



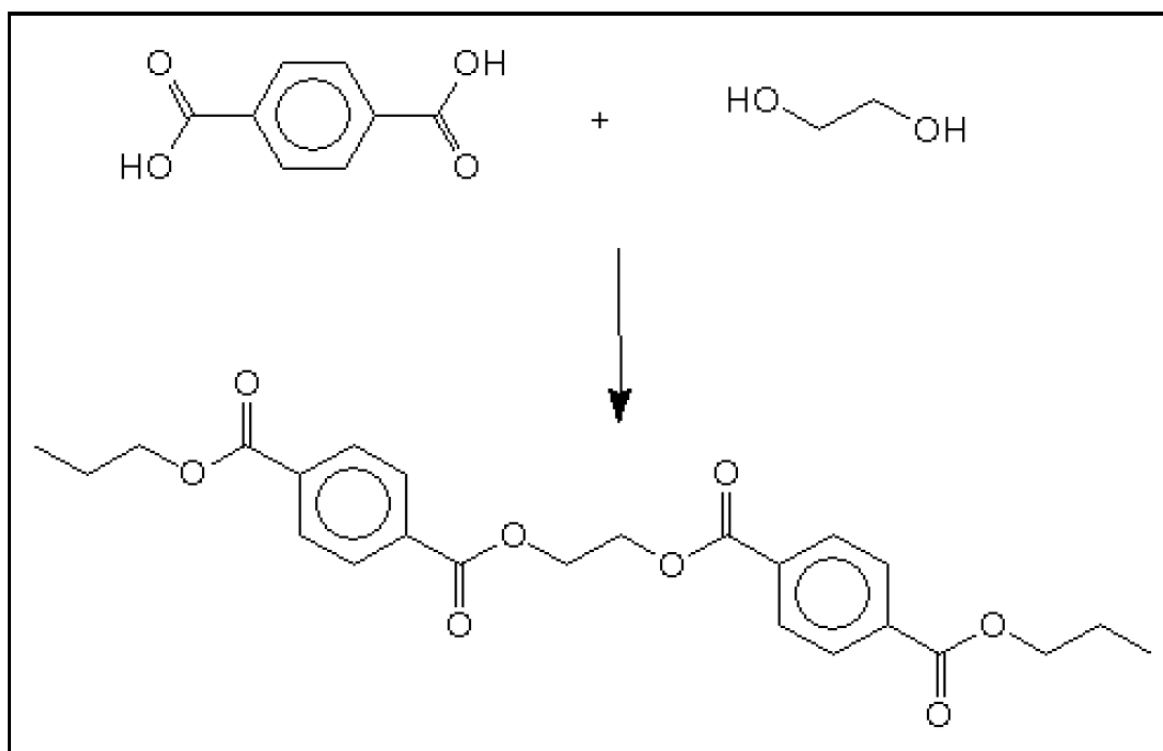
COMMISSION EUROPÉENNE



Document de référence sur les meilleures techniques
disponibles

Fabrication des polymères

Août 2007



Ce document est la traduction de la version anglaise publiée par la Commission européenne qui seule fait foi.

Traduction V 0

RÉSUMÉ

1) Introduction

Le document de référence sur les meilleures techniques disponibles (BREF - Best Available Techniques Reference document) intitulé «Meilleures techniques disponibles pour la fabrication des polymères» rend compte de l'échange d'informations mené en application de l'article 16, paragraphe 2, de la directive 96/61/CE du Conseil (directive IPPC). Le présent résumé, qu'il convient de lire à la lumière de la préface du BREF qui en explique les objectifs, l'utilisation et les termes juridiques, décrit les principales constatations faites, les principales conclusions relatives aux MTD (meilleures techniques disponibles) ainsi que les niveaux d'émission ou de consommation associés. Il se suffit à lui-même mais, en tant que résumé, il ne rend pas compte de toutes les complexités du texte complet du BREF. Il n'a donc pas vocation à se substituer au BREF intégral en tant qu'outil pour la prise de décisions sur les meilleures techniques disponibles.

2) Champ d'application du BREF

Le document est centré sur les principaux produits (du point de vue du volume de production et des incidences sur l'environnement) de l'industrie européenne des polymères. Ils sont généralement produits dans des installations spécialisées dans la fabrication d'un polymère spécifique. Sans être exhaustive, la liste des produits couverts comprend les polyoléfines, le polystyrène, le polychlorure de vinyle (PVC), les polyesters insaturés, les caoutchoucs butadiène-styrène polymérisés en émulsion, les caoutchoucs butadiène polymérisés en solution, les polyamides, les fibres de polyéthylène téréphtalate et les fibres de viscose.

Il n'a pas été établi de seuil spécifique pour faire la distinction entre les installations de fabrication des polymères qui relèvent de la directive IPPC et les autres, car cela n'est pas prévu par la directive IPPC.

3) Caractéristiques du secteur et aspects environnementaux

Les entreprises du secteur des polymères ont une production diversifiée qui va des produits de base aux matériaux à haute valeur ajoutée, fabriqués par des procédés continus ou discontinus dans des installations dont la capacité de production est comprise entre 10 000 tonnes et plus de 300 000 tonnes par an.

Les polymères de base sont vendus à des entreprises de transformation qui fournissent un très large éventail d'utilisateurs finaux.

La chimie qui sous-tend la fabrication des polymères repose sur trois grands types de réactions: la polymérisation, la polycondensation et la polyaddition, de sorte que le nombre d'opérations ou procédés est relativement limité. Il s'agit notamment de la préparation, de la réaction proprement dite et de la séparation des produits. Un refroidissement, un chauffage, une mise sous vide ou sous pression sont souvent nécessaires. Les inévitables flux de déchets sont traités dans des systèmes de récupération ou de réduction de la pollution, ou sont éliminés en tant que déchets.

Les principaux problèmes d'environnement auxquels le secteur des polymères est confronté sont les émissions de composés organiques volatils, dans certains cas les eaux résiduelles susceptibles de contenir des charges élevées de composés organiques, les quantités relativement importantes de solvants usés et de déchets non recyclables, ainsi que les besoins en énergie. Étant donné la diversité du secteur et le large éventail de polymères fabriqués, le BREF ne couvre pas de manière exhaustive les rejets du secteur des polymères. Il fournit néanmoins les données d'émissions et de consommation d'un large échantillon d'installations qui sont actuellement en exploitation dans le secteur.

4) Techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD

Les techniques à prendre en considération pour la détermination des MTD sont classées en techniques génériques et en techniques spécifiques, propres à certains polymères. La première catégorie comprend les instruments de gestion de l'environnement, la conception et l'entretien des équipements, la surveillance ainsi que certaines techniques génériques concernant l'utilisation de l'énergie et les mesures en fin de chaîne.

5) Meilleures techniques disponibles

Le résumé proposé ci-après ne reprend pas les commentaires généraux ni les références croisées qui figurent dans la version intégrale du BREF. De surcroît, le texte intégral contient des MTD en matière de gestion environnementale qui ne sont pas mentionnées dans le résumé.

Lien avec le BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux résiduaires et des effluents gazeux dans l'industrie chimique

Le BREF sur les systèmes communs de traitement et de gestion des eaux résiduaires et des effluents gazeux dans l'industrie chimique (TGEREG) décrit des techniques qui sont généralement applicables à toute l'industrie chimique. Ce document fournit aussi une description détaillée des techniques de récupération ou de réduction de la pollution.

Les niveaux d'émission associés aux MTD en matière de techniques en fin de chaîne, qui sont décrits dans le BREF TGEREG sont aussi des niveaux d'émission associés aux MTD dès lors que ces techniques sont appliquées dans le secteur des polymères.

Débits massiques et niveaux de concentration

Le présent document fait essentiellement référence aux niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD pour la production, mais il désigne également des techniques en fin de chaîne dont les résultats exprimés en concentrations peuvent être consultés dans le BREF TGEREG. Tous les niveaux d'émission associés aux MTD se rapportent aux émissions totales, comprenant les émissions de sources ponctuelles et les émissions fugitives.

Application des MTD

Les MTD énumérées se répartissent en MTD génériques et en MTD spécifiques applicables à chacun des différents polymères traités dans le BREF. Les MTD génériques sont les techniques applicables d'une manière générale à tous les types d'installations de fabrication des polymères. Les MTD spécifiques sont applicables de manière spécifique aux installations qui produisent principalement ou exclusivement certains types de polymères.

MTD génériques:

- Réduire les émissions fugitives par une conception avancée des équipements, notamment:
 - utilisation de vannes à soufflet d'étanchéité ou à double garniture d'étanchéité, ou des équipements d'efficacité équivalente. Les vannes à soufflet d'étanchéité sont particulièrement recommandées pour les opérations sur les produits extrêmement toxiques;
 - pompes à entraînement magnétique, pompes à stator chemisé ou pompes à double joint d'étanchéité et barrière liquide;
 - compresseurs à entraînement magnétique, compresseurs hermétiques à stator externe ou compresseurs à double joint d'étanchéité et barrière liquide;
 - agitateurs à entraînement magnétique, agitateurs rotor/stator ou agitateurs à double joint d'étanchéité et barrière liquide;
 - réduction maximale du nombre de brides (raccords);
 - joints efficaces;
 - systèmes d'échantillonnage en circuit fermé;
 - évacuation des effluents contaminés en circuit fermé;
 - collecte des effluents gazeux.

- Procéder à l'évaluation et à la mesure des pertes par émissions fugitives de manière à classer les composants par type, conditions d'exploitation et procédé, en vue de déterminer ceux qui sont le plus susceptibles de donner lieu à des pertes par émissions fugitives.
 - Mettre en place et gérer un programme de surveillance et maintenance des équipements et/ou un programme de détection et réparation des fuites s'appuyant sur une base de données des composants et services, couplée à l'évaluation et à la mesure des pertes par émissions fugitives.
-
- Réduire les émissions de poussière par une combinaison des techniques suivantes:
 - le transport en phase dense est plus efficace pour éviter les émissions de poussière que le transport en phase diluée;
 - réduction maximale de la vitesse des systèmes de transport en phase diluée;
 - réduction des émissions de poussières au niveau des lignes de transport grâce à un traitement de surface et à un alignement adéquat des tuyaux;
 - utilisation de cyclones et/ou filtres dans les évacuations d'air des unités de dépoussiérage. Les systèmes de filtres à manches sont plus efficaces, surtout pour les poussières fines;
 - utilisation de dépoussiéreurs par voie humide.
 - Éviter le plus possible les démarrages et arrêts des installations pour éviter les pics d'émission et réduire les différentes consommations (énergie, monomères par tonne de produit).
 - Préserver le contenu du réacteur en cas d'arrêt d'urgence (en recourant par exemple à des systèmes de confinement).
 - Recycler les matières récupérées dans les systèmes de confinement ou les utiliser comme combustible.
 - Éviter la pollution de l'eau grâce à un système de canalisations et des matériaux de conception appropriée. Afin de faciliter les inspections et les réparations, des systèmes de collecte des eaux résiduelles sont prévus dans les nouvelles installations ou mis en place dans les installations existantes, notamment:
 - les tuyaux et pompes sont placés au-dessus du sol;
 - les tuyaux sont placés dans des conduites accessibles aux fins d'inspection et de réparation.
 - Utiliser des systèmes distincts de collecte des effluents pour:
 - les eaux résiduelles contaminées;
 - les eaux potentiellement contaminées provenant de fuites ou d'autres sources, y compris les eaux de refroidissement et les eaux de ruissellement du site de fabrication, etc.
 - les eaux non contaminées.
 - Traiter les flux d'air de purge provenant des silos de dégazage et des événements des réacteurs par une ou plusieurs des techniques suivantes:
 - recyclage
 - oxydation thermique
 - oxydation catalytique
 - adsorption

- torchage (flux discontinus uniquement).
- Utiliser des dispositifs de torchage pour traiter les émissions discontinues du système de réacteurs. Le torchage des émissions discontinues des réacteurs ne fait partie des MTD qu'à la condition que ces émissions ne puissent pas être recyclées dans le processus ni servir de combustible.
- Utiliser de préférence l'électricité et la vapeur produites par des unités de cogénération. Des unités de cogénération sont normalement mises en place lorsque l'installation utilise la vapeur produite ou lorsqu'il existe un débouché pour la vapeur produite. L'électricité produite peut être utilisée sur place ou exportée.
- Récupérer la chaleur dégagée par la réaction pour la production de vapeur à faible pression utilisable sur place ou en dehors du site.
- Réutiliser les déchets potentiels des installations de fabrication des polymères.
- Utiliser des dispositifs de raclage dans les installations polyvalentes traitant des matières premières et des produits liquides.
- Utiliser un tampon pour les eaux résiduaires en amont de la station d'épuration afin de garantir des eaux résiduaires de qualité constante. Cette mesure s'applique à tous les procédés de fabrication produisant des eaux résiduaires, notamment pour le PVC et les caoutchoucs butadiène-styrène polymérisés en émulsion (CBSPE).
- Traiter efficacement les eaux résiduaires. Le traitement des eaux résiduaires peut être réalisé dans une installation centrale ou dans une installation réservée à une activité particulière. En fonction de la qualité des eaux résiduaires, un prétraitement spécialisé supplémentaire peut s'avérer nécessaire.

