

Polyéthylène basse densité $(-\text{CH}_2)_n-$

par **Bernard LEVRESSE**

Responsable des procédés haute pression
Enichem Polymères France

Mise à jour du texte de **Pierre GLORIOD** (CdF Chimie) paru en 1985 dans ce traité.

1. Principe des procédés haute pression	J 6 539 - 2
1.1 Généralités.....	— 2
1.2 Matières premières.....	— 2
1.3 Chimie du procédé.....	— 2
2. Mise en œuvre industrielle	— 3
2.1 Procédé en autoclave.....	— 3
2.2 Variante : procédé tubulaire.....	— 3
2.3 Appareillage : matériaux.....	— 3
2.4 Consommation d'utilités.....	— 3
3. Aspects économiques	— 4
3.1 Investissement.....	— 4
3.2 Installations en service.....	— 4
3.3 Principaux producteurs en Europe.....	— 5
3.4 Autres procédés.....	— 5
4. Fiche produit	— 6
Pour en savoir plus	Doc. J 6 539

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

Il était admis avant 1933 que l'éthylène n'était pas polymérisable ; néanmoins les chimistes d'IG Farben avaient pu obtenir des oligomères (huile, cire) et, bien plus tôt, en 1890, Bamberger et Tschirner du polyéthylène linéaire $(-\text{CH}_2)_n-$ à partir du diazométhane dissous dans de l'éther.

L'ensemble des travaux de base se situe dans les années 1932 à 1935 : la société ICI, qui cherchait à faire réagir l'éthylène sur le benzaldéhyde à 170 °C et 1 400 bar, fabrique accidentellement en 1933 puis volontairement en 1935 les premiers grains de polyéthylène.

Ensuite commence la période du développement industriel :

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

— en 1939, ICI met en service une usine de 100 t/an de capacité ;

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

— en 1946, 24 usines fonctionnent déjà aux États-Unis et en Grande-Bretagne ;

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

— en 1964, la première unité industrielle en France est mise en route selon le procédé tubulaire par Aquitaine Organico (actuellement Elf Atochem) ;

De 1970 à 1980, les deux procédés haute pression ont été développés. La capacité mondiale a triplé pour atteindre 15 millions de tonnes en 1980.

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

En 1978, Union Carbide a lancé le polyéthylène linéaire par un procédé **en lit fluidisé**. En quinze ans, la capacité mondiale a atteint 10 millions de tonnes stoppant le développement de nouvelles capacités utilisant le procédé haute pression.

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

1. Principe des procédés haute pression

1.1 Généralités

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

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

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

1.2 Matières premières

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

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

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

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

■ **Amorceurs de polymérisation** :

— peroxydes et peresters organiques, comme le peréthyl-2 hexanoate de *tertiobutyle* et le peroxyde de di(*tertiobutyle*).

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

■ **Solvant des peroxydes** : hydrocarbures saturés, white spirit, etc.

■ **Lubrifiants** spéciaux (cylindres des compresseurs).

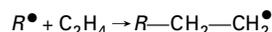
■ **Adjuvants** (antioxydants, agents glissants, etc.).

1.3 Chimie du procédé

La polymérisation *haute pression* de l'éthylène obéit aux lois classiques de la polymérisation radicalaire, mais représente cependant un cas particulier. En effet, les conditions pratiques (pression et température) sont telles que les mesures cinétiques directes sont très délicates. De plus, un réacteur continu de polymérisation n'est jamais parfaitement homogène ; monomère et polymères ne sont pas toujours parfaitement miscibles, d'où des mécanismes différents dans les deux phases.

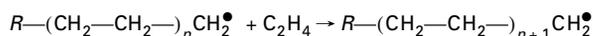
■ Initiation

amorceur $A \rightarrow$ radicaux libres R^\bullet



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

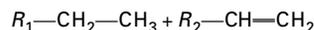
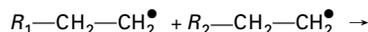
■ Propagation



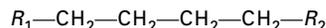
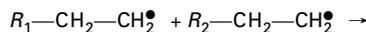
■ Terminaison

Deux mécanismes sont possibles :

— **dismutation** :



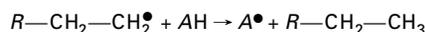
— **recombinaison** :



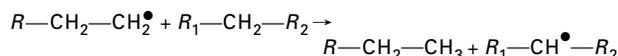
Le processus de terminaison est un processus mineur dont l'effet sur la structure du polymère est pratiquement négligeable. La longueur des chaînes est en effet réglée par les mécanismes de transfert et de dégradation des radicaux, détaillés ci-après.

■ Réactions de transfert

— Sur l'agent de transfert AH :



— Transfert au polymère :



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

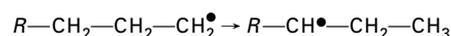
Bien entendu, ce mécanisme est d'autant plus prépondérant que la température et la concentration en polymère (taux de conversion) sont plus élevées.

