

## POLYETHYLENE 2012

**Matière première :** [l'éthylène](#).

Polyéthylène est un nom générique employé pour décrire les polyoléfines issues de la polymérisation de [l'éthylène](#) (voir ce chapitre). Il existe de nombreux types de polyéthylènes et principalement trois grandes familles qui se définissent en fonction de leur masse volumique :

- polyéthylène Basse Densité ou PE-BD (en anglais LDPE) :  $0,92 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$ .
- polyéthylène Haute Densité ou PE-HD (en anglais HDPE) :  $0,95 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,97 \text{ g/cm}^3$ .
- polyéthylène Linéaire à Basse Densité ou PE-BDL (en anglais LLDPE) : découvert au début des années 70, le PE-BDL est un copolymère éthylène/but-1-ène de faible masse volumique qui présente une très bonne résistance aux impacts :  $0,93 \text{ g/cm}^3 < \rho < 0,94 \text{ g/cm}^3$ . [L'hex-1-ène](#) ou [l'oct-1-ène](#) peut remplacer le but-1-ène, le but-1-ène comptant pour 60 % des utilisations, l'hex-1-ène pour 22 % et l'oct-1-ène pour 18 %.

Le [polypropylène](#) (voir ce chapitre) est l'autre polyoléfine.

**Historique :**

Le PE-BD a été découvert en 1933 dans les laboratoires de I.C.I. par E. Fawcett et R. Gibson. Le procédé employé utilisait des hautes pressions et le [dioxygène](#) comme catalyseur.

La découverte du PE-HD sous la forme d'un polyéthylène linéaire, appelé PE-L, date des années 50 et est due à quatre équipes appartenant à trois laboratoires différents. En 1945, Bailey et Reid de la Phillips Petroleum Company utilisent un catalyseur à base d'oxyde de [nickel](#) et d'oxyde de [chrome](#). En 1950, Zletz de la Standard Oil of Indiana met au point un catalyseur à base d'oxyde de [molybdène](#). En 1951, Hogan et Banks de la Phillips Petroleum Company améliorent le procédé existant par l'utilisation d'oxyde de chrome et d'[oxyde d'aluminium](#). Enfin en 1953, Karl Ziegler (prix Nobel en 1963 avec Giulio Natta), à l'Institut Max Planck, met au point un procédé basse pression utilisant un catalyseur appartenant à la famille de catalyseurs dits de Ziegler-Natta.

**FABRICATION INDUSTRIELLE :**

**Procédés actuels, catalyseurs et structure des macromolécules :**

Le PE-BD (ou PE-BDR pour polyéthylène à basse densité radicalaire) est obtenu par polymérisation radicalaire, à haute pression, de [l'éthylène](#) d'une pureté supérieure à 99,9 %. Deux procédés sont utilisés :

- En autoclave (son volume peut dépasser 1000 L), à 100 et 350 MPa et entre 150 et 300°C. Le taux de conversion est de 15 à 20 %, l'éthylène est recyclé. [En Amérique de Nord \(Etats-Unis et Canada\)](#), ce procédé a été à l'origine de 73 % de la production.
- Tubulaire : dans un tube de 30 à 60 mm de diamètre et jusqu'à 1,5 m de long, sous 200 à 350 MPa. Le taux de conversion est d'environ 25 %. [En Amérique de Nord \(Etats-Unis et Canada\)](#), ce procédé a été à l'origine de 27 % de la production.

La réaction est exothermique (- 3 370 J/g de polymères). Les amorceurs de polymérisation sont des [peroxydes](#) et peresters organiques ou le [dioxygène](#). Le milieu réactionnel est constitué d'une

solution de polymère et de monomère qui comprend aussi les agents de transfert (hydrocarbures saturés), les amorceurs et leurs solvants et éventuellement les comonomères. Les macromolécules obtenues ne sont pas parfaitement linéaires et elles comprennent des branchements courts et des branchements longs ainsi que des insaturations. Leur masse moléculaire va de 10 000 à 30 000 g/mol (de 300 à 1000 unités monomériques).