MTD pour le polyéthylène:

- Récupérer, dans les compresseurs alternatifs à piston, les monomères issus des procédés de production du polyéthylène basse densité (PEBD) pour:
 - les réintroduire dans le processus et/ou
 - les envoyer vers le système d'oxydation thermique.
- Recueillir les effluents gazeux des extrudeuses. Dans la fabrication du PEBD, les effluents gazeux de la phase d'extrusion sont riches en COV. L'aspiration des fumées générées durant la phase d'extrusion permet de réduire les émissions de monomères.
- Réduire les émissions des phases de finition et de stockage en traitant l'air de purge.
- Faire fonctionner le réacteur à la concentration maximale de polymères. L'augmentation de la concentration des polymères dans le réacteur optimise le rendement énergétique global du procédé.
- Utiliser des systèmes de refroidissement en circuit fermé.

MTD pour le PEBD:

- Exploitation du séparateur basse pression à la pression minimale et/ou
- Sélection du solvant et
- Extrusion avec dégazage, ou
- Traitement de l'air de purge provenant des silos de dégazage.

MTD pour les procédés en suspension:

- Application de systèmes de purge de l'azote en circuit fermé et
- Optimisation du procédé d'extraction
- Recyclage des monomères issus de l'extraction
- Condensation du solvant et
- Sélection du solvant.

MTD pour les procédés en phase gazeuse:

- Application de systèmes de purge de l'azote en circuit fermé et
- Sélection du solvant et des comonomères.

MTD pour les procédés de fabrication du polyéthylène basse densité linéaire (PEBDL) en solution:

- Condensation du solvant et/ou
- Sélection du solvant et
- Extrusion avec dégazage, ou
- Traitement de l'air de purge provenant des silos de dégazage.

MTD pour le polystyrène:

- Réduire et contrôler les émissions dues au stockage par une ou plusieurs des techniques suivantes:
 - réduction maximale des variations de niveau
 - dispositifs d'équilibrage des gaz
 - toits flottants (grands réservoirs uniquement)
 - condenseurs
 - récupération et traitement des effluents gazeux
- Recueillir tous les flux de purge et les effluents des événements des réacteurs
- Recueillir et traiter l'air rejeté lors de la granulation. En général, l'air aspiré au niveau de la phase de granulation est traité en même temps que les effluents gazeux du réacteur et les flux de purge. Ces mesures ne s'appliquent qu'aux procédés de fabrication du polystyrène courant et du polystyrène choc.
- Réduire les émissions résultant des opérations de préparation du procédé de fabrication du polystyrène expansé, par une ou plusieurs des techniques suivantes ou par des techniques équivalentes:
 - dispositifs d'équilibrage des vapeurs
 - condenseurs
 - récupération et traitement des effluents gazeux.
- Réduire les émissions du système de dissolution des procédés de fabrication du polystyrène choc, par une ou plusieurs des techniques suivantes:
 - cyclones pour filtrer l'air de transport
 - systèmes de pompage pour fortes concentrations
 - systèmes de dissolution continue
 - dispositifs de récupération des vapeurs
 - récupération et traitement des effluents gazeux
 - condenseurs.

MTD pour le polychlorure de vinyle:

- Utiliser, pour le stockage de chlorure de vinyle monomère (CVM) servant de charge d'alimentation, des installations appropriées, conçues et entretenues de façon à éviter les fuites et partant, la pollution de l'air, du sol et de l'eau:

- entreposer le chlorure de vinyle monomère dans des cuves réfrigérées à la pression atmosphérique, ou
- entreposer le chlorure de vinyle monomère dans des cuves sous pression, à température ambiante
- éviter les émissions de chlorure de vinyle monomère en équipant les cuves d'un réfrigérant à reflux, et/ou
- éviter les émissions de chlorure de vinyle monomère en reliant les cuves au système de récupération du chlorure de vinyle monomère ou à un dispositif approprié de traitement des effluents gazeux.
- Éviter les émissions à partir des raccordements lors du déchargement du chlorure de vinyle monomère, en
 - utilisant des dispositifs d'équilibrage des vapeurs et/ou en
 - évacuant et en traitant le chlorure de vinyle monomère dans les raccordements avant de les découpler.
- Réduire les émissions de chlorure de vinyle monomère résiduel présent dans les réacteurs en combinant de façon judicieuse les techniques suivantes:
 - diminution de la fréquence des ouvertures du réacteur
 - dépressurisation du réacteur par évacuation des gaz vers le système de récupération du chlorure de vinyle monomère
 - vidange du contenu liquide dans des cuves fermées
 - rinçage et nettoyage du réacteur avec de l'eau
 - vidange de cette eau dans le système d'extraction
 - vaporisation et/ou rinçage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte pour éliminer les traces de chlorure de vinyle monomère, avec transport des gaz vers l'installation de récupération du chlorure de vinyle monomère.
- Extraction de la suspension ou du latex pour obtenir un produit à faible teneur en polychlorure de vinyle.
- Traitement des eaux résiduaires par une combinaison des techniques suivantes:
 - extraction
 - floculation
 - traitement biologique des eaux résiduaires.
- Éviter les émissions de poussières dues au séchage, à l'aide de cyclones dans le cas du PVC produit par polymérisation en suspension (S-PVC), de filtres à manches pour la polymérisation en microsuspension et de filtres à manches multiples pour le PVC produit par polymérisation en émulsion (E-PVC).
- Traiter les émissions de chlorure de vinyle monomère provenant du système de récupération à l'aide d'une ou de plusieurs des techniques suivantes:
 - absorption
 - adsorption
 - oxydation catalytique
 - incinération.
- Éviter et contrôler les émissions fugitives de chlorure de vinyle monomère à partir des raccordements et des joints des équipements.
- Éviter les émissions accidentelles de polychlorure de vinyle monomère à partir des réacteurs de polymérisation, en recourant à une ou à plusieurs des techniques suivantes:

- dispositifs de contrôle spécifiques pour la charge des réacteurs et les conditions d'exploitation;
- systèmes d'inhibiteurs chimiques pour arrêter la réaction;
- dispositif de refroidissement d'urgence du réacteur;
- alimentation électrique de secours pour l'agitation (catalyseurs insolubles dans l'eau uniquement);
- dispositif de purge contrôlée en cas d'urgence avec récupération des gaz par le système de récupération du chlorure de vinyle monomère.

MTD pour les polyesters insaturés (PI):

- Traiter les gaz d'échappement en appliquant une ou plusieurs des techniques suivantes:
 - oxydation thermique
 - charbon actif
 - laveurs au glycol
 - cellules de sublimation.
- Traitement thermique des eaux résiduelles principalement générées par la réaction (généralement mélangées aux effluents gazeux).

MTD pour le caoutchouc butadiène-styrène polymérisé en émulsion (CBSPE):

- Concevoir et entretenir les réservoirs de stockage de l'usine de manière à éviter les fuites et partant, la pollution de l'air, du sol et de l'eau, et recourir à une ou plusieurs des techniques suivantes pour le stockage:
 - réduction maximale des variations de niveau (usines intégrées uniquement)
 - dispositifs d'équilibrage des gaz (réservoirs proches uniquement)
 - toits flottants (grands réservoirs uniquement)
 - condenseurs d'évacuation
 - extraction améliorée du styrène
 - récupération et traitement des effluents gazeux (généralement incinération)
- Contrôler et réduire au minimum les émissions diffuses (fugitives) en appliquant les techniques suivantes ou des techniques équivalentes:
 - surveillance des brides, pompes, joints, etc.
 - entretien préventif
 - échantillonnage en circuit fermé
 - modernisation des installations: doubles garnitures d'étanchéité, vannes antifuite, joints améliorés.
- Recueillir les effluents gazeux en provenance des équipements en vue de leur traitement (généralement incinération).
- Recycler l'eau.
- Épurer les eaux résiduelles par un traitement biologique ou par des techniques équivalentes.
- Réduire au minimum les volumes de déchets dangereux grâce à une collecte sélective efficace avant expédition pour traitement externe.
- Réduire au minimum les volumes de déchets non dangereux grâce à une gestion efficace et à un recyclage hors site.

MTD pour les caoutchoucs butadiène polymérisés en solution:

- Extraire les solvants du produit par l'une des deux techniques suivantes ou par les deux, ou par des techniques équivalentes:
 - extrusion avec dégazage
 - extraction à la vapeur.

MTD pour les polyamides:

- Traiter par lavage les effluents gazeux des procédés de production des polyamides.

MTD pour les fibres de polyéthylènetéréphtalate:

- Prétraiter les eaux résiduaires par une ou plusieurs des techniques suivantes:
 - extraction
 - recyclage
 - ou équivalent

avant d'envoyer les eaux résiduaires des procédés de production du PET dans une station d'épuration

- Traiter les effluents gazeux des procédés de production du PET par oxydation catalytique ou par des techniques équivalentes.

MTD pour les fibres de viscose:

- Faire fonctionner les métiers à filer à l'intérieur de locaux.
- Condenser les effluents gazeux du filage afin de récupérer le CS₂ pour le recycler en le réinjectant dans le processus.
- Récupérer le CS₂ contenu dans les effluents gazeux par adsorption sur du charbon actif. En fonction de la teneur en H₂S des effluents gazeux, différentes techniques sont utilisables pour récupérer le CS₂ par adsorption.
- Appliquer des procédés de désulfuration des effluents gazeux reposant sur l'oxydation catalytique avec production de H₂SO₄. En fonction des flux massiques et des concentrations, divers procédés peuvent être appliqués pour oxyder les effluents gazeux contenant du soufre.
- Récupérer les sulfates contenus dans les bains de filage. La séparation des sulfates présents sous forme de Na₂SO₄ dans les eaux résiduaires fait partie des MTD. Le sous-produit est rentable et commercialisé.
- Réduire les concentrations de Zn dans les eaux résiduaires par précipitation alcaline, suivie d'une précipitation des sulfures.
- Utiliser des techniques de réduction anaérobie des sulfates pour les masses d'eaux sensibles.
- Utiliser des incinérateurs à lit fluidisé pour incinérer les déchets non dangereux et récupérer la chaleur afin de produire de la vapeur ou de l'énergie.

6) Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD

En tenant compte des MTD génériques et des MTD spécifiques, les niveaux d'émissions et de consommation indiqués dans le tableau ci-dessous sont associés aux MTD:

	COV (g/t)	Poussières (g/t)	DCO (g/t)	Solides en suspension (g/t)	Énergie directe (GJ/t)	Déchets dangereux (kg/t)
PEBD	Nouvelle: 700 - 1100 Existante: 1100 - 2100	17	19 – 30		Tube: 2,88 – 3,24 * Autoclave: 3,24 – 3,60	1,8 – 3,0
Copolymères PEBD	2000	20			4,50	5,0
PEHD	Nouvelle: 300 - 500 Existante: 500 - 1800	56	17		Nouvelle: 2,05 Existante: 2,05 – 2,52	3,1
PEBDL	Nouvelle: 200 - 500 Existante: 500 - 700	11	39		Nouvelle: 2,08 Existante: 2,08 – 2,45	0,8
Polystyrène courant	85	20	30	10	1,08	0,5
Polystyrène choc	85	20	30	10	1,48	0,5
Polystyrène expansé	450 - 700	30			1,80	3,0
S-PVC	CVM 18 - 45 Avis divergent: 18 – 72	10 – 40	50 – 480	10**		0,01 – 0,055
E-PVC	100 - 500 Avis divergent: 160 - 700	50 – 200	50 – 480	10**		0,025 – 0,075
PI	40 - 100	5 – 30			2 – 3,50	7
CBSPE	170 - 370		150 – 200			
<p>* exclut un éventuel crédit positif de maximum 0,72 GJ/t pour la vapeur à faible pression (en fonction des possibilités d'exportation de la vapeur à faible pression).</p> <p>Les qualificatifs «Nouvelle» et «Existante» désignent les installations nouvelles ou existantes.</p> <p>** Sinon, les concentrations de composés organohalogénés sont comprises entre 1 et 12 g/t pour les sites de production de PVC ou les sites mixtes avec production de PVC.</p>						
	Émissions de S dans l'air (kg/t)	Rejets de SO ₄ ²⁻ dans l'eau (kg/t)	DCO (g/t)	Rejets de Zn dans l'eau (g/t)	Énergie directe (GJ/t)	Déchets dangereux (kg/t)
Fibres coupées de viscose	12 - 20	200 - 300	3000 - 5000	10 - 50	20 - 30	0,2 – 2,0

Trois États membres ont souhaité qu'il soit fait état de leur divergence de vues concernant le niveau d'émission de CVM associé aux MTD pour la production de PVC. Les niveaux d'émission associés aux MTD proposés par ces États membres sont indiqués dans le tableau. Le raisonnement qui sous-tend cette divergence de vues est le suivant: *La valeur supérieure de la fourchette indiquée correspond aux petits sites de production. La large amplitude de la fourchette des niveaux d'émission associés aux MTD ne s'explique pas par les différences de performance des MTD mais par des différences dans la gamme des produits fabriqués. Toute valeur comprise dans cette fourchette correspond à des installations qui appliquent les MTD d'un bout à l'autre des processus de production.*

7) Conclusions

L'échange d'informations sur les meilleures techniques disponibles pour la fabrication des polymères s'est déroulé entre 2003 et 2005. Cet échange a été fructueux et un haut niveau de consensus a pu être atteint, tant au cours qu'à l'issue de la réunion finale du groupe de travail technique. Un seul avis divergent a été enregistré, concernant le niveau d'émission associé aux MTD pour la fabrication du PVC.

Dans le cadre de ses programmes de RDT, la Communauté européenne mène et subventionne une série de projets concernant les technologies propres, les nouvelles techniques de recyclage et de traitement des effluents et les stratégies de gestion en la matière. Ces projets sont susceptibles d'apporter une précieuse contribution lors des futurs réexamens du BREF. Les lecteurs sont donc invités à informer le Bureau européen IPPC de tout résultat de recherche présentant de l'intérêt pour ce document (voir également la préface du BREF).

PREFACE

1. Statut du document

Sauf indication contraire, les références à "la Directive" faites dans le présent document renvoient à la Directive 96/61/EC du Conseil concernant la prévention et la réduction intégrées de la pollution. Ce document, à l'instar de cette Directive, applique les dispositions en matière de prévention santé et sécurité au travail sans porter atteinte aux dispositions de l'Union.

Ce document fait partie d'une série de documents, qui présentent les résultats d'un échange d'informations organisé entre les Etats membres de l'Union européenne et les industries concernées sur les meilleures techniques disponibles (MTD), sur les règles de contrôle en la matière ainsi que sur leur évolution. *[Il est publié par la Commission européenne en application de l'article 16, paragraphe 2, de la Directive et doit par conséquent être pris en considération conformément à l'Annexe IV de la Directive lors de la détermination des "meilleures techniques disponibles"].

Remarque : les crochets seront supprimés seulement lorsque la Commission aura achevé la procédure de publication.

2. Obligations légales pertinentes prévues par la Directive IPPC et définition des MTD

Afin d'aider le lecteur à comprendre le contexte juridique dans lequel ce document a été rédigé, la présente préface décrit quelques-unes des principales dispositions de la Directive IPPC et définit notamment le terme « meilleures techniques disponibles ». Cette description est inévitablement incomplète et n'est fournie qu'à titre informatif. Elle n'a aucune valeur juridique et ne modifie ni ne préjuge les dispositions réelles de la Directive.

La Directive a pour objectif la prévention et la réduction intégrées des pollutions résultant des activités énumérées dans l'Annexe I afin de garantir un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble. La base juridique de la Directive est liée à la protection environnementale. Son application doit également tenir compte des autres objectifs de la Communauté, tels que la compétitivité de l'industrie communautaire contribuant de ce fait au développement durable

Plus spécifiquement, cette Directive prévoit un système d'autorisations pour certaines catégories d'installations industrielles exigeant tant des exploitants que des responsables des réglementations qu'ils aient une approche globale et intégrée en ce qui concerne les facteurs de pollution et de consommation de l'installation. L'objectif global d'une telle approche intégrée est l'amélioration de la gestion et du contrôle des procédés industriels afin de garantir un niveau de protection de l'environnement élevé dans son ensemble. L'essentiel de cette approche est le principe général énoncé à l'article 3, selon lequel les exploitants devraient prendre toutes les mesures préventives appropriées contre les pollutions, notamment en appliquant les meilleures techniques disponibles leur permettant d'améliorer leur performance environnementale.

Le terme « meilleures techniques disponibles » est défini à l'article 2, paragraphe 11, de la Directive comme étant « le stade le plus efficace et avancé dans le développement des activités et de leurs modes d'exploitation, stade qui démontre l'aptitude pratique de techniques particulières à constituer, en principe, la base de valeurs limites d'émission visant à éviter et, lorsque cela s'avère impossible, à réduire de manière générale les émissions et l'impact sur l'environnement dans son ensemble ». L'article 2, paragraphe 11, continue et précise cette définition comme suit :

Les « techniques » désignent aussi bien les techniques employées que la manière dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et mise à l'arrêt.

Les techniques « disponibles » sont celles mises au point sur une échelle, qui permet leur application dans le contexte du secteur industriel concerné, dans des conditions économiquement et techniquement viables, en prenant en considération les coûts et les avantages, que ces techniques soient utilisées, produites ou non sur le territoire de l'Etat membre intéressé, pour autant que l'exploitant puisse y avoir accès facilement.

Les « meilleures » désignent les techniques les plus efficaces pour atteindre un niveau général élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

Par ailleurs, l'Annexe IV de la Directive contient une liste de « considérations à prendre en compte en général ou dans des cas particuliers lors de la détermination des meilleures techniques disponibles ... compte tenu des coûts et des avantages pouvant résulter d'une mesure et des principes de précaution et de

prévention ». Ces considérations comprennent les informations publiées par la Commission conformément à l'article 16, paragraphe 2.

Les autorités compétentes, responsables de la délivrance des autorisations doivent tenir compte des principes généraux définis à l'article 3 lorsqu'elles établissent les conditions d'autorisation. Ces conditions doivent inclure les valeurs limites d'émission, complétées ou remplacées le cas échéant par des mesures techniques ou des paramètres équivalents. Conformément à l'article 9, paragraphe 4, de la Directive, ces valeurs limites d'émission, ces mesures techniques et paramètres équivalents, doivent être, sans préjudice de conformité aux normes de qualité environnementale, fondés sur les meilleures techniques disponibles ; cela sans prescrire l'utilisation d'une technique ou d'une technologie spécifique mais en prenant en considération les caractéristiques techniques de l'installation concernée, son implantation géographique et les conditions locales environnementales. Dans tous les cas, les conditions d'autorisation doivent inclure des dispositions relatives à la minimisation de la pollution à longue distance ou transfrontière et garantir un niveau de protection de l'environnement élevé dans son ensemble.

Conformément à l'article 11 de la Directive, les États membres ont l'obligation de veiller à ce que les autorités compétentes s'informent ou soient informées de l'évolution des meilleures techniques disponibles.

3. Objectifs de ce document

L'article 16, paragraphe 2 de la Directive impose à la Commission l'organisation d'un « échange d'informations entre les États membres et les industries intéressées sur les meilleures techniques disponibles, sur les règles de contrôle en la matière ainsi que sur leur évolution ». La Commission doit en outre publier les résultats de ces échanges.

Le but de cet échange d'informations est indiqué au considérant 25 de la Directive, qui stipule que « le développement et les échanges d'informations au niveau communautaire en ce qui concerne les meilleures techniques disponibles permettront de réduire les déséquilibres technologiques au sein de la Communauté, favoriseront la diffusion au niveau mondial des valeurs limites et des techniques utilisées dans la Communauté et aideront les États membres dans la mise en œuvre efficace de la présente Directive ».

La Commission (DG de l'environnement) a mis en place un forum d'échange d'informations (FEI) pour aider à la réalisation des travaux prévus à l'article 16, paragraphe 2 et un certain nombre de groupes de travail technique ont été organisés sous l'égide de ce forum. Ce dernier, ainsi que les groupes de travail technique, comprennent des représentations des États membres et de l'industrie, conformément à l'article 16, paragraphe 2.

Les objectifs de cette série de documents sont d'une part de donner un reflet exact de l'échange d'informations qui a été organisé en application de l'article 16, paragraphe 2 et, d'autre part, de fournir des informations de référence aux autorités compétentes pour déterminer les conditions d'autorisation. En fournissant des informations pertinentes concernant les meilleures techniques disponibles, ces documents devraient constituer des outils précieux pour favoriser les performances environnementales.

4. Sources d'informations

Ce document représente un résumé des informations recueillies auprès de différentes sources, qui incluent notamment l'expertise des groupes créés pour aider la Commission dans son travail ; ces sources sont vérifiées par les services de la Commission. A cet égard, nous remercions toutes les personnes, qui ont apporté leur contribution.

5. Compréhension et utilisation de ce document

Les informations contenues dans ce document sont censées servir d'apport pour déterminer les MTD dans certains cas spécifiques. La détermination des MTD ainsi que la fixation des conditions d'autorisation basées sur les MTD devraient toujours être dictés par un seul objectif global, qui est celui d'atteindre un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble.

Le reste de la présente section décrit le type d'informations que l'on trouve dans chaque chapitre de ce document.

Le chapitre 1 contient des informations d'ordre général sur le secteur industriel concerné alors que le chapitre 2 contient des informations d'ordre général sur les techniques et les procédés utilisés dans ce

secteur. Les chapitres 3 à 11 fournissent des informations générales, des informations techniques sur les processus industriels utilisés ainsi que des données concernant les émissions actuelles et les niveaux de consommation, qui reflètent la situation au sein des installations existantes de production de polymères spécifiques et de groupes de polymères au moment de la rédaction du document.

Le chapitre 12 décrit plus en détail les techniques de réduction des émissions et les autres techniques qui sont considérées comme les plus pertinentes pour déterminer les MTD ainsi que les conditions d'autorisation basées sur les MTD. Ces informations comprennent les niveaux de consommation et d'émission qu'il est possible d'atteindre avec cette technique, fournissent une estimation des coûts et des problèmes techniques de réponse croisée aux produits chimiques et indiquent dans quelle mesure la technique peut être appliquée aux installations nécessitant des autorisations IPPC. Il s'agit, par exemple, d'installations nouvelles, existantes ou encore de grandes ou petites installations. Les techniques généralement considérées comme obsolètes ne sont pas prises en compte.

Le chapitre 13 décrit les techniques et les niveaux d'émission et de consommation jugées compatibles avec les MTD au sens large. Il s'agit ainsi de fournir des indications générales sur les niveaux d'émission et de consommation, qui peuvent être considérés comme des valeurs de référence appropriées pour la détermination des conditions d'autorisation basées sur les MTD ou encore pour l'instauration de prescriptions irrévocables et générales mentionnées à l'article 9, paragraphe 8. Il convient toutefois de souligner que ce document ne propose pas de valeurs limites d'émission. Pour déterminer les conditions d'autorisation spécifiques, il faudra tenir compte des facteurs locaux inhérents au site, tels que les caractéristiques techniques de l'installation concernée, son implantation géographique et les conditions environnementales locales. Dans le cas d'installations existantes, il faudra aussi tenir compte de la viabilité économique et technique des améliorations à apporter aux équipements existants. Même l'unique objectif d'assurer un niveau élevé de protection de l'environnement dans son ensemble impliquera souvent des jugements compromis entre différents types d'impact environnemental et ces jugements seront souvent influencés par des considérations locales.