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

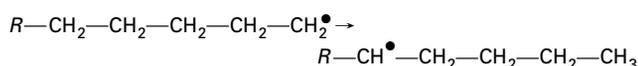
■ Réactions des macroradicaux

— **Transferts internes :**

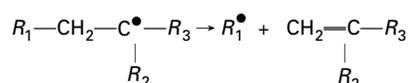
- 1 - 3 : branches courtes en C₂ :



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



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



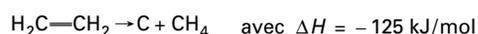
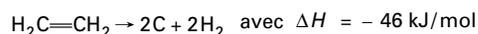
Les radicaux *secondaires*, plus stables, donneront naissance à une insaturation du type *vinyle*.

Les macromolécules de PE-BD (dont la masse moléculaire moyenne va de 10 000 à 30 000) ne sont pas parfaitement linéaires et contiennent des *impuretés de structure* dont on mesure le taux :

- branchements *courts* (surtout en C₄) qui influent sur la cristallinité en perturbant la cristallisation : 10 à 25 CH₃ pour 1 000 CH₂ ;
- branchements *longs* qui affectent les propriétés élastiques à l'état fondu : 1 à 10 CH₃ pour 1 000 CH₂ ;
- *insaturations*, principalement de type vinylidène $\text{>C}=\text{CH}_2$: environ 1 par macromolécule.

■ Décomposition de l'éthylène

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



2. Mise en œuvre industrielle

2.1 Procédé en autoclave (figure 1)

L'éthylène frais, fourni en limite d'unité à une pression de 0,4 à 7 MPa, est successivement comprimé entre 20 et 30 MPa, puis

entre 100 et 250, et introduit en plusieurs points du réacteur autoclave.

Ce réacteur, dont le volume dépasse 1 000 L sur les plus grosses unités, est muni d'un agitateur entraîné par un moteur électrique (en général interne), alimenté par des électrodes étanches. Il est muni des protections adéquates contre les surpressions (disques de rupture).

La température (150 à 300 °C) est contrôlée en divers points du réacteur avec le débit des amorceurs injectés par des pompes volumétriques à haute pression. Le taux de conversion (éthylène polymérisé/éthylène introduit), de l'ordre de 15 à 20 %, est limité par la température maximale de sortie (environ 300 °C). Il faut noter que la réaction exothermique (- 3 370 J/g) est à peu près adiabatique, les échanges de chaleur avec l'extérieur étant très restreints par suite de la conception des appareils.

Une première séparation a lieu à l'étape 20 - 30 MPa ; l'éthylène qui n'a pas réagi est refroidi et recyclé à l'aspiration du compresseur secondaire. Le dégazage final se fait dans la trémie d'extrusion, avec recyclage de l'éthylène résiduel vers le compresseur primaire.

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

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

2.2 Variante : procédé tubulaire

Le réacteur est un tube *haute pression* (diamètre : 30 à 60 mm), dont la longueur peut atteindre 1 500 m, muni d'une double enveloppe où circule de l'eau sous pression qui assure le préchauffage de l'éthylène et l'évacuation d'une partie de la chaleur de réaction.

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

2.3 Appareillage : matériaux

Le procédé de polymérisation sous haute pression de l'éthylène ne pose pas de problème de corrosion interne. Par contre, la corrosion externe dans la double enveloppe, ayant pour origine une qualité d'eau non appropriée, peut être à l'origine de fissures.

Les tubes et capacités haute pression sont construits en aciers forgés à haute résistance mécanique (type 30 NCD 16).

2.4 Consommation d'utilités

Les moyennes, par tonne de PE-BD produit, sont les suivantes :

— électricité.....	0,7 à 1,2 MWh
— vapeur > 2 MPa consommée.....	0,1 à 0,2 t
— vapeur < 1 MPa produite.....	0,5 à 1,0 t
— eau de refroidissement.....	200 à 250 m ³
— azote.....	1 Nm ³

Nota : un *normomètre cube* de gaz (1 Nm³) correspond à un mètre cube de gaz mesuré dans les conditions *normales* de pression (1,013 × 10⁵ Pa) et de température (0 °C).

