

## POLYCHLORURE DE VINYLE 2013

Le polychlorure de vinyle est souvent dénommé PVC (Poly Vinyl Chloride).

### Historique :

La polymérisation du chlorure de vinyle, sous l'action du rayonnement solaire, a été découverte accidentellement, en 1835, par Henri Victor Regnault lors de son séjour, à l'Université de Giessen, en Allemagne, dans le laboratoire de Justus von Liebig qui venait de préparer le chlorure de vinyle. Le matériau obtenu n'a pas été exploité et le résultat n'a été publié que dans les années 1870. Il en a été de même, en 1872, en Allemagne, avec Eugen Baumann. Il faut attendre 1913, pour que le procédé soit breveté, en Allemagne, par Friedrich Heinrich Klatte. Le matériau obtenu reste difficilement utilisable. Un pas important a été franchi, au cours des années 1920-30, avec les travaux de Waldo Semon au sein de la société BFGoodrich, qui a introduit des plastifiants permettant l'obtention d'un produit synthétique exploitable destiné à remplacer le caoutchouc naturel. L'industrialisation a débuté, en 1933, aux Etats-Unis avec Union Carbide et en 1935, en Europe, chez BASF.

**Matières premières :** l'éthylène ou l'acétylène et le dichlore ou le chlorure d'hydrogène.

L'éthylène est généralement utilisé, sauf en Chine, qui emploie plutôt l'acétylène car celui-ci est préparé à partir de charbon, dont ce pays dispose d'importantes réserves, alors que l'éthylène est produit à partir d'hydrocarbures qui doivent être en partie importés.

En 2011, en Europe, l'éthylène est utilisé dans 98 % des capacités de production de PVC, l'acétylène dans 2 % des cas. En Chine, la part de l'éthylène est de 15 %, celle de l'acétylène de 81 %, 4 % des capacités de production utilisant un procédé mixte, éthylène-acétylène.

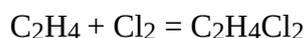
**FABRICATION INDUSTRIELLE :** par polymérisation du chlorure de vinyle monomère.

**Fabrication du chlorure de vinyle monomère (CVM) :**  $C_2H_3Cl$

### A partir d'éthylène :

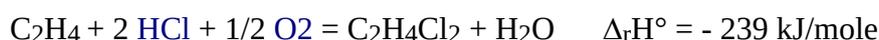
Par chloration ou oxychloration de l'éthylène (selon la réaction de Deacon), à l'aide de HCl provenant de la pyrolyse du 1,2-dichloroéthane. Souvent les deux modes d'obtention sont associés dans la même usine.

Chloration de l'éthylène, en présence, comme catalyseur, de chlorure ferreux :



- La réaction a lieu dans le dichloroéthane à l'ébullition.

### Oxychloration de l'éthylène :



- L'oxychloration est réalisée sur un lit fluidisé de catalyseur  $CuCl/CuCl_2$  sur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sous 0,5 MPa, vers 250°C. La réaction est pratiquement totale. La capacité des unités de production est de 250 à 300 000 t et peut atteindre 500 000 t/an.

- La consommation pour 1 t de CVM est de 0,46 t d'éthylène et 0,58 t de dichlore.

- Le chlorure d'hydrogène produit par la pyrolyse du 1,2-dichloroéthane est ainsi entièrement

recyclé, l'oxygène pur remplace de plus en plus l'air.

- Ces réactions donnent du 1,2-dichloroéthane qui est condensé, lavé, séché, purifié et ensuite décomposé en chlorure de vinyle monomère.

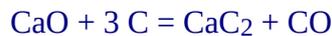
Pyrolyse du 1,2-dichloroéthane, effectuée à 500°C, sous 15 à 30 atmosphères :



**A partir d'acétylène** : la réaction est catalysée par du chlorure de mercure sur charbon actif.



Ce procédé a été utilisé aux Etats-Unis et en Europe occidentale jusque dans les années 1960 où il a été supplanté depuis par le procédé utilisant l'éthylène. Par contre, en Chine, riche en ressources de charbon, le développement de la production s'est effectué principalement avec le procédé à l'acétylène, l'acétylène étant produite, dans ce pays, à partir de carbure de calcium, lui-même préparé à partir de coke et de calcaire, selon les réactions :



La réaction de formation du carbure de calcium est réalisée, dans un four électrique, à une température d'environ 2000°C.