Le PE-HD et le PE-BDL sont obtenus par polymérisation cationique catalysée de l'éthylène, en présence de dihydrogène pour contrôler la longueur des chaînes de polymères. On utilise principalement les catalyseurs Ziegler-Natta, les catalyseurs au chrome (Phillips) ou les catalyseurs métallocènes. Les catalyseurs "Ziegler-Natta" sont constitués d'un composé halogéné d'un métal de transition des groupes 4 ou 5 ([titane](#), [vanadium](#)...) et d'un composé alkylé d'un métal des groupes 2, 12, 13 ([béryllium](#), [magnésium](#), [zinc](#), [aluminium](#)...). Par exemple [TiCl<sub>4</sub>](#) et  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ . Leur productivité est supérieure à 30 kg de polymère par gramme de catalyseur. Ils sont généralement déposés sur des supports solides cristallins ([alumine](#), [silice](#)...). Les catalyseurs "Phillips" sont des dépôts supportés d'oxyde de [chrome](#), réduits et activés à haute température (400 à 800°C). L'introduction depuis 1991 des catalyseurs métallocènes, couplés à la technique de synthèse en phase gazeuse, permet d'accéder à une nouvelle génération de polyéthylènes techniques (voir le chapitre [matières plastiques](#)).

On distingue deux types de procédés, l'un en suspension ou en solution en présence d'un solvant, l'autre en phase gazeuse en lit fluidisé.

- Procédés en suspension ou en solution : L'éthylène et le dihydrogène sont introduits sous une pression de 5 à 37 bar dans un réacteur fonctionnant en boucle ou un réacteur agité, entre 65 et 100°C, et renfermant le catalyseur "Ziegler-Natta" ou le catalyseur au chrome mis en suspension dans un hydrocarbure (isobutane ou hexane). Le mélange est périodiquement prélevé, l'hydrocarbure de dilution des catalyseurs évaporé et recyclé puis le mélange polymère/catalyseur est traité par de la vapeur d'eau entraînée par un courant de diazote afin de désactiver le catalyseur. Les résidus de catalyseur, [dioxyde de titane](#) et [alumine](#) restent inclus dans le polymère. Une variante du procédé consiste à travailler en solution en dissolvant le catalyseur et le polymère en formation dans un alkane en C<sub>10</sub> ou C<sub>12</sub>.

- Procédés en lit fluidisé : le procédé type étant le procédé Unipol avec lequel environ 25 % de la production mondiale de polyéthylène est réalisée, avec une capacité de production qui peut atteindre 650 000 t/an. Diverses variantes du procédé sont exploitées : [Innovene](#) (par Ineos), [Spherilene](#) par [lyondellBasell](#)...

Le [procédé Unipol](#) (développé par Union Carbide et commercialisé par [Univation](#) joint venture 50/50 entre Dow et ExxonMobil) a été mis en application pour la première fois, au Texas, à Seadrift, en 1968. Le principe en est relativement simple ; la réaction a lieu, entre 90 et 100°C, dans un réacteur de plusieurs mètres de diamètre et plusieurs dizaines de mètres de haut. Ce procédé n'utilise pas de solvant (pollution réduite) et la réaction se fait sur un lit fluidisé qui est produit par le courant gazeux d'éthylène et de dihydrogène sous une pression de 3 à 5 MPa qui maintient les diverses particules (catalyseur, polyéthylène en formation autour de ces grains de catalyseurs...) en suspension. Ceci peut représenter jusqu'à une masse de 25 tonnes de matière. Le polymère est extrait de la colonne en continu sous forme de poudre et transformé en granulés par extrusion. Le procédé est souple et peut s'appliquer à la fabrication de PE-HD, PEBDL et divers autres copolymères.

### Autres types de polyéthylènes :

- Polyéthylène de Bas Poids Moléculaire ou PE-BPM (en anglais LMWPE) : la polymérisation est effectuée en présence d'agents de transfert de chaîne qui limitent la taille des molécules du polymère à une centaine d'unités monomériques.
- Polyéthylène à Ultra Haut Poids Moléculaire ou PE-UHPM (en anglais UHMWPE) : les molécules du polymère sont constituées d'environ 200 000 unités monomériques ce qui confère au matériau une grande résistance aux impacts.
- Fibres de polyéthylène : elles sont obtenues par procédé sol-gel à faible concentration.

### Le biopolyéthylène :

La société brésilienne [Braskem](#) exploite, au Brésil, à Triunfo, dans l'état du Rio Grande du Sud, depuis 2011, une usine de production de polyéthylène élaboré à partir d'éthylène obtenu par déshydratation de bioéthanol, lui même obtenu par distillation après fermentation de canne à sucre. La capacité de production est de 200 000 t/an. Un hectare produit 82,5 t de canne à sucre donnant 7 200 litres d'éthanol déshydraté en 3,08 t d'éthylène donnant 3 t de polyéthylène. La réaction de déshydratation de l'éthanol est la suivante :



Cette réaction, catalysée par de l'[alumine](#), peut être réalisée à une température supérieure à 170°C.