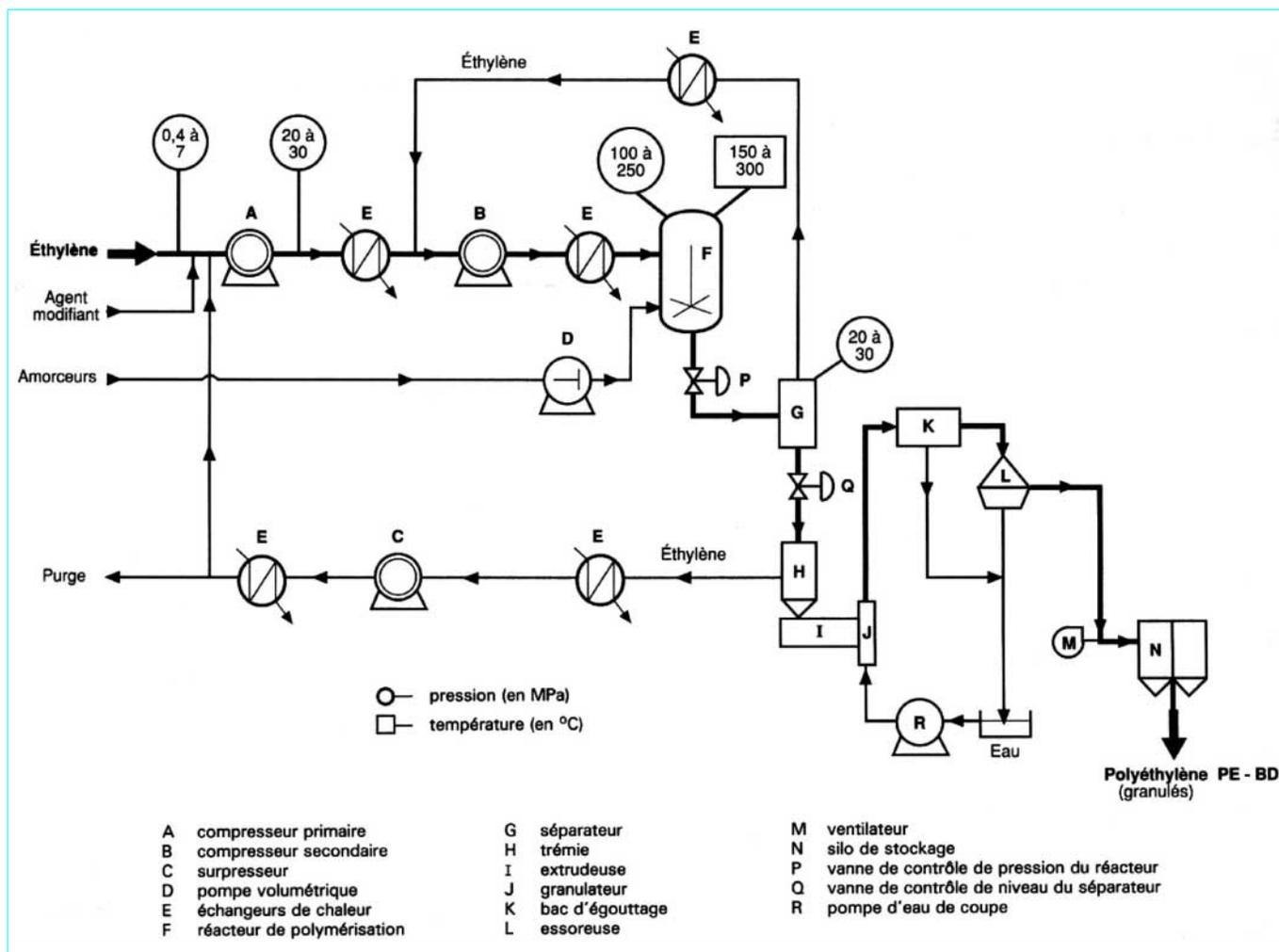


Figure 1 – Procédé de polymérisation en autoclave du PE-BD

3. Aspects économiques

3.1 Investissement

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

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

3.2 Installations en service

Si la capacité des premières installations industrielles était limitée à quelques milliers de tonnes par an, la taille des unités a rapidement augmenté à 100 000 puis 180 000 t/an au cours des années soixante-dix à quatre-vingt-dix, comme l'indique le tableau 1.

Tableau 1 – Évolution de la capacité (en kt/an) des unités de production de PE-BD

Années	Procédé en autoclave	Procédé tubulaire
1950-60	5	5
1960-70	20 à 30	20 à 30
1970-80	100 à 180	80 à 100
1980-90	100 à 180	100 à 140
1990	100 à 180	180

Les crises pétrolières et l'apparition du PE-BDL (article *Polyéthylènes linéaires* [J 6 540]) sont venues contrarier une évolution ultérieure vers des unités de PE-BD plus importantes. Pour la même raison, peu d'unités nouvelles ont été construites. Il en résulte qu'actuellement plus de 50 % des réacteurs en service ont entre 15 et 25 ans.

Les tableaux 2 et 3 présentent les capacités mondiales de production des procédés haute pression et leur répartition géographique.