Aux Etats-Unis et en Europe occidentale, l'acétylène est plutôt préparé par combustion incomplète du méthane ou récupéré comme co-produit de la fabrication de l'éthylène dans les vapocraqueurs.

Un procédé mixte associe une production à partir d'éthylène donnant une sous-production de chlorure d'hydrogène utilisé dans le procédé à l'acétylène.

### **Fabrication du polychlorure de vinyle :**

La polymérisation du CVM peut être réalisée selon trois procédés, ( ) en % de la production européenne :

- En suspension dans l'eau (80 %) : donne des produits transparents avec une faible absorption d'eau. La température de réaction est de 40 à 60°C, le volume des autoclaves de 80 à 150 m<sup>3</sup>, la durée d'un cycle de l'ordre de 8 heures. Les particules de PVC ont un diamètre de 50 à 200 µm. La polymérisation est initiée par exemple par du peroxyde de dioctanoyl (C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>4</sub>) et du dicetyl peroxydicarbonate (C<sub>34</sub>H<sub>66</sub>O<sub>6</sub>). Après dégazage, pour éliminer le CVM qui est recyclé, centrifugation pour extraire l'eau, séchage dans l'air chaud, tamisage, les particules de PVC ont un diamètre compris entre 120 et 150 µm.

- En émulsion dans l'eau (10 %) : donne des produits non transparents, faciles à mettre en œuvre et ayant tendance à absorber l'eau. Les particules de PVC, lors de leur formation ont des diamètres de 0,2 µm et après séchage, atteignent 10 µm.

- En masse (10 %) : le PVC est alors exempt d'adjuvant ce qui permet d'obtenir de produits encore plus transparents et brillants.

- Consommations pour 1 t de PVC produit à partir d'éthylène :

Ethylène	460 kg	Vapeur	925 kg
Dichlore	585 kg	Energie	290 kWh
Dioxygène	139 kg	eau de refroidissement	152 m <sup>3</sup>

Sources : Deloitte

Le PVC est livré sous forme d'une poudre blanche. C'est un thermoplastique qui pour être utilisé et mis en forme, nécessite l'ajout de divers adjuvants ce qui donne des "compounds" de PVC. En fonction des formulations, il pourra être rigide ou souple, opaque ou transparent, isolant ou conducteur... Ces ajouts sont : des plastifiants, des stabilisants, des pigments, des lubrifiants, des charges... (voir également le chapitre sur les [matières plastiques](#)).

### Les plastifiants du PVC :

Les plastifiants sont destinés à produire du PVC souple qui représente, en Europe, environ 30 % de la production de PVC. Ils peuvent atteindre jusqu'à 60 % en poids de l'objet fini. Les principaux plastifiants utilisés sont des phtalates et des adipates. Dans le monde, pour une consommation de 6 millions de t de plastifiants, 80 % sont des phtalates. En Europe, sur une consommation de 1 million de t de phtalates, 900 000 t sont destinées à la fabrication du PVC. Les phtalates sont des esters préparés par réaction entre l'acide phtalique (C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub>) et un alcool.

Parmi les phtalates utilisés dans le PVC, on distingue les phtalates à faible poids moléculaire ou chaîne moléculaire courte, avec de 3 à 6 atomes de carbone, le principal étant le di-2-éthylhexyl phtalate (DEHP), des phtalates à poids moléculaire élevé ou chaîne moléculaire longue, avec de 7 à 13 atomes de carbone, les principaux étant le diisononyl phtalate (DINP) et le diisodecyl phtalate (DIDP). Ces 3 phtalates représentent 75 % de l'ensemble des plastifiants utilisés.

Les phtalates à faible poids moléculaire sont classés toxiques pour la reproduction car considérés comme perturbateurs endocriniens. Ils sont interdits dans les jouets, articles de puériculture et cosmétiques et leur utilisation est réglementée dans les emballages. Par contre, leur utilisation est autorisée comme matériau des poches de sang et les tubulures car le DEHP stabilise le sang.