Bien qu'il ait été fait une tentative d'aborder certaines de ces questions, il n'est pas possible de les étudier toutes de façon exhaustive dans ce document. Les techniques et les niveaux présentés au chapitre 11 ne seront donc pas toujours adaptés à toutes les installations. D'autre part, l'obligation d'assurer un niveau élevé de protection de l'environnement incluant la minimisation de la pollution à longue distance ou transfrontière implique que les conditions d'autorisation ne puissent pas être fixées sur la base de considérations purement locales. Il relève donc de la plus grande importance que les autorités compétentes en matière d'autorisation prennent en compte toutes les informations mentionnées dans ce présent document.

Étant donné que les meilleures techniques disponibles évoluent dans le temps, le présent document sera revu et mis à jour en fonction des besoins. Tous les commentaires et toutes les observations devront être communiqués au Bureau Européen IPPC, à l'Institut de prospective technologique (l'Institute for Prospective Technological Studies) à l'adresse suivante :

Edificio Expo WTC, C/Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Séville, Espagne

Tel : +34.95.4488.284

Fax : +34.95.4488.426

e-mail : JRC-IPTS-EIPPCB@cec.eu.int

Internet : <http://eippcb.jrc.es>

Document de référence sur les meilleures techniques disponibles pour la fabrication des polymères

<u>RÉSUMÉ</u>	ERREUR! SIGNET NON DÉFINI.
<u>PREFACE</u>	X
<u>PORTEE</u>	XXV
<u>1</u>	<u>INFORMATIONS GÉNÉRALES CONCERNANT LA PRODUCTION DE</u>
<u>POLYMÈRES</u>	<u>1</u>
1.1	<u>Définition</u> 1
1.2	<u>Structure</u> 1
1.3	<u>Propriétés</u> 6
1.3.1	<u>Propriétés générales</u> 6
1.3.2	<u>Propriétés thermiques</u> 6
1.3.2.1	<u>Thermoplastiques</u> 6
1.3.2.2	<u>Thermodurcissables</u> 6
1.3.2.3	<u>Caoutchoucs ou élastomères</u> 6
1.3.2.4	<u>Elastomères thermoplastiques</u> 7
1.4	<u>Principales utilisations</u> 7
1.4.1	<u>Domaines d'application</u> 7
1.4.2	<u>Technologies de traitement</u> 9
1.5	<u>Principaux produits</u> 9
1.5.1	<u>Polymères à base de pétrole brut</u> 9
1.5.2	<u>Polymères issus de ressources renouvelables</u> 11
1.5.3	<u>Polymères biodégradables</u> 11
1.6	<u>Production et marché</u> 12
1.6.1	<u>Généralités</u> 12
1.6.2	<u>Allemagne</u> 18
1.6.3	<u>France</u> 20
1.6.4	<u>Espagne</u> 22
1.6.5	<u>Belgique</u> 24
<u>2</u>	<u>TECHNIQUES ET PROCÉDES GÉNÉRAUX UTILISÉS DANS LA FABRICATION</u>
<u>DE POLYMERES</u>	<u>25</u>
2.1	<u>Matières premières et exigences relatives aux matières premières</u> 25
2.2	<u>Energie</u> 26
2.3	<u>Réactions chimiques</u> 26
2.3.1	<u>Polymérisation (réaction de croissance en chaîne)</u> 27
2.3.1.1	<u>Réactions générales</u> 27
2.3.1.2	<u>Caractéristiques</u> 28
2.3.2	<u>Polycondensation (réaction de croissance par étapes)</u> 30
2.3.2.1	<u>Réactions générales</u> 30
2.3.2.2	<u>Caractéristiques</u> 31
2.3.3	<u>Polyaddition</u> 31
2.4	<u>Procédés de fabrication</u> 31
2.4.1	<u>Polymérisation en suspension</u> 31
2.4.2	<u>Polymérisation en masse</u> 32
2.4.3	<u>Polymérisation en émulsion</u> 32
2.4.4	<u>Polymérisation en phase gazeuse</u> 33
2.4.5	<u>Polymérisation en solution</u> 33
2.4.6	<u>Résumé des procédés</u> 34
<u>3</u>	<u>POLYOLEFINES</u> <u>35</u>
3.1	<u>Informations générales</u> 35
3.1.1	<u>Polyéthylène</u> 35
3.1.1.1	<u>Polyéthylène à basse densité (PEBD)</u> 36
3.1.1.2	<u>Polyéthylène à haute densité (PEHD)</u> 36

3.1.1.3	Polyéthylène linéaire à basse densité (PEBDL)	37
3.1.2	Polypropylène (PP)	37
3.2	Procédés et techniques utilisées dans la fabrication des polyoléfines	39
3.2.1	Procédés alternatifs	39
3.2.1.1	Procédés de polyéthylène à basse densité	39
3.2.1.2	Procédés de polyéthylène linéaire à basse densité	39
3.2.1.3	Procédés de polyéthylène à haute densité	40
3.2.2	Polyéthylène à basse densité	41
3.2.2.1	Réacteur autoclave	43
3.2.2.2	Réacteur tubulaire	44
3.2.2.3	Paramètres techniques	44
3.2.2.4	Autres polymères à base d'éthylène fabriqués par le procédé à haute pression	45
3.2.3	Polyéthylène haute densité	45
3.2.3.1	Procédés en suspension	47
3.2.3.1.1	Réacteurs sous agitation	47
3.2.3.1.2	Procédés avec réacteur en boucle	49
3.2.3.2	Procédés en phase gazeuse	51
3.2.3.3	Procédé combiné en phase gazeuse / en suspension	53
3.2.3.4	Paramètres techniques	55
3.2.4	Polyéthylène linéaire basse densité (PEBDL)	55
3.2.4.1	Procédé en solution	55
3.2.4.2	Réacteur à lit fluidisé	56
3.2.4.3	Paramètres techniques	56
3.2.5	Polypropylène	57
3.2.5.1	Catalyseurs utilisés pour la production de polypropylène	57
3.2.5.1.1	1ère génération de catalyseurs	57
3.2.5.1.2	2ème génération de catalyseurs	57
3.2.5.1.3	3ème génération de catalyseurs	58
3.2.5.1.4	4ème génération de catalyseurs	58
3.2.5.1.5	5ème génération de catalyseurs	58
3.2.5.1.6	Catalyseurs métallocènes	58
3.2.5.2	Procédés en suspension	58
3.2.5.2.1	Le procédé Sphéripol	61
3.2.5.2.2	Le procédé Hypol	62
3.2.5.2.3	Le procédé Borstar	62
3.2.5.3	Procédés en phase gazeuse	63
3.2.5.3.1	Procédé en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé	63
3.2.5.3.2	Procédé en phase gazeuse dans un réacteur vertical	64
3.2.5.3.3	Procédé en phase gazeuse dans un réacteur horizontal	67
3.2.5.3.4	Paramètres techniques	68
3.3	Niveaux d'émission et de consommation actuels	69
3.3.1	Le polyéthylène à basse densité (PEBD)	70
3.3.2	Les copolymères PEBD (copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA))	71
3.3.3	Polyéthylène à haute densité (PEHD)	72
3.3.4	Polyéthylène linéaire basse densité (PEBDL)	74
3.3.5	Polypropylène (PP)	75
3.3.6	Paramètres économiques pour la production de polyéthylène	76
4.	POLYSTYRENE	77
4.1	Généralités	77
4.1.1	Polystyrène de grade général (GPPS)	77
4.1.2	Polystyrène à fort impact (HIPS)	78
4.1.3	Polystyrène expansé (EPS)	79
4.2	Procédés et techniques utilisés dans la production de polystyrène	79
4.2.1	Vue d'ensemble du procédé	79
4.2.1.1	Chimie de la production de polystyrène	79
4.2.1.1.1	Initiation	80
4.2.1.1.2	Propagation	80
4.2.1.1.3	Transfert de chaînes	80
4.2.1.1.4	Rupture	80
4.2.1.2	Matières premières	81
4.2.1.2.1	Styrène	81
4.2.1.2.2	Initiateurs de radical libre	81

4.2.1.2.3	Les agents de transfert de chaîne	81
4.2.1.2.4	Stabilisateurs	81
4.2.1.2.5	Lubrifiants internes et lubrifiants de moule	81
4.2.1.2.6	Colorants	81
4.2.1.2.7	Caoutchouc	82
4.2.2	Procédé du polystyrène de grade général (GPPS)	82
4.2.2.1	Description du procédé	82
4.2.2.2	Paramètres techniques	83
4.2.3	Procédé du polystyrène à fort impact (HIPS)	85
4.2.3.1	Description du procédé	85
4.2.3.2	Paramètres techniques	86
4.2.4	Procédé du polystyrène expansé (EPS)	88
4.2.4.1	Description du procédé	88
4.2.4.2	Paramètres techniques	89
4.3	Niveaux d'émission et de consommation actuels	91
4.3.1	Polystyrène de grade général (GPPS)	91
4.3.2	Polystyrène à fort impact (HIPS)	93
Gaz	94	
4.3.3	Polystyrène expansé (PSE)	95
5	CHLORURE DE POLYVINYLE	97
5.1	Généralités	97
5.2	Procédés et techniques utilisés dans la production de chlorure de polyvinyle	99
5.2.1	Matières premières	99
5.2.1.1	Chlorure de vinyle monomère (CVM)	99
5.2.1.2	Utilités en contact avec les fluides de procédé	99
5.2.1.3	Produits chimiques de procédé	99
5.2.2	Fourniture du CVM, stockage et déchargement	99
5.2.3	Polymérisation	100
5.2.3.1	Caractéristiques communes	100
5.2.3.2	Le procédé de PVC en suspension	100
5.2.3.3	Le procédé de PVC en émulsion	101
5.2.4	Stripage	104
5.2.5	Séchage	105
5.2.6	Tamisage et broyage	105
5.2.7	Récupération du CVM	105
5.2.8	Traitement de l'eau	106
5.3	Niveaux d'émission et de consommation actuels	106
5.3.1	Critères industriels	106
5.3.2	Emissions	107
5.3.2.1	Le procédé en suspension PVC	107
5.3.2.2	PVC en émulsion	108
5.3.3	Consommation d'énergie	108
5.3.4	Données d'émission d'une installation de référence de fabrication du S-PVC	109
6	POLYESTER INSATURE	110
6.1	Généralités	110
6.2	Procédés et techniques utilisés dans la production de polyesters insaturés	112
6.2.1	Matières premières	112
6.2.1.1	Monomères	113
6.2.1.2	Monomères réactifs	113
6.2.1.3	Les renforts et les accélérateurs	113
6.2.1.4	Inhibiteurs	113
6.2.1.5	Additifs et matières de remplissage	113
6.2.2	Problèmes de sécurité du procédé	113
6.2.3	Disposition de l'usine et exploitation	114
6.2.4	Stockage	116
6.2.5	Polycondensation	116
6.2.5.1	Production du polyester orthophthalique et isophthalique	116
6.2.5.1.1	Réaction	116
6.2.5.1.2	Mélange	117
6.2.5.1.3	Finissage	117
6.2.5.2	Procédé de production du polyester dicyclopentadiène (DCPD)	117