Dow Chemical, associé 50/50 à Mitsui construit, au Brésil, à Santa Vitoria, dans l'état du Minas Gerais, une unité de production de 350 000 t/an également à partir de bioéthanol obtenu à partir de canne à sucre.

### PRODUCTION :

Capacités de production, en 2011. Monde : 96,4 millions de t. Répartition :

Europe	22 %	Moyen Orient	12 %
Chine	20 %	Amérique du Sud	6 %
Reste de l'Asie	20 %	Afrique	1 %
Amérique du Nord	14 %		

Sources : GPCA

Productions de l'Union européenne, en 2012, en milliers de t :

	PE-BD	PE-BDL	PE-HD
Total	3 824 509	2 463 517	6 022 371
Allemagne	?	444 142	1 834 197
Belgique	666 507	56 735	1 171 355
France	678 551	849 846	184 515
Italie	207 218	515 663	424 703
Royaume Uni	6 834	200 755	19 017
Espagne	464 862		431 677

Pays Bas	732 464		
Slovaquie	120 756		
Portugal	96 727	1 051	100 240
Hongrie	45 392		279 573
Finlande			100 662

Sources : Eurostat

En 2012, la production Nord-Américaine (Etats-Unis et Canada) est de 17,11 millions de t dont 3 millions de t de PE-BD, 6 millions de t de PE-BDL et 8 millions de t de PE-HD. Les exportations sont de 3,3 millions de t.

En 2012, la production chinoise est de 10,385 millions de t, les importations de 7,888 millions de t (PE-BD : 1,57 millions de t, PE-BDL : 2,31 millions de t, PE-HD : 4,01 millions de t).

En 2012, la production japonaise est de 2,605 millions de t de polyéthylène dont 1,477 millions de t de PE-BD et 928 000 de PE-HD.

**Producteurs** : en 2012, en milliers de t de capacité de production.

<a href="#">ExxonMobil</a>	8 500	<a href="#">Chevron Phillips</a>	3 420
<a href="#">Dow Chemical</a>	8 100	<a href="#">Borealis/Borouge</a>	3 000
<a href="#">LyondellBasell</a>	6 000	<a href="#">Braskem</a> (Brésil)	3 000
<a href="#">Sabic</a>	5 900	<a href="#">Ineos</a>	3 000
<a href="#">Sinopec</a>	6 140	<a href="#">National Petrochemicals</a> (Iran)	2 900
<a href="#">Petrochina</a>	3 070	<a href="#">Total</a>	2 240

Sources : Borealis et rapports des sociétés

[ExxonMobil](#) produit du polyéthylène aux Etats-Unis, à Baton Rouge (Louisiane) avec 1,3 million de t/an, Beaumont (Texas) avec 1,0 million de t/an, Mont Belvieu (Texas) avec 1,0 million de t/an, au Canada, à Sarnia (Ontario) avec 0,5 million de t/an, en Belgique, à Anvers avec 0,4 million de t/an et Meerhout avec 0,5 million de t/an, en France, à Notre Dame de Gravenchon (76) avec 0,4 million de t/an, en Arabie Saoudite, à Al Jubail avec 0,6 million de t/an et Yanbu avec 0,7 million de t/an, en Chine, à Fujian avec 0,2 million de t/an, à Singapour avec 1,9 million de t/an.

En 2012, la production a été de 6,572 millions de t.

[LyondellBasell](#), possède des capacités de production de 3,54 millions de t/an pour le PE-HD, 1,86 million de t/an pour le PE-BD et 0,59 million de t/an pour le PE-BDL. Les unités de production sont situées aux Etats-Unis, au Texas, à Chocolate Bayou avec 230 000 t/an, La Porte avec 400 000 t/an, Matagorda avec 770 000 t/an et Victoria avec 270 000 t/an dans l'Illinois, à Clinton avec 450 000 t/an et Morris avec 270 000 t/an, en Arabie Saoudite, à Al Jubail (à 25 %) avec 820 000 t/an et en Europe, voir ci-dessous. Au total, les capacités de production sont de 2,7 millions de t/an aux Etats-Unis, 2,5 millions de t/an en Europe et 820 000 t/an en Arabie Saoudite.