Les phtalates à poids moléculaire élevé ne sont pas classés toxiques mais, par principe de précaution, l'Agence Européenne des Produits Chimiques propose de restreindre leur utilisation dans les jouets susceptibles d'être portés à la bouche par des enfants de moins de 3 ans.

En Europe, depuis les années 80 on assiste à une diminution constante de l'emploi des phtalates à faible poids moléculaire. Ils représentaient 70 % des utilisations, ils n'en représentent plus que 11 %, en 2011, dont 10 % pour le DEHP. Les phtalates à poids moléculaire élevé représentent, en 2011, 85 % des emplois dans le PVC.

### Les stabilisants du PVC :

Le PVC se décompose à 170-180°C en libérant du [chlorure d'hydrogène](#). Mais avant cette décomposition, dès 70°C, du chlorure d'hydrogène peut être libéré et de plus cette réaction est autocatalytique. Le rôle des stabilisants est de prévenir cette libération.

- Les stéarates et laurates de [cadmium](#) ne sont plus utilisés, dans l'Union européenne à 15, depuis 2001 (2007 pour l'UE à 27). La teneur en cadmium dans le PVC destiné à la construction doit être inférieure à 0,1 %, sa présence étant due à l'emploi de PVC recyclé.

- Les sulfates, stéarates, phtalates de [plomb](#), non utilisés dans les emballages, ont vu leur utilisation dans les autres applications, diminuer, dans l'Union européenne, de 76 % entre 2007 et 2012, leur emploi devant se terminer, en 2015.

- Les carboxylates de calcium et de [zinc](#) remplacent progressivement les stabilisants au plomb. Leur

teneur est inférieure à 0,2 % dans les emballages et 0,5 % dans les autres applications. Leur utilisation en Europe de l'Ouest y compris la Turquie est passée de 18 000 t en 2000 à 80 000 t en 2011.

- Les carboxylates de baryum et de zinc destinés à la fabrication de PVC souple ne sont pas utilisés dans les emballages alimentaires. Leurs teneurs est d'environ 0,1 %.

- Les organoétains, mono et dibutylétain, octylétain, dialkylétain diisooctylthioglycolates sont utilisés à des teneurs de 0,1 à 0,2 % dans les emballages et de 0,3 à 1,0 % dans les autres applications.

## **PRODUCTIONS :**

**Capacités de production**, en 2009, en milliers de t. Monde (2012) : 54 000, Union européenne : 9 150.

Chine (2012)	23 000	Proche Orient	1 393
Reste de l'Asie	9 367	Afrique	650
Europe	8 551	Russie	627
États-Unis, Canada	8 013	Océanie	130
Amérique latine	1 541		

Sources : Deloitte

En 2009, les capacités de production du Japon sont de 2,393 millions de t, celles de Taiwan, de 1,754 million de t, celles de Corée du Sud, de 1,498 million de t.

**Productions**, en 2012, en milliers de t. Monde : 35 000, Union européenne : 8 000.

Chine	13 180	Taiwan (2009)	1 470
États-Unis, Canada	6 950	Corée du Sud (2009)	1 295
Japon (2010)	1 750	France	861
Allemagne	1 680	Royaume Uni	405

Sources : Eurostat, American Chemistry Council, Deloitte

En 2012, les importations chinoises ont porté sur 1,21 millions de t.

**Producteurs principaux** : dans le monde, en 2013, en milliers de t de capacités annuelles.

<u>Shin Etsu</u>	3 700	<u>Tianjin Bohai</u>	1 300
<u>Formosa Plastics</u>	3 300	<u>CNSG (Chine)</u>	1 250
<u>Solvay</u>	2 450	<u>Axiall</u>	1 100
<u>LG Chem</u>	2 300	<u>SCAC (Chine)</u>	1 050
<u>Chem China</u>	2 000	<u>Kem One</u>	900
<u>Ineos</u>	1 850	<u>Vinnolit</u>	780
<u>Oxyvinyls</u>	1 650	<u>Westlake</u>	770

Sources : Vinnolit

Solvay et Ineos sont en cours de constitution d'une joint venture 50/50 regroupant leurs activités dans le PVC et la chlorochimie associée.