6.2.5.2.1	Réaction	117
6.2.5.3	Procédé de production de la résine vinyle ester	119
6.2.5.3.1	Saturation des groupes époxy	119
6.2.5.3.2	Mélange	119
6.2.5.4	Finissage	119
6.2.6	Durcissement	119
6.3	Niveaux d'émission et de consommation actuels	120
6.3.1	Données d'émission et de consommation d'une installation de référence	122
6.3.2	Sources d'impact sur l'environnement	122
7	CAOUTCHOUCS BUTADIENE – STYRENE POLYMERISES EN EMULSION	123
7.1	Généralités	123
7.2	Les procédés et les techniques utilisées dans la production du caoutchouc de styrène-butadiène en émulsion	126
7.2.1	Préparation de balles de caoutchouc	127
7.2.2	Extension à l'huile	127
7.2.3	Latex ESBR	128
7.2.4	Paramètres techniques	129
7.3	Niveaux de consommation et d'émission actuels	130
8	CAOUTCHOUC POLYMERISE EN SOLUTION CONTENANT DU BUTADIENE	131
8.1	Généralités	131
8.1.1	Polybutadiène (caoutchouc butadiène. CB)	132
8.1.2	Caoutchouc butadiène-styrène en solution (SSBR)	133
8.1.3	Copolymères blocs de styrène (SBC)	133
8.2	Procédés et techniques utilisés	135
8.2.1	Section de purification	136
8.2.2	Section de polymérisation	136
8.2.3	Section d'hydrogénation	136
8.2.4	Section de mélangeage	136
8.2.5	Evacuation du solvant et récupération	136
8.2.5.1	Stripping-vapeur	137
8.2.5.2	Extrusion par dévolatilisation	137
8.2.5.3	Elimination de l'eau des caoutchoucs par stripping vapeur	138
8.2.5.4	Emballage	138
8.2.6	Paramètres techniques pour des usines typiques de production du caoutchouc en solution	139
8.3	Niveaux d'émission et de consommation réels	140
9	POLYAMIDES	141
9.1	Généralités	141
9.2	Procédés et techniques utilisés dans la production des polyamides	142
9.2.1	Polyamide 6	142
9.2.1.1	Généralités sur les processus	142
9.2.1.1.1	Polymérisation	143
9.2.1.1.2	Découpage	143
9.2.1.1.3	Extraction	143
9.2.1.1.4	Séchage	143
9.2.1.1.5	Traitement des eaux d'extraction	143
9.2.1.2	Polymérisation en continu du PA 6	143
9.2.1.3	Polymérisation en discontinu du PA 6	144
9.2.2	Polyamide 66	145
9.2.2.1	Procédés génériques	145
9.2.2.2	Polymérisation continue du PA 66	145
9.2.2.3	Polymérisation discontinue du PA 66	147
9.2.3	Techniques de filage	149
9.2.3.1	Généralités sur les processus	149
9.2.3.1.1	Stockage et post polymérisation	149
9.2.3.1.2	Filage	149
9.2.3.1.3	Etirage et bobinage	149
9.2.3.2	Traitement des fils textiles	149
9.2.3.3	Traitement des fils techniques	150

9.2.3.4	Traitement des fibres artificielles et synthétiques à filer	151
9.2.3.5	Traitement des fils BCF	153
9.3	Niveaux d'émission et de consommation actuels	155
9.3.1	Production de polyamides	155
9.3.2	Filage des polyamides	155
9.3.3	Sources potentielles de pollution des procédés de production de polyamide	155
9.3.3.1	Energie	155
9.3.3.2	Eau	155
9.3.3.3	Eaux usées	155
9.3.3.4	Emissions gazeuses	156
9.3.3.5	Déchets	156
10	FIBRES DE POLYETHYLENE TEREPHTALATE	162
10.1	Généralités	162
10.2	Procédés et techniques utilisés dans la production de fibres PET	164
10.2.1	Polycondensation continue basée sur le diméthyl-téréphtalate (DMT)	164
10.2.2	Polycondensation continue basée sur l'acide téréphtalique purifié (PTA)	165
10.2.3	Post-condensation continue à l'état solide	166
10.2.3.1	Description du procédé	166
10.2.3.2	Paramètres techniques	167
10.2.4	Post-condensation continue à l'état solide	167
10.2.4.1	Description du procédé	167
10.2.4.2	Paramètres techniques	168
10.2.5	Polycondensation discontinue basée sur le DMT	169
10.2.6	Production des granulés pour la filature	170
10.2.7	Production de fibres artificielles et synthétiques à filer	170
10.2.8	Production de fils continus	171
10.3	Niveaux d'émissions et de consommation réels	173
10.3.1	Réaction de polycondensation continue basée sur le DMT, le PTA et les procédés discontinus DMT-BPU	173
10.3.2	Procédé de post-condensation	174
10.3.3	Traitement du PET	174
11	PRODUCTION DE FIBRES DE VISCOSE	175
11.1	Généralités	175
11.2	Procédés et techniques utilisés dans la production de fibres de viscose	175
11.2.1	Procédés et produits	175
11.2.2	Production des fibres discontinues	177
11.2.2.1	Processus d'alcalinisation et de prématuration	177
11.2.2.2	Procédé de dialyse	177
11.2.2.3	Procédé de sulfuration	177
11.2.2.4	Etape de maturation	178
11.2.2.5	Filature	178
11.2.2.6	Post-traitement	178
11.2.2.7	Séchage et emballage	179
11.2.3	Production de fils continus	179
11.2.4	Fibres Lyocell	180
11.3	Niveaux d'émissions et de consommation réels	181
12	TECHNIQUES À PRENDRE EN CONSIDÉRATION POUR LA DÉTERMINATION DES MTD DANS LA FABRICATION DES POLYMÈRES	184
12.1	Techniques génériques	184
12.1.1	Outils de gestion environnementale	184
12.1.2	Conception des équipements	192
12.1.3	Evaluation et mesure des émissions et pertes fugitives	193
12.1.4	Maintenance et surveillance des équipements	194
12.1.5	Réduction des émissions poussiéreuses	195
12.1.6	Minimisation des interruptions de fabrication et des démarrages d'usine	196
12.1.7	Systèmes de confinement	197
12.1.8	Prévention de la pollution de l'eau	197
12.1.9	Post-traitement des flux de purge d'air provenant de l'unité de finissage et des événements de réacteurs	198
12.1.10	Systèmes de torchage et minimisation des flux torchés	200

12.1.11	Utilisation de l'électricité et de la vapeur récupérées des installations de cogénération...	201
12.1.12	Récupération de la chaleur exothermique de réaction au travers de la production de vapeur à basse pression	202
12.1.13	Utilisation d'une pompe à engrenages à la place ou en combinaison avec une extrudeuse	203
12.1.14	Extrusion - mélangeage	204
12.1.15	Réutilisation des déchets	205
12.1.16	Dispositifs de raclage	205
	Système conventionnel	206
12.1.17	Tampon eaux usées	207
12.1.18	Traitement des eaux usées	208
12.2	Techniques PE	209
12.2.1	Récupération de monomères depuis les compresseurs alternatifs	209
12.2.2	La récupération des effluents gazeux générés par les extrudeuses	210
12.2.3	Émissions en provenance des unités de finissage et de stockage	210
12.2.3.1	Réduire la teneur en hydrocarbure du polyéthylène dans l'unité d'extrusion	210
12.2.3.2	Optimisation du stripping dans les procédés en suspension (PP, PEHD)	211
12.2.3.3	Condensation du solvant	212
12.2.3.4	Sélection du solvant et du comonomère pour les procédés de PE	212
12.2.3.5	Description pendant l'étape d'extrusion pour les procédés de PEBD et PEBDL	214
12.2.3.6	L'oxydation thermique pour traiter des flux d'air de purge en provenance des silos de produits	216
12.2.4	Augmentation maximale de la concentration de polymère dans le système du réacteur	217
12.2.5	Livraison du produit dans la forme initiale des particules	218
12.2.6	Systèmes d'eau de refroidissement en boucle fermée	218
12.3	Techniques PS	219
12.3.1	GPPS	220
12.3.2	HIPS	221
12.3.3	PSE	222
12.4	Techniques PVC	223
12.4.1	Prévention des émissions issues des installations de stockage	223
12.4.2	Prévention des émissions issues des équipements de déchargement du CVM	224
12.4.3	Prévention des émissions issues de la polymérisation	225
12.4.4	Dégazage	226
12.4.5	Prévention des émissions de poussières dues au séchage	227
12.4.6	Traitement des gaz d'échappement du système de récupération	228
12.4.7	Prévention et contrôle des émissions fugitives de CVM	229
12.4.8	Prévention des émissions accidentelles de CVM	230
12.5	Techniques UP (polyester insaturé)	231
12.5.1	Technologies pour le traitement des rejets gazeux	231
12.5.2	Traitement thermique des eaux usées	232
12.5.3	Traitement biologique des eaux usées	232
12.6	Techniques pour le ESB	234
12.6.1	Stockage	236
12.7	Techniques pour les fibres de viscose	237
12.7.1	Aménagements pour les métiers à filer	237
12.7.2	Récupération du CS ₂ au moyen de la condensation	238
12.7.3	Récupération du CS ₂ par adsorption du charbon actif	239
12.7.3.1	Récupération du CS ₂ uniquement	239
12.7.3.2	Récupération du CS ₂ et du soufre élémentaire	240
12.7.4	Désulfuration avec la production de H ₂ SO ₄	241
12.7.4.1	Procédé catalytique par voie humide (simple couche catalytique)	241
12.7.4.2	Procédé catalytique à double contact par voie humide et sèche	242
12.7.5	Récupération du sulfate des bains de filage	242
12.7.6	Traitement des flux d'eaux usées contenant du ZnSO ₄	243
12.7.7	Réduction anaérobie du sulfate	244
12.7.8	Traitement des déchets non dangereux	245
12.7.9	Traitement biologique des eaux usées	246
13	MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES	248
	MTD générique	249
	MTD spécifiques aux polymères	249
13.1	MTD génériques	250
13.2	MTD pour la production de polyoléfine	253

13.3	MTD pour la production de polystyrène.....	257
13.4	MTD pour la production de PVC	261
13.5	MTD pour la production de polyesters insaturés.....	264
13.6	MTD pour la production d'ESBR.....	265
13.7	MTD pour les caoutchoucs butadiène polymérisés en solution.....	267
13.8	MTD pour la production de polyamides.....	268
13.9	MTD pour la production de fibres de polyéthylène-téréphtalate.....	269
13.10	MTD pour la production de fibres de viscose.....	270
14	TECHNIQUES ÉMERGENTES.....	272
14.1	Procédé de régénération de chaleur catalytique pour la récupération de H₂SO₄ dans la production de fibres de viscose	272
15	CONCLUSIONS.....	274
ANNEXES	282

Liste des figures

Figure 1.1 : Structures de base des polymères	1
Figure 1.2 : Composition chimique de copolymères AB linéaires	2
Figure 1.3 : Composition d'un copolymère greffé	3
Figure 1.4 : Des courbes normalisées de distribution de masse molaire de deux échantillons différents de polyéthylène	5
Figure 1.5 : Principales utilisations pour les polymères en 2003	8
Figure 1.6 : Classification des polymères thermoplastiques	10
Figure 1.7 : Comparaison de l'évolution de la production de polymères, de l'acier et de l'aluminium	13
Figure 1.8 : Consommation de polymères annuelle par personne en Europe Occidentale (UE-15)	14
Figure 1.9 : Développement et évolution des marges des produits polymères (par exemple le polypropylène)	16
Figure 1.10 : Evolution de la production de polymères comparée à celle de l'acier et de l'aluminium	18
Figure 1.11 : Répartition du PIB de l'industrie chimique espagnole	22
Figure 2.1 : Procédé général de fabrication	25
Figure 2.2 : Polymérisation par ouverture d'une double liaison (d'éthylène, par exemple)	27
Figure 2.3 : Courbe énergétique de l'homopolymérisation	28
Figure 2.4 : Vue schématique d'une réaction de polycondensation	30
Figure 2.5 : Vue schématique d'une réaction de polyaddition	31
Figure 3.1 : Structure moléculaire du PEBD	36
Figure 3.2 : Structure moléculaire du PEHD	36
Figure 3.3 : Distributions de masse moléculaire du PEHD	37
Figure 3.4 : Structure moléculaire du PEBDL	37
Figure 3.5 : Unité de base du polypropylène	38
Figure 3.6 : Structures moléculaires du polypropylène	38
Figure 3.7 : Diagramme de principe décrivant la production PEBD	43
Figure 3.8 : Diagramme de principe d'un réacteur sous agitation PEHD	49
Figure 3.9 : Diagramme de principe d'une boucle PEHD	51
Figure 3.10 : Diagramme de principe décrivant le procédé PEHD en phase gazeuse	53
Figure 3.11 : Diagramme de principe décrivant le procédé PEHD en suspension/en phase gazeuse	54
Figure 3.12 : Schéma de principe décrivant le procédé en solution PEBDL	56
Figure 3.13 : Schéma de principe décrivant le procédé en suspension traditionnel (« suspension épaisse »)	60
Figure 3.14 : Schéma de principe du procédé de production du polypropylène de type Spheripol	61
Figure 3.15 : Schéma de principe du procédé en phase gazeuse sur lit fluidisé du polypropylène	64
Figure 3.16 : Schéma de principe du procédé en phase gazeuse du polypropylène dans un réacteur vertical	66
Figure 3.17 : Schéma de principe du procédé en phase gazeuse du propylène d'un réacteur horizontal	68
Figure 3.18 : Méthode d'interprétation des données d'émission et de consommation dans cette section	69
Figure 4.1 : Structure moléculaire du polystyrène	77
Figure 4.2 : Structure moléculaire du polystyrène HIPS	78
Figure 4.3 : Chaîne de propagation dans le procédé du polystyrène	80
Figure 4.4 : Schéma de principe du procédé GPPS	82
Figure 4.5 : Schéma de principe du procédé HIPS	86
Figure 4.6 : Schéma de principe du procédé PSE	88
Figure 5.1 : Schéma de principe d'un procédé S-PVC	101
Figure 5.2 : Schéma de principe d'un procédé E-PVC	103
Figure 6.1 : Schéma d'une réaction de condensation de base pour la production de résines de polyester insaturé	110
Figure 6.2 : Schéma de principe d'un procédé de production UP	115
Figure 7.1 : Répartition de la production des caoutchoucs synthétiques	123
Figure 7.2 : Principales applications de l'ESBR	125
Figure 7.3 : Schéma fonctionnel du procédé de production de l'ESBR	126
Figure 8.1 : Organigramme principal d'un procédé de polymérisation en solution	135
Figure 9.1 : Réaction de base des polyamides de type AB	141
Figure 9.2 : Réaction de base des polyamides de type AA-BB	141
Figure 9.3 : Principaux domaines d'application des polyamides	142
Figure 9.4 : Schéma de principe du procédé de polymérisation en continu du PA 6	144
Figure 9.5 : Schéma de principe du procédé de polymérisation en discontinu du PA 6	145
Figure 9.6 : Schéma de principe du procédé de concentration du sel pour la production de PA 66	146
Figure 9.7 : Schéma de principe du procédé de polymérisation en continu du PA 66	147