**Principaux producteurs européens et sites de production** : en milliers de tonnes de capacités annuelles de production, en 2012 :

Producteurs	Capacité annuelle totale	Sites	PE-HD	PE-BD	PE-BDL
<a href="#">LyondellBasell</a>	2 470	Berre (13)		320	

		Wesseling (Allemagne)	770	430	
		Francfort (Allemagne)		230	
		Muenchsmuenster (Allemagne)	320		
		Plock (Pologne) à 50 %		400	
<a href="#">Ineos</a>	2 100	Lavéra (13)	230		
		Sarralbe (57)	195		
		Cologne (Allemagne)		360	230
		Rafnes (Norvège)		150	
		Lillo (Belgique)	440		
		Rosignano (Italie)	200		
		Grangemouth (Royaume Uni)			320
<a href="#">Dow</a>	2 100	Terneuzen (Pays Bas)		265	610
		Schkopau (Allemagne)		160	
		Tarragone (Espagne)	190	95	300
<a href="#">Borealis</a>	1 800	Schwechat (Autriche)		545	
		Burghausen (Allemagne)	175		
		Porvoo (Finlande)		390	
		Stenungsund (Suède)		700	
<a href="#">Sabic</a>	1 750	Geleen (Pays Bas)	280	590	
		Teeside (Royaume Uni)		400	
		Gelsenkirchen (Allemagne)	250		350
<a href="#">Versalis (ENI)</a>	1 650	Brindisi (Italie)	500		500
		Dunkerque (59)		340	
		Oberhausen (Allemagne)		140	
<a href="#">ExxonMobil</a>	1 200	Anvers (Belgique)		400	
		Meerhout (Belgique)		500	
		Notre Dame de Gravenchon (76)			400
<a href="#">Total</a>	1 180	Gonfreville (76)	240		
		Carling (57)		110	
		Anvers (Belgique)	540		
		Feluy (Belgique)	170		
<a href="#">Repsol</a>	900	Puertollano (Espagne)	90	60	
		Tarragona (Espagne)	145		195
		Sines (Portugal)	130	145	

Sources : Borealis et rapports des sociétés

[Total](#), outre ses implantations européenne, fabrique du polyéthylène, aux Etats-Unis, à Bayport (Texas) avec 445 000 t/an, en Corée du Sud, à Daesan et au Qatar, à Messaied avec 614 000 t/an.

### **SITUATION FRANÇAISE :**

## Productions et commerce extérieur, en 2012.

	PE-HD	PE-BD	PE-BDL
Production	184 515 t	678 551 t	849 846 t
Exportations	364 332 t	374 509 t	188 459 t
Importations	490 557 t	433 288 t	221 041 t

Sources : Eurostat et Douanes française

Destination des exportations :

- PE-HD : vers l'Allemagne à 25 %, l'Italie à 13 %, le Royaume Uni à 12 %, la Belgique à 11 %.
- PE-BD : vers les Pays Bas à 26 %, l'Italie à 23 %, l'Allemagne à 10 %, le Royaume Uni à 6 %.
- PE-BDL : vers l'Allemagne à 28 %, l'Italie à 19 %, l'Espagne à 8 %, la Pologne à 8 %.

Origine des importations :

- PE-HD : de Belgique à 34 %, d'Allemagne à 16 %, des Pays Bas à 13 %, d'Arabie Saoudite à 8 %.
- PE-BD : d'Allemagne à 23 %, des Pays Bas à 20 %, de Belgique à 16 %, du Royaume Uni à 13 %.
- PE-BDL : d'Arabie Saoudite à 25 %, de Belgique à 20 %, d'Allemagne à 12 %, des Pays Bas à 9 %.

### Producteurs et unités de production :

[Total](#) à Gonfreville (76) avec 240 000 t/an de PE-HD et à Carling (57) avec 110 000 t/an de PE-BD.

[LyondellBasell](#) à Berre (13) avec 320 000 t/an de PE-BD.

[Ineos](#) à Lavera (13) avec 230 000 t/an de PE-HD et Sarralbe (57) avec 195 000 t/an de PE-HD.

[Versalis](#) à Dunkerque (59) avec 340 000 t/an de PE-BD et PE-BDL.

### UTILISATIONS :

**Consommation** : c'est la principale matière plastique consommée dans le monde. Les polyéthylènes basse densité (PE-BD et PE-BDL) représentent 15,5 % de la consommation de l'ensemble des matières plastiques, le polyéthylène haute densité, 14 %.

