elle est généralement réalisée par des couteaux affleurant une filière immergée dans l'eau. Celle-ci assure le refroidissement brutal des granulés et prévient leur collage. La séparation d'avec l'eau se fait par tamisage, puis séchage.

Les granulés sont ensuite stockés dans des silos avant conditionnement final (vrac ou ensachage).

### 4.3 Purification du solvant (ou du diluant)

Le solvant (ou diluant) séparé du polymère peut entraîner avec lui des produits de faible masse moléculaire dissous. Il est purifié par distillation avant recyclage. Les produits de faible masse moléculaire ainsi séparés se présentent sous forme de **cires**.

## 5. Données économiques

### 5.1 Consommation de matières premières et d'utilités

Elle est indiquée dans le tableau 2.

### 5.2 Investissement en limites d'unité

Il peut être estimé en 1991 de 450 à 500 MF, pour une unité de 100 kt/an fonctionnant sur le procédé basse pression.

### 5.3 Production mondiale

Les capacités de production pour le monde et pour l'Europe sont données dans le tableau 3.

Le taux de croissance mondial reste élevé (10 % par an). Cela est dû aux investissements récents réalisés par les pays riches en matières premières, qui deviennent ainsi exportateurs de polymères.

La séparation haute/basse densité est fictive, certains procédés pouvant produire les deux polymères.

### 5.4 Principaux producteurs européens

Atochem, Petrochemie Danubia, Dow Chemical, BP Chimie, Solvay, Hoechst, ROW (Rheinische Olefin Werke), Enichem, DSM, Huels.

Tableau 2 – Consommation de matières premières et d'utilités, par tonne de polymère produite par les différents procédés (en 1992)

	Polymérisation en suspension (réacteur torique ou autoclave)	Polymérisation en phase gaz	Polymérisation en solution	Polymérisation en solution-masse haute pression
Monomères :				
éthylène + comonomère..... (t)	1,020	1,020	1,020	1,020
Solvant ou diluant..... (kg)	30	.....	30	
Électricité..... (kWh)	650 à 700	600 à 800	650 à 700	750 à 900
Vapeur..... (t)	1 à 2	0,1 à 0,3	1 à 2	Petit excédent de vapeur à 4 bar

**Tableau 3 – Capacités de production de polyéthylènes linéaires**

	Capacité mondiale (kt)		Capacité européenne (kt)	
	en 1985	en 1991	en 1985	en 1991
PE-L basse densité ...	4 000	8 000	800	1 500
PE-L haute densité....	9 000	12 000	1 000	3 000
<b>Total .....</b>	<b>13 000</b>	<b>20 000</b>	<b>18 000</b>	<b>4 500</b>

## 6. Fiche produit

### ■ Propriétés physico-chimiques

— **Aspect** : granulés de diamètre moyen : 3 mm, transparents et présentant une très légère odeur de bougie.

— **Température de fusion** selon la densité : 105 à 120 °C.

— **Indice de fluidité à chaud** (NF T 51-016 ou ISO 1133), ou *melt index* (norme ASTM 1238) : masse de polymère s'écoulant d'une filière à 190 °C sous une charge donnée. Il caractérise la masse moléculaire moyenne du polymère.

— **Densité** : elle caractérise le taux de cristallinité du polymère et varie entre 0,915 (basse densité) et 0,960 (haute densité).

— **Masse moléculaire moyenne** en nombre  $\overline{M}_n$  : 15 000 à 30 000.

— **Non-toxicité** (applications pour contact alimentaire).

— **Précautions d'emploi** : mauvaise tenue au feu (fusion et combustion).

### ■ Principales applications

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

Pour plus de détails, le lecteur pourra se reporter aux articles *Polyéthylènes basse densité* [A 3 310] et *Polyéthylènes haute densité PE-HD* [A 3 315] dans le traité Plastiques et Composites.

## Références bibliographiques

- [1] ZIEGLER (K.) et NATTA (G.). – *Catalysts and polymerizations*. John Boor JR Academic Press New York (1979).
- [2] Mc DANIEL (M.P.). – *Advances in catalysis*. Vol. 33, p. 47 à 98, Academic Press (1985).