Figure 9.8 : Schéma de principe du procédé de polycondensation en discontinu du PA 66	148
Figure 9.9 : Schéma de principe du procédé de filage des fils textiles	150
Figure 9.10: Schéma du procédé de filage des fils techniques	151
Figure 9.11 : Schéma de principe du traitement des fibres discontinues	153
Figure 9.12 : Schéma du procédé de traitement des fils BCFs	154
Figure 10.1 : Réaction de base de l'éthylène glycol avec l'acide téréphtalique	162
Figure 10.2 : Organigramme du procédé PET DMT	165
Figure 10.3 : Organigramme du procédé PET TPA	165
Figure 10.4 : Organigramme de la polymérisation à l'état solide	167
Figure 10.5 : Vue schématique du procédé discontinu à l'état solide	168
Figure 10.6 : Organigramme du procédé DMT-BPU	169
Figure 10.7 : Organigramme de la production des granulés de filature	170
Figure 10.8 : Organigramme de la filature des fibres artificielles et synthétiques à filer	171
Figure 10.9 : Organigramme du finissage et de l'apprêtage des fibres artificielles et synthétiques à filer	171
Figure 10.10 : Organigramme de la production des fils continus	172
Figure 11.1 : Schéma de principe du procédé de production de la fibre de viscose	176
Figure 11.2 : Schéma de principe du procédé Lyocell	181
Figure 12.1 : Vue schématique d'une pompe à engrenages	203
Figure 12.2: Vue schématique du processus de condensation de CS₂ de la production des fibres de viscose	238
Figure 12.3: Vue schématique du traitement biologique des eaux usées	246
Figure 14.1 : Désulfuration et production de H₂SO₄ par catalyse double	272

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Consommation de thermoplastiques et thermodurcissables en Europe occidentale en 2001, 2002 et 2003	15
Tableau 1.2 : Consommation des industries de traitement du plastique par pays, nouveaux Etats membres et nouveaux pays adhérents, 2003	15
Tableau 1.3 : Consommation de polymères dans les nouveaux Etats membres et dans les nouveaux pays adhérents par type de plastique, 2003	16
Tableau 1.4 : coûts des matières premières de 1993 à 1999	17
Tableau 1.5 : Production de produits pour l'UE-25 + Norvège + Suisse	17
Tableau 1.6 : Capacité productive des plastiques commerciaux en Europe occidentale en 2003	17
Tableau 1.7 : structure de l'industrie de polymères allemande en 1998	19
Tableau 1.8 : production de polymères commerciaux en Allemagne en 2003	19
Tableau 1.9 : Nombre de producteurs allemands de polymères commerciaux	19
Tableau 1.10 : Chiffres-clés économiques de l'industrie de fabrication de polymères française en 2000	20
Tableau 1.11 : Données de base de l'industrie de polymère française en 2000	20
Tableau 1.12 : Chiffres de production de l'industrie espagnole de polymères en 2002	23
Tableau 1.13 : Chiffres de production des principaux polymères en Belgique (capacité productive en 2003)	24
Tableau 2.1 : Rapport entre le degré de polymérisation et la vitesse de conversion dans une réaction de croissance par étapes	30
Tableau 2.2 : Matrice produit – procédé pour certains polymères	34
Tableau 3.1 : Evolution de la consommation de polyéthylène	35
Tableau 3.2 : Principaux sites de production de polyéthylène en Europe occidentale en 2001	35
Tableau 3.3 : Production du polypropylène en Europe occidentale de 2000 à 2002	37
Tableau 3.4 : Paramètres techniques du PEBD	45
Tableau 3.5 : Vue d'ensemble du procédé PEHD	47
Tableau 3.6 : Paramètres techniques du PEHD	55
Tableau 3.7 : Paramètres techniques du PEBDL	57
Tableau 3.8 : Paramètres techniques du PP	68
Tableau 3.9 : Données sur les émissions et les consommations des usines PEBD	71
Tableau 3.10 : Données sur les émissions et les consommations par tonne du copolymère EVA	72
Tableau 3.11 : Données sur les émissions et les consommations des usines PEHD	73
Tableau 3.12 : Données sur les émissions et les consommations des usines PEHD en Allemagne	73
Tableau 3.13 : Données sur les émissions et les consommations des usines PEHDL	74
Tableau 3.14 : Paramètres économiques de la production de polyéthylène	76
Tableau 4.1 : Développement de l'usage du polystyrène au niveau mondial en Mt/an	77
Tableau 4.2 : Producteurs de PS (GPPS + HIPS) dans l'UE-15 en 2000	78
Tableau 4.3 : Producteurs de PSE dans l'UE-15 en 2000	79
Tableau 4.4 : Paramètres techniques du GPPS	83
Tableau 4.5 : Résumé du procédé GPPS	84
Tableau 4.6 : Paramètres techniques du HIPS	86
Tableau 4.7 : Résumé du procédé HIPS	87
Tableau 4.8 : Paramètres techniques du PSE	89
Tableau 4.9 : Résumé du procédé PSE	90
Tableau 4.10 : Données d'émission et de consommation par tonne de produit des usines GPPS	91
Tableau 4.11 : Sources des émissions générées durant le procédé GPPS	92
Tableau 4.12 : Données d'émission et de consommation par tonne de produit des usines HIPS	93
Tableau 4.13 : Sources des émissions générées durant le procédé HIPS	94
Tableau 4.14 : Données d'émission et de consommation par tonne de produit des usines PSE	95
Tableau 4.15 : Sources des émissions générées durant le procédé PSE	96
Tableau 5.1 : Production de PVC en Europe occidentale	98
Tableau 5.2 : Sites de production européens et capacités en kilotonnes pour 1999	98
Tableau 5.3 : Caractéristiques typiques des procédés E-PVC	104
Tableau 5.4 : Emissions CVM selon OSPAR et ECVM	107
Tableau 5.5 : Données concernant les émissions du S-PVC en g/tonne comme indiqué par l'ECVM	107
Tableau 5.6 : Emissions de poussière et de CVM issues des usines de référence allemandes S-PVC	108
Tableau 5.7 : Données concernant les émissions du E-PVC en g/tonne comme indiqué par l'ECVM	108
Tableau 5.8 : Emissions de poussière et de CVM issues des usines de référence allemandes E-PVC	108
Tableau 5.9 : Consommation d'énergie typique des procédés PVC	108
Tableau 5.10 : Données de consommation d'une usine S-PVC	109
Tableau 5.11 : Emissions CVM des différents points sources	109

Tableau 5.12 : Emissions dans l'eau de l'usine S-PVC	109
Tableau 6.1 : Production de UP en Europe occidentale en 2000 - 2002	111
Tableau 6.2 : Sites de production de UP en Europe	111
Tableau 6.3 : Résumé des matières premières utilisées dans les procédés de production UP	112
Tableau 6.4 : Niveaux maximums d'émission et de consommation actuels	120
Tableau 6.5 : Valeurs industrielles des bonnes pratiques concernant les niveaux d'émission et de consommation	121
Tableau 6.6 : Données de consommation d'eau et d'énergie pour les usines UP	122
Tableau 6.7 : Valeurs des émissions dans l'air	122
Tableau 7.1 : Producteurs européens d'ESBR, emplacements et capacité	124
Tableau 7.2 : Paramètres techniques du procédé ESBR	129
Tableau 7.3 : Données d'émission et de consommation des usines ESBR	130
Tableau 8.1 : Répartition du volume de production des principaux types de caoutchoucs synthétiques	131
Tableau 8.2 : Sociétés et capacités productives des 15 usines de caoutchouc en solution en Europe	132
Tableau 8.3 : Paramètres techniques pour des usines de production en solution	139
Tableau 8.4 : Niveaux d'émission communiqués par 16 usines au sein de l'UE	140
Tableau 9.1 : Production de polyamides en Europe de durant la période 2000 - 2002	142
Tableau 9.2 : Données relatives aux eaux usées liées à la fabrication de polyamides	156
Tableau 9.3 : Niveaux d'émission et de consommation issus des procédés de production des polyamides	157
Tableau 9.4 : Niveaux d'émission et de consommation issus des procédés de production des polyamides	158
Tableau 9.5 : Valeurs d'émission et de consommation issues du procédé de production en continu du PA6	159
Tableau 9.6 : Valeurs d'émission et de consommation issues du procédé de production en discontinu du PA6	159
Tableau 9.7 : Valeurs d'émission et de consommation issues du procédé de production en continu du PA66	159
Tableau 9.8 : Valeurs d'émission et de consommation issues du procédé de production en discontinu du PA66	160
Tableau 9.9 : Valeurs d'émission et de consommation issues du procédé de filage des fils textiles	160
Tableau 9.10 : Valeurs d'émission et de consommation issues des procédés de traitement des fils PA BCF et des fibres discontinues	161
Tableau 10.1 : Production européenne de PET de 2000 à 2002	162
Tableau 10.2 : Paramètres techniques de la phase de post-condensation continue à l'état solide	167
Tableau 10.3 : Paramètres techniques de la phase de post-condensation discontinue à l'état solide	168
Tableau 10.4 : Données d'émissions et de consommation des procédés de fabrication du PET	173
Tableau 10.5 : Données d'émission et de consommation des procédés post-condensation	174
Tableau 10.6 : Données d'émissions et de consommation des techniques de fabrication du PET	174
Tableau 11.1 : Données d'émission et de consommation pour la production de fibres artificielles et synthétiques à filer (fibres discontinues)	182
Tableau 11.2 : Données d'émission et de consommation pour la production de fils continus	183
Tableau 12.1 : Plan de présentation des techniques décrites dans ce chapitre	184
Tableau 12.2 : Facteurs économiques pour la conception des équipements	192
Tableau 12.3 : Répartition des coûts pour l'installation d'une nouvelle pompe	193
Tableau 12.4 : Rendement et effets croisés des techniques de traitement des COV	199
Tableau 12.5 : Rendement énergétique des systèmes de cogénération de différentes tailles	202
Tableau 12.6 : Comparaison des coûts entre un système conventionnel et un système de racleage de tuyauterie	206
Tableau 12.7 : Teneur en monomère dans le copolymère EVA avec et sans équipement de dégazage	215
Tableau 12.8 : Coûts d'exploitation par tonne de produit d'homopolymère (2 MFI) avec (B) et sans (A) extrusion avec dégazage	215
Tableau 12.9 : Schéma de puissance pour les techniques de réduction des émissions dans les procédés PS	219
Tableau 12.10 : Techniques utilisées dans les procédés GPPS	220
Tableau 12.11 : Techniques utilisées dans les procédés HIPS	221
Tableau 12.12 : Techniques utilisées dans les procédés PSE	222
Tableau 12.13 : Techniques utilisées dans les procédés ESBR	234
Tableau 13.1 : Comment combiner les MTD décrites dans ce chapitre pour chaque type de polymère ?	249
Tableau 13.2 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de PEBD	254
Tableau 13.3 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de copolymères PEBD	255