[Shin Etsu](#) produit aux Pays Bas, du CVM à Botlek et du PVC à Pernis, du CVM et du PVC au Portugal, à Estarreja, aux Etats-Unis à Freeport (Texas) et Addis (Louisiane), au Japon, à Kashima, en China, à Suzhou...

[Formosa Plastics](#) produit au Etats-Unis, du PVC, à Delaware City (Delaware), du CVM et du PVC à Baton Rouge (Louisiane) et à Point Confort (Texas) ainsi qu'à Taiwan.

[Solvay](#), via [Solvin](#) (75 % Solvay, 25 % [BASF](#)), produit du CVM et du PVC à Jemeppe (Belgique), avec 450 000 t/an de PVC, à Tavaux (France), avec 275 000 t/an, Rheinberg (Allemagne), avec 244 000 t/an, à Martorell (Espagne). Une usine de 300 000 t de PVC-suspension et 30 000 t de PVC-émulsion est en construction, en joint-venture avec [Sibur](#), en Russie, à Kstovo, dans la région de Nizhniy Novgorod.

[Ineos](#) produit du CVM à Tessenderlo (Belgique), Wilhelmshaven (Allemagne), Rafnes (Norvège), Stengunsund (Suède), Runcorn (Royaume Uni) et du PVC à Wilhelmshaven (Allemagne), avec 320 000 t/an, Stengunsund (Suède), avec 150 000 t/an, Porsgrunn (Norvège), avec 145 000 t/an, Aycliffe (Royaume Uni), Mazingarbe (France), Schkopau (Allemagne), Geleen (Pays Bas).

## **RECYCLAGE :**

En 2012, dans l'Union européenne, le recyclage a porté sur 362 076 t. Origine du PVC recyclé :

Profilés de fenêtres et apparentés	198 085 t	Tissus enduits	6 364 t
Câbles	88 477 t	Films rigides	5 620 t
Tuyaux et raccords	38 692 t	Revêtements de sols	3 420 t
PVC souple	21 418 t		

Sources : VinylPlus

En France, en 2012, le recyclage a porté sur 26 000 t.

En France, le recyclage des bouteilles en PVC est effectué principalement par la société Recy-PVC (filiale de [Valorplast](#) dans le traitement du PVC). Ce PVC recyclé, qui coûte 30 % moins cher que le vierge, est principalement utilisé dans la partie centrale de tubes coextrudés qui contiennent de 10 à 40 % de PVC recyclé ; il est aussi utilisé en inserts de contreforts de chaussures, en sous-couches de dalles de sol, en articles thermoformés, en fibres textiles...

L'association [Autovinyle](#) a pour vocation de recycler les pièces en PVC des véhicules automobiles usagés (planches de bord, habillages intérieurs).

L'entreprise Solvay a développé un procédé innovant de recyclage du PVC par dissolution sélective.

Une part importante du [HCl](#) (de l'ordre de 50 %) présent dans les gaz de combustion des incinérateurs d'ordures ménagères provient du PVC. En général, le chlorure d'hydrogène, en solution, est neutralisé par une base. Les sels de neutralisation peuvent eux-mêmes être électrolysés pour redonner du [dichlore](#). Le chlorure d'hydrogène peut être aussi récupéré et condensé pour alimenter une unité d'oxychloration destinée à la synthèse du CVM. Le PVC contribue à la [valorisation thermique des déchets](#) par son pouvoir calorifique (20 kJ/kg) équivalent à celui du bois ou du [charbon](#). La libération de dioxine lors de la combustion du PVC (6 ng/kg) semble inférieure à

celle produite par d'autres matériaux (bois 2 à 20 ng/kg) et son contrôle devrait être garanti par les conditions d'incinérations.

**SITUATION FRANÇAISE** : en 2012.

- Production : 861 000 t.
- Exportations : 749 838 t, vers l'Italie à 27 %, l'Allemagne à 27 %, la Belgique à 18 %, la Turquie à 13 %.
- Importations : 203 348 t, d'Allemagne à 30 %, des Pays Bas à 20 %, de Belgique à 16 %, d'Espagne à 15 %.
- Usines de PVC : en milliers de t de capacités annuelles de productions.