Elle a porté, en 2010, dans le monde, sur 70,9 millions de tonnes de polyéthylène, réparties en 45 % de PE-HD, 28 % de PE-BDL et 27 % de PE-BD.

La consommation chinoise a été, en 2012, de 18,03 millions de t.

Dans l'Union européenne plus la Norvège et la Suisse, en 2012, la consommation de polyéthylène basse densité (PE-BD et PE-BDL) a été de 8 millions de t, celle de polyéthylène haute densité de 5,5 millions de t.

**Secteurs d'utilisation** : dans le monde, en 2010.

Films et feuilles	51 %	Fils et câbles	2 %
Moulage par injection	13 %	Moulage par rotation	2 %
Moulage par	12 %	Raffia	2 %

soufflage			
Tuyaux et profilés	7 %	Fibres	1 %
Extrusion et revêtements	3 %		

Sources : H. Rappaport' "Ethylene and polyethylene global overview", SPI Films & Bags, mai 2011.

Le polyéthylène basse densité (PE-BD et PE-BDL) est plutôt utilisé pour élaborer des films et des isolants électriques. Il est le matériau préféré pour préparer des produits "souples" : films adhésifs, films agricoles, sachets, sacs poubelle, jouets, tuyaux, bouteilles souples (ketchup, moutarde...)...

Le polyéthylène haute densité est plutôt utilisé pour fabriquer des emballages rigides de lait, de produits chimiques et de détergents, des tuyaux pour canalisations...

C'est à la seconde guerre mondiale et à l'invention du radar par Sir Robert Watson-Watt, dans les années 30, que le PE doit son essor. On avait en effet besoin d'un isolant électrique performant pour protéger les câbles coaxiaux présents dans ces appareillages qui constituèrent une pièce maîtresse du système de défense des îles britanniques.

Le procédé "Gel-spin" mis au point par DSM en 1979 permet de fabriquer des fibres de polyéthylène en orientant parallèlement les chaînes de polymères désenchevêtrées par dissolution dans un solvant et passage dans une filière. Cette organisation donne à la fibre des performances remarquables : 15 fois plus résistante que l'[acier](#), la fibre est utilisée pour la protection (casques et gilets pare-balles : le casque des forces françaises en Bosnie a été fabriqué à Châtillon sur Chalaronne (01) par l'entreprise [MSA Gallet](#)), pour les cordages, les filets, les articles de sports, les gants et pantalons de protection. Concurrencée par les fibres aramides (Kevlar) et les fibres de polyamide et de polyester, la fibre de polyéthylène est plus légère pour des performances supérieures.

## **RECYCLAGE :**

Le polyéthylène est le polymère le plus consommé dans le marché de l'emballage plastique. En France il représente 70 % de la part de la consommation globale. Vu l'ampleur de sa diffusion, le polyéthylène pose de sérieux problèmes d'environnement et le problème de sa dégradation ou de son recyclage est posé. Il existe dans la nature des bactéries qui sont capables de dégrader les macromolécules de PE mais elles ne peuvent le faire qu'en s'y prenant par une extrémité de la macromolécule et l'on comprend alors que cela prenne du temps de dégrader des entités qui comprennent jusqu'à 100 000 unités monomériques. Pour les sacs plastiques une des solutions possibles est d'inclure, par copolymérisation dans les chaînes de polymères, des motifs facilement attaquables par les bactéries (des morceaux de chaîne d'amidon par exemple). Ceci leur permet de tronçonner le polymère en de plus petites sous-unités qui sont plus rapidement éliminées.

En France, [SITA Recyclage](#), filiale de Suez Environnement, recycle des films agricoles et industriels, à Viviez (12) et Landemont (49). Ces films, en grande partie de polyéthylène, sont déchiquetés, prélavés, broyés, lavés, essorés et séchés, extrudés et granulés. Le recyclage concerne 40 000 t/an destinées à l'élaboration de films industriels et de sacs de collecte.

SITA Recyclage contrôle aussi les sociétés [Next Polymères](#) qui recycle des matières plastiques, y compris le polyéthylène, à Ponchon (60).

Paprec recycle 200 000 t/an de matières plastiques dont du polyéthylène à La Neuve-Lyre (27), Saint-Herblain (44), Mazières en Mauge (49), Trémentines (49), Verdun (55), Cahors (46) et Elven (56). La filiale MPB, située à Chalon sur Saône (71), est spécialisée dans le recyclage du PE-HD.