Tableau 13.4 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de PEHD	255
Tableau 13.5 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de PEBDL	256
Tableau 13.6 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de polystyrène courant	258
Tableau 13.7 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de HIPS	259
Tableau 13.8 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de polystyrène expansé	260
Tableau 13.9 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD pour la production de polychlorure de vinyle	263
Tableau 13.10 : Divergence de vues - Niveaux d'émission associés aux MTD	263
Tableau 13.11 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD pour la production de PI	264
Tableau 13.12 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD pour la production d'ESBR par tonne de produit	266
Tableau 13.13 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD pour la production de fibres de viscose	271
Figure 15.1 : Historique des travaux pour ce document	274

PORTEE

Les catégories d'activités industrielles visées à l'article 1 de la Directive IPPC sont définies en Annexe I. La section 4 de l'Annexe I concerne l'industrie chimique. Ce document est essentiellement axé sur la fabrication industrielle de polymères en usine. Il concerne, plus particulièrement, les rubriques des sections suivantes de l'Annexe I de la Directive IPPC :

- 4.1. Installations chimiques destinées à la fabrication de produits chimiques organiques de base, tels que :
- (a) les matières plastiques de base (polymères, fibres synthétiques et fibres à base de cellulose)
 - (b) les caoutchoucs synthétiques.
 - (c) les hydrocarbures oxygénés, tels que alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, esters, acétates, éthers, peroxydes, résines époxy.

Le domaine d'application englobe un grand nombre de substances fabriquées. Par conséquent, ce document décrit la production de polymères sélectionnés en fonction du volume de production et de l'impact environnemental potentiel résultant de leur fabrication, ainsi que de la disponibilité des données. Il couvre à la fois des procédés chimiques de base et des procédés unitaires importants pour l'environnement, et de l'infrastructure habituelle d'un site industriel type. Le présent document ne peut pas, et n'est pas destiné, à remplacer les manuels chimiques sur « la chimie verte ». En effet, ce document ne fournit que des conseils d'ordre général en ce qui concerne les phases initiales de la conception de procédés tout en abordant principalement les modifications de procédés, le fonctionnement et l'entretien de l'installation, et tout particulièrement, la gestion des flux de déchets inévitables. La transformation ultérieure des polymères, dans le but de fabriquer des produits finis, ne fait pas l'objet du domaine d'application de ce document. Cependant, les techniques de transformation, telles que la production de fibres ou de composants appartiennent à ce domaine, lorsqu'elles sont à la fois techniquement liées à la production de polymères et réalisées sur un même site et, lorsqu'elles ont un effet sur l'impact environnemental de l'installation.

Le traitement des gaz résiduels et des eaux usées est également un sujet traité dans ce document, lorsque les conditions spécifiques au secteur l'exigent, mais plus en termes d'applicabilité et de performances dans les secteurs des polymères qu'en termes de description technique des procédés de traitement spécifique. Le lecteur pourra trouver des informations utiles à ce sujet dans le BREF (document de référence sur les meilleures techniques disponibles) concernant les « Systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduels dans l'industrie chimique »(CWW).

1 INFORMATIONS GENERALES CONCERNANT LA PRODUCTION DE POLYMERES

[1, APME, 2002,16, Université de Stuttgart, 2000]

Le lecteur pourra trouver les expressions et abréviations spécifiques les plus importantes et utilisées dans ce document dans le glossaire à la fin.

1.1 Définition

Les polymères – du grec 'poly' (beaucoup) et 'meros' (parties) – sont un groupe de produits chimiques qui partagent un même principe de formation. Ils consistent en de longues chaînes de molécules appelées macromolécules, qui comportent un grand nombre d'unités de répétition pro-métaboliques. Les molécules formées d'un nombre inférieur de monomères sont souvent appelées 'oligomères', ce qui signifie 'quelques parties'.

Il existe différents types de polymères : les polymères naturels (par exemple la laine, la soie, le bois, le coton), les polymères semi-synthétiques (des polymères naturels chimiquement modifiés, comme par exemple les matières plastiques à base de caséine, les plastiques à base de cellulose) et les polymères synthétiques [27, TWGComments, 2004].

Aujourd'hui, les monomères appartenant majoritairement au groupe des composés organiques fabriqués en grand volume sont habituellement issus d'intermédiaires pétrochimiques (pétrole brut ou gaz), exception faite des matériaux cellulosiques produits à partir de fibres de coton, de fibres de bois ou de produits biodégradables issus de matières premières renouvelables.

1.2 Structure

Les macromolécules peuvent se présenter sous forme linéaire ou ramifiée (contenant des chaînes latérales) et être réticulées, reliant les chaînes entre elles. Des exemples de ces trois types de macromolécules sont présentés en Figure 1.1.

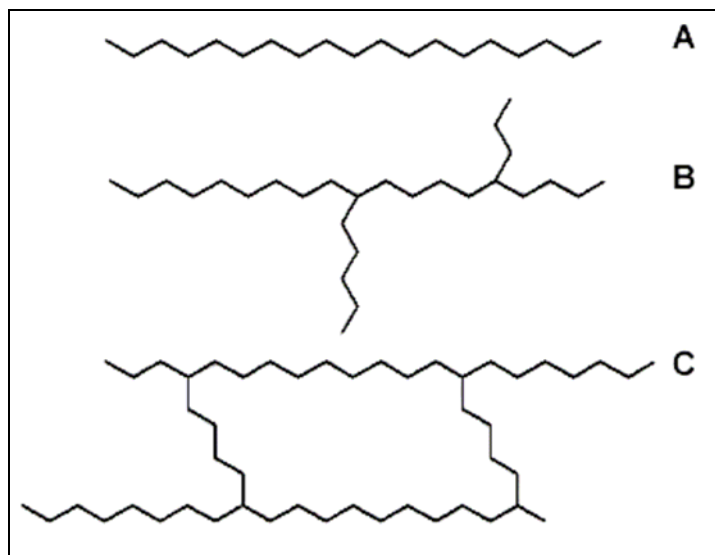


Figure 1.1 : Structures de base des polymères

- A) polymère linéaire
- B) polymère ramifié
- C) polymère réticulé

Les polymères peuvent être composés d'un seul type de monomère (homopolymère) ou de différents types de monomère (copolymère). Dans le cas d'un copolymère linéaire qui contient deux monomères distincts (par exemple A et B), ces monomères peuvent être arrangés de trois manières différentes :

- copolymère statistique : l'arrangement des deux monomères distincts du polymère n'est pas régulier
- copolymère bloc : des séquences de l'oligomère A pur alternent avec des séquences de l'oligomère B pur.
- copolymère alterné : les monomères A et B alternent au sein de la composition du polymère.

La composition et l'arrangement des différents monomères dans un copolymère influence de manière notable ses propriétés physico-chimiques. La Figure 1.2 montre la structure d'un homopolymère linéaire et les trois types de copolymères linéaires évoqués ci-dessus.

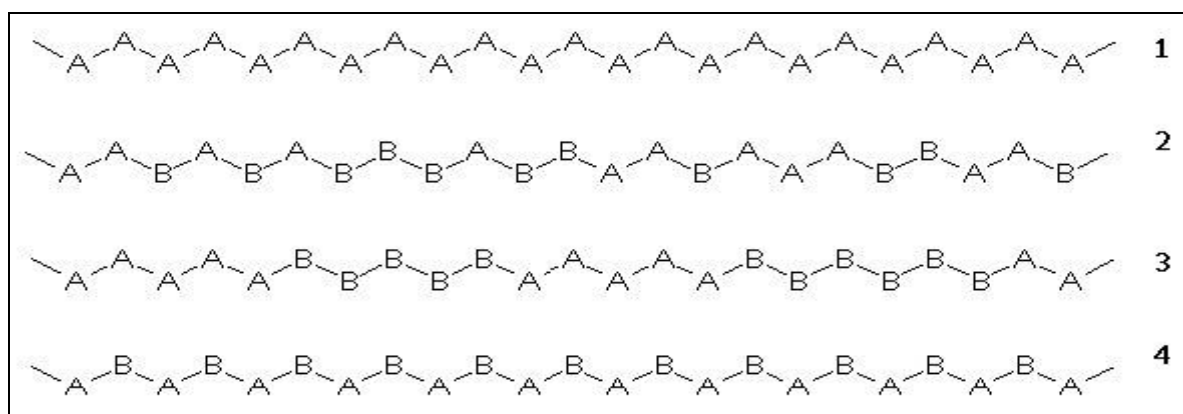


Figure 1.2 : Composition chimique de copolymères AB linéaires.

- 1) homopolymère
- 2) copolymère statistique
- 3) copolymère bloc
- 4) copolymère alterné

En dehors des copolymères linéaires, des copolymères ramifiés peuvent être produits en greffant des chaînes latérales (correspond au monomère B) sur une chaîne principale homopolymérique (correspond au monomère A) (voir Figure 1.3).

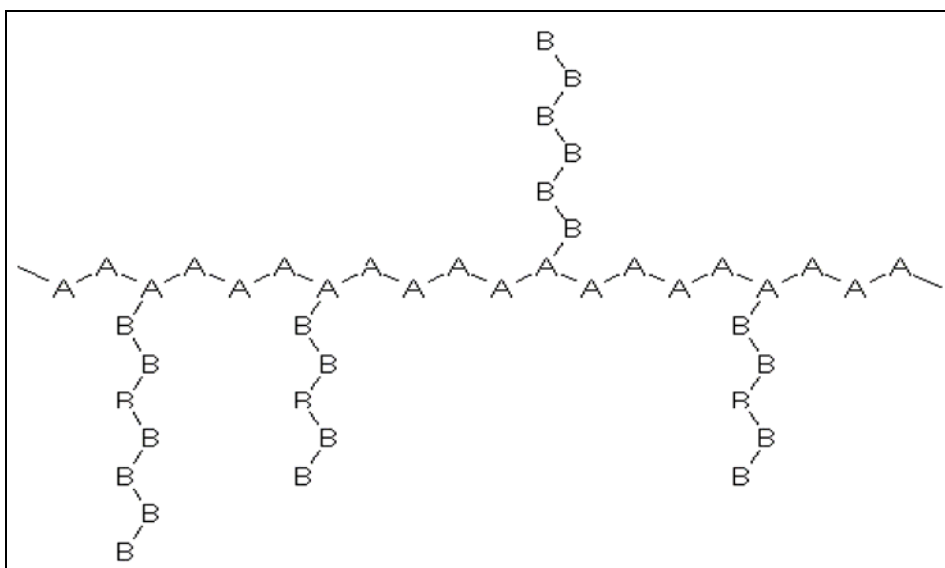


Figure 1.3 : Composition d'un copolymère greffé.

Les réactions de polymérisation sont statistiquement des procédés moteurs. C'est pour cela que les polymères synthétiques, en raison du mécanisme de réaction impliqué dans les procédés de production, montrent toujours à l'inverse de quelques polymères naturels comme l'ADN une certaine répartition de la masse molaire et non pas un poids moléculaire distinct. La masse molaire des polymères synthétiques peut varier entre quelques milliers g/mol jusqu'à quelques millions de g/mol. A titre d'exemple, la Figure 1.4 montre les courbes normalisées de distribution de masse molaire de deux échantillons différents de polyéthylène.