Tableau 2 – Capacités de production (en kt/an) des unités « TUBULAIRE »

	1985	1990	1991	1992 (estimations)	1995
Afrique.....	48	65	65	65	65
Amérique du Nord ..	1 530	1 890	1 905	1 840	1 840
Amérique du Sud	505	535	555	555	555
Asie de l'Est	825	1 050	1 130	1 130	1 310
Asie de l'Ouest.....	(1)	(1)	(1)	(1)	180
Europe de l'Ouest....	3 158	3 273	3 388	3 368	3 368
Europe de l'Est.....	1 026	1 026	1 086	1 086	1 086
Total	7 092	7 839	8 129	8 044	8 404

(1) Quantités très faibles mal connues.

Tableau 3 – Capacités de production (en kt/an) des unités « AUTOCLAVE »

	1985	1990	1991	1992 (estimations)	1995
Afrique.....	75	75	75	75	75
Amérique du Nord	2 615	2 902	2 907	2 912	2 912
Amérique du Sud	447	452	452	512	512
Asie de l'Est	822	1 157	1 254	1 254	1 404
Asie de l'Ouest.....	442	472	592	592	742
Europe de l'Ouest.....	2 040	2 130	2 315	2 315	2 355
Europe de l'Est.....	743	743	629	629	629
Total	7 184	7 931	8 224	8 289	8 629

3.3 Principaux producteurs en Europe

Ils sont donnés dans les tableaux 4 et 5 avec leurs capacités de production.

3.4 Autres procédés

La croissance de la production de polyéthylène basse densité a été fortement affectée dans la décennie 80-90 par l'apparition et le développement du polyéthylène de basse densité *linéaire*. Ce copolymère d'éthylène et d' α -oléfine (butène, hexène, méthyl-4-pentène, octène) est obtenu selon des techniques de polymérisation **sous basse pression** mettant en œuvre des **catalyseurs** à base d'oxyde de chrome (Phillips) ou des catalyseurs organométalliques (Ziegler), qui sont décrites dans l'article *Polyéthylènes linéaires* [J 6 540] de ce traité.

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

Les tableaux 6 et 7 présentent, à titre de comparaison, les capacités mondiales de polyéthylène **par procédé** et **par type de polyéthylène**.

Tableau 4 – Production de PE-BD en Europe

	Pays	Société	Capacité en 1992 (kt/an)
Communauté européenne	Allemagne	BASF	900
		Enichem	
		Erdoelchemie	
		Leuna	
		Shell	
	Belgique	BP Exxon	740
	Espagne	Repsol	515
		Dow Iberica	
	Tdesa		
	France	tableau 5	1 100
Grande-Bretagne	BP	205	
	Shell		
Italie	Enichem Polimeri	580	
Pays-Bas	Dow Chemical	590	
	DSM		
Portugal	Neste	120	
Pays hors CE	Autriche	PCD Polymer	240
	Bulgarie	Nephta Chem.	80
	Croatie	Dina	275
	Finlande	Neste	210
	Hongrie	Tiszai Kombinat	60
	Norvège	Statoil	140
	Pologne	Petrochemia	150
	Roumanie	Arpechem	210
	Suède	Neste	140
	Slovaquie	Slovnaft	160

Tableau 5 – Production française de PE-BD

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

Tableau 6 – Capacité mondiale (en kt/an) par procédé

Produit	Procédé	1985	1990	1991	1992	1995
					(estimations)	
PE-BD (§ 3)	autoclave	7 180	7 930	8 220	8 290	8 630
	tubulaire.....	7 090	7 840	8 130	8 040	8 400
PE-L [J 6 540]	suspension ..	8 810	10 870	12 460	13 120	14 120
	solution.....	1 190	1 780	2 020	2 560	3 340
	phase gaz.....	3 940	6 430	7 740	9 120	10 210
Total PE	28 210	34 850	38 570	41 130	44 700

Tableau 7 – Capacité mondiale (en kt/an) par type de polyéthylène

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

4. Fiche produit

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

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

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

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

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

Pour une description détaillée des propriétés et des applications du PE-BD, se reporter à l'article *Polyéthylènes basse densité* [A 3 310] du traité Plastiques et Composites.

Polyéthylène basse densité ($(-\text{CH}_2)_n-$)

par **Bernard LEVRESSE**

*Responsable des procédés haute pression
Enichem Polymères France*

Bibliographie

EHRlich (P.) et MORTIMER (G.). – *Fundamentals of the free radical polymerization of ethylene*. Adv. Polym. Sci. (USA), vol. 7, p. 336-448 (1970).

RENFREW (A.) et MORGAN (P.). – *Polythene. The technology and uses of ethylene polymers*. Illife and Sons Ltd (1960).

Polyéthylènes. Informations Chimie (F), n° 326, mars 1991.

Polyethylenes 1933-83. Golden Jubilee Conference Preprints, The Plastics and Rubber Institute.

Polyethylene 1992. Plastic and Rubber Institute Londres, 19-20 mai 1992.