Solvay, à Tavaux (39) produit du VMC et du PVC suspension et émulsion, avec 275 000 t/an,

Ineos, à Mazingarbe (62) produit du PVC,

Kem One (groupe Klesch), issu mi-2012, du pôle vinylique d'Arkema, produit du CVM à Fos-sur-Mer (13), avec 430 000 t/an et Lavéra (13), avec 525 000 t/an, du PVC-suspension à Balan (01), avec 300 000 t/an et Berre (13), avec 290 000 t/an et du PVC-émulsion, à Saint-Auban (04), avec 70 000 t/an et en Espagne, à Hernani, province de Guipúzcoa, avec 42 000 t/an.

**UTILISATIONS** :

C'est la 3<sup>ème</sup> matière plastique la plus utilisée dans le monde après les polyéthylènes et le polypropylène. Le PVC représente, en 2011, 10,7 % de la consommation de matières plastiques dans l'Union européenne plus la Norvège et la Suisse.

**Consommations** : en 2012, en milliers de t. Monde : 35 000, Chine : 13 930, Union européenne + Norvège et Suisse : 4 900, Amérique du Nord : 4 500.

**Secteurs d'utilisation**, en 2011, en Europe :

Construction	55 %	Applications électriques	8 %
Emballages	11 %		

Sources : PCVEurope

Le PVC est un matériau largement utilisé dans des applications à longue durée de vie telles que le bâtiment où les tubes et canalisations ont une durée de vie de près de 100 ans, les profilés de fenêtres d'environ 40 ans.

**Formes d'utilisation** du PVC, en 2012.

	Monde	Europe		Monde	Europe
Profilés rigides	18 %	27 %	Câbles	8 %	7 %
Tuyaux et raccords	42 %	21 %	Tubes souples		5 %
Films rigides et feuilles	17 %	10 %	Tissus enduits		4 %
Revêtements de sols		8 %	Bouteilles	2 %	

Sources : Vinnolit

## **Utilisations françaises**

### Bâtiment et travaux publics :

La consommation de profilés est de 180 000 t/an dont 155 000 t/an destinées à la fabrication de fenêtres. Les fenêtres en PVC représentent 63 % des fenêtres posées chaque année.

50 millions de m<sup>2</sup>/an de revêtements de sols intérieurs sont en PVC, ainsi que 10 millions de m<sup>2</sup>/an de revêtements de murs et 12 millions de m<sup>2</sup>/an de membranes d'étanchéité.

90 % des canalisations d'évacuation des eaux usées sont en PVC, ainsi que 75 % des conduits d'assainissement, 50 % des adductions d'eau, avec une consommation de 250 000 t/an de tubes et raccords.

### Emballages :

Dans l'embouteillage de l'eau, le PVC est remplacé par le PET matériau plus résistant et moins polluant. Voir le chapitre [fer-blanc, emballages](#). Le PVC est utilisé dans les blisters, les rubans adhésifs, films alimentaires...

La concentration en CVM contenu dans les emballages doit être inférieure à 1 ppm et la migration du CVM dans les produits contenus doit être non dosable par une méthode sensible à 0,01 ppm.

### Automobile :

Un véhicule construit en 2010, contient 150 kg de matières plastiques dont 3 à 5 % de PVC. Il est présent comme revêtement de la carrosserie, dans le tableau de bord, les sièges, les câbles...

## **TOXICITE ET PRECAUTIONS :**

Le chlorure de vinyle monomère est gazeux dans les conditions normales ; il est extrêmement inflammable et donne avec l'air, lorsque sa teneur est supérieure à 4 000 ppm, des mélanges pouvant exploser à la moindre étincelle. Il est transporté et utilisé à l'état liquide sous pression. Le gaz est incolore et est perceptible (odeur douce et agréable) à des concentrations de l'ordre de 260 ppm. Il a un effet narcotique et a été utilisé comme anesthésiant. C'est un produit toxique à long terme à l'état non polymérisé. Cancérigène, son utilisation est strictement surveillée, de même que ses concentrations résiduelles dans le PVC. Ainsi, la concentration résiduelle du CVM dans le PVC est inférieure à 5 ppm pour les applications générales et inférieure à 1 ppm pour les applications alimentaires et médicales.