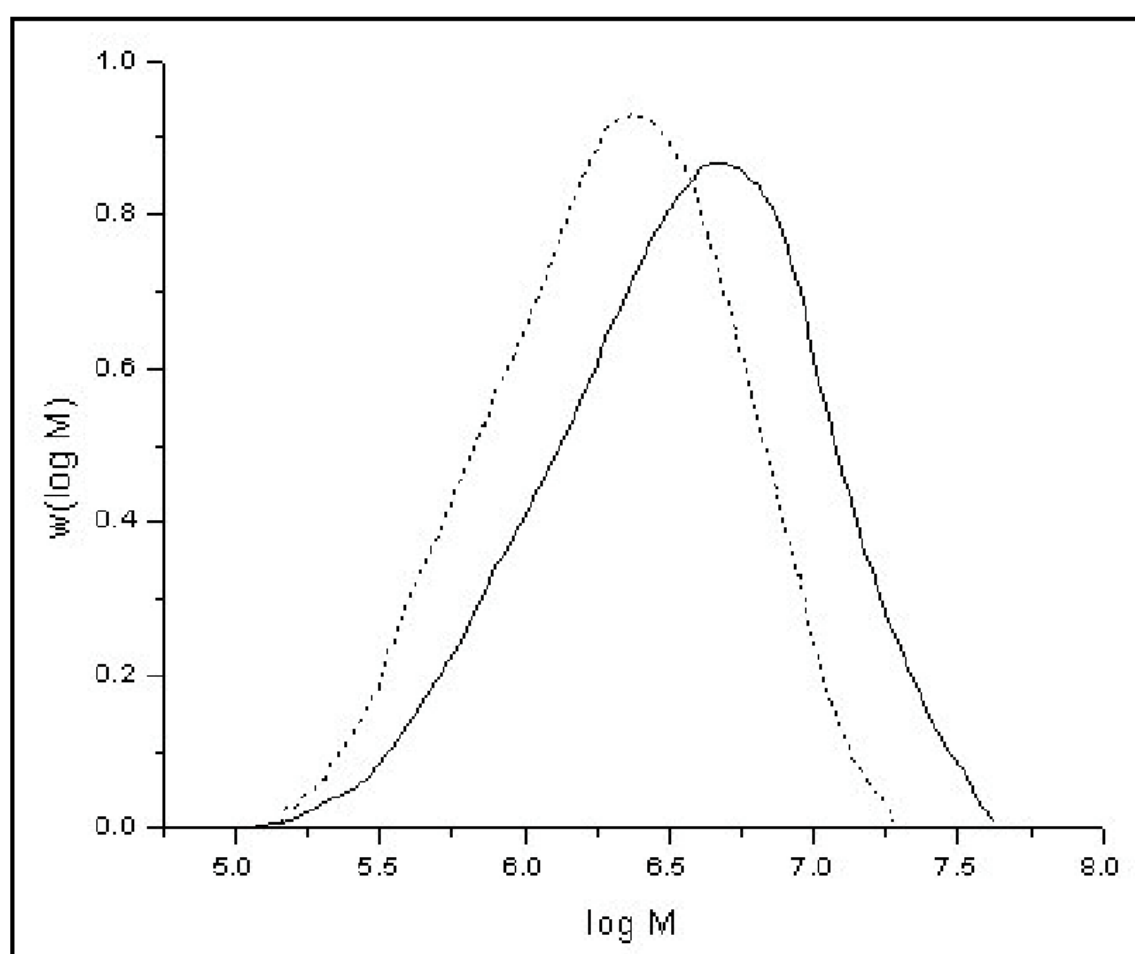


Figure 1.4 : Des courbes normalisées de distribution de masse molaire de deux échantillons différents de polyéthylène.
[29, M. Parth, et al., 2003]

En dehors de la masse molaire et de la composition chimique, les propriétés d'un matériau polymérique peuvent être influencées par la forme de la distribution de masse molaire. Les deux échantillons présentés en Figure 1.4. montrent une distribution de masse molaire unimodale, mais dans le but d'atteindre des propriétés mécaniques particulières, il est parfois nécessaire de produire des polymères à distribution de masse molaire bimodale ou multimodale, qui existe dans les polymères naturels tel que le caoutchouc naturel (CN). Ceci peut être obtenu par deux étapes successives de polymérisation.

1.3 Propriétés

1.3.1 Propriétés générales

Le principe de formation sous-jacent est très souple et il permet de produire des polymères caractérisés par un large éventail de propriétés et de combinaisons de propriété. Les polymères sous forme d'objets, fibres ou pellicules peuvent être :

- rigides ou souples.
- transparents, translucides ou opaques.
- durs ou mous.
- résistants aux conditions climatiques ou dégradables.
- résistant aux températures élevées ou basses.

De plus, il est possible de les combiner avec des matières de remplissage, de les mélanger avec d'autres produits (par exemple des fibres de verre) pour former des composites ou avec d'autres polymères pour obtenir des mélanges de polymères.

Un polymère spécifique n'est habituellement pas le seul matériau pouvant être utilisé dans un domaine d'application donné. Des matériaux alternatifs existent et les polymères sont obligés d'avoir du succès dans un marché en compétition. Les polymères procurent souvent des avantages à de nombreuses applications notamment :

- des réductions de poids, dont résultent des économies en matière de transport et de carburant.
- des propriétés d'isolation électrique adaptée aux câblages, aux interrupteurs, aux prises de courant, aux outils électriques et à l'électronique.
- une transparence optique adaptée à l'emballage, à l'éclairage et aux applications en rapport avec des lentilles.
- une résistance à la corrosion qui est importante dans les domaines de la plomberie, de l'irrigation, des vêtements imperméables et des articles de sport.
- une résistance aux produits chimiques, aux champignons et aux moisissures.
- une transformation aisée qui permet l'obtention de formes complexes.
- des économies réalisées par rapport à des solutions alternatives.

1.3.2 Propriétés thermiques

Les substances peuvent habituellement exister dans trois états physiques possibles : solide, liquide et gazeux. En ce qui concerne les matériaux polymères, les choses ne sont pas aussi simples. La plupart des polymères par exemple se décomposeront avant d'être portés à ébullition, et les polymères réticulés se décomposent avant de fondre.

En fonction de leurs propriétés thermiques de base, on distingue quatre types de polymères différents.

1.3.2.1 Thermoplastiques

Les thermoplastiques sont des matériaux plus ou moins rigides à température ambiante et susceptibles de fondre à la chaleur.

1.3.2.2 Thermodurcissables

Les thermodurcissables sont également rigides à température ambiante, mais la réticulation de leur structure moléculaire les empêche de fondre.

1.3.2.3 Caoutchoucs ou élastomères

Les caoutchoucs sont souples à température ambiante. La plupart d'entre eux sont des matériaux amorphes et ne possèdent pas de point de fusion. Par contre, ils ont un point de transition vitreuse, qui se situe bien en dessous de la température ambiante. En dessous de cette température de transition vitreuse, ils sont rigides.

1.3.2.4 Elastomères thermoplastiques

Les élastomères thermoplastiques sont des copolymères bloc ou des mélanges de polymères souples et présentent des propriétés similaires aux caoutchoucs vulcanisés à température ambiante mais ils ne peuvent pas s'assouplir ou fondre à la chaleur. Ce processus est réversible et les produits peuvent donc être transformés à nouveau ou remoulés.

1.4 Principales utilisations

1.4.1 Domaines d'application

Les matériaux polymères sont utilisés tant pour de simples produits à usage domestique comme les sacs en plastique que pour des composants optiques ou électroniques évolués ou encore pour des applications médicales. Les principaux domaines d'application pour l'Europe occidentale sont représentés à la Figure 1.5, qui n'inclut pas les données concernant les élastomères et les fibres cellulosiques. En 2003, la quantité totale de thermoplastiques et thermodurcissables consommés en Europe occidentale s'élevait à 48 788 kilotonnes.

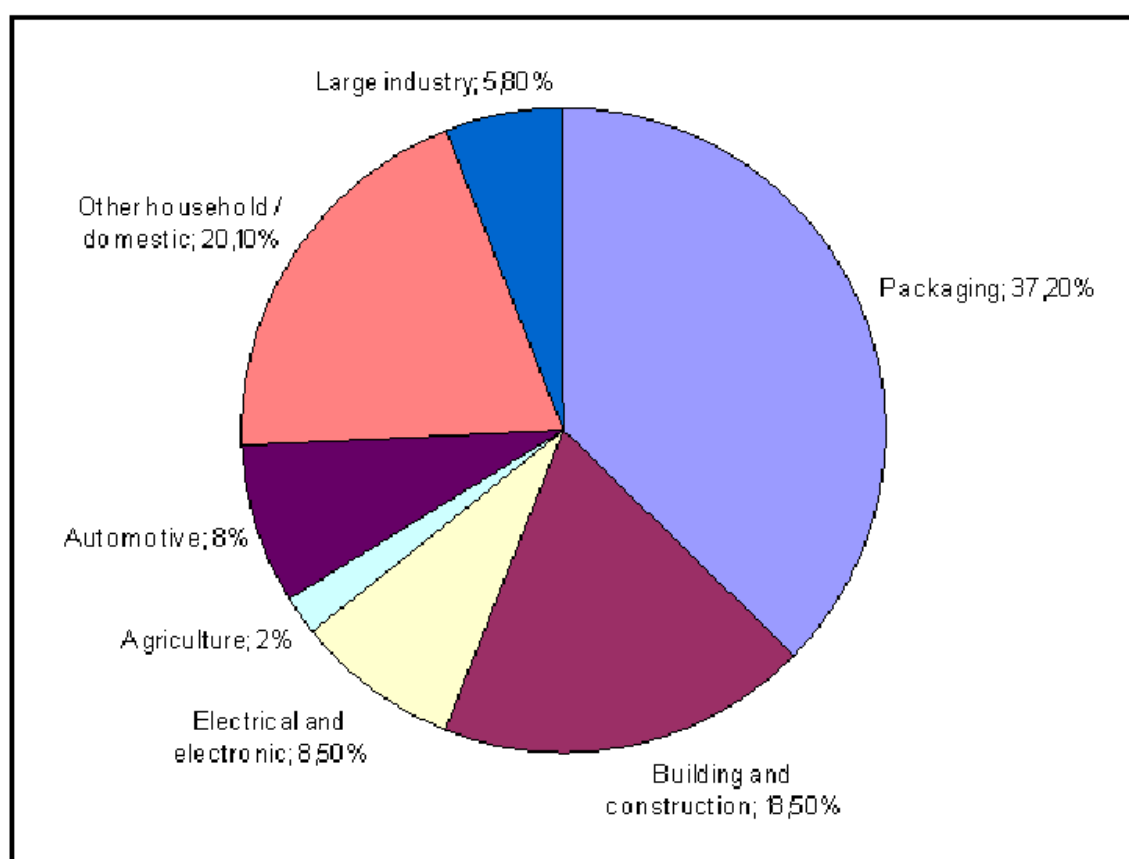


Figure 1.5 : Principales utilisations pour les polymères en 2003

1.4.2 Technologies de traitement

Une gamme de technologies de traitement est mise en œuvre pour donner aux polymères bruts la forme demandée du produit fini. Cette étape de conversion est habituellement entièrement séparée du site de fabrication des granulés de polymères. L'étape de traitement en soi est principalement une étape de transformation physique, qui fait appel à différentes technologies comme :

- l'extrusion pour les tuyaux, les profilés, les feuilles et les isolations de câbles
- le moulage par injection pour des produits de formes différentes, souvent très complexes comme les pièces de machine, les fiches électriques et l'équipement médical notamment les seringues ; les thermoplastiques et les thermodurcissables.
- le moulage par soufflage pour les bouteilles, les récipients et les films.
- le calandrage pour les films et feuilles.
- le moulage par rotation pour des formes volumineuses
- la pultrusion pour les tiges, les tubes etc.
- les feuilles minces soufflées pour les thermoplastiques
- les feuilles minces coulées pour les thermoplastiques
- les revêtements pour les couches fines sur différents substrats
- le pressage pour les résines
- le filage pour les fibres
- le moulage par transfert pour les thermodurcissables
- le moulage par compression pour les thermodurcissables
- la vulcanisation pour les caoutchoucs
- le mélange technique applicable universellement.

En général, aucune réaction chimique ne se produit lors de ces étapes de traitement, sauf au cours de la vulcanisation du caoutchouc, durant le processus de réticulation de certains types d'isolation de câbles fabriqués avec du polyéthylène et au cours du traitement de certaines résines avec une polymérisation in situ. Ces différents traitements sont décrits dans le document de référence [14, Winnacker-Kuechler, 1982].

1.5 Principaux produits

1.5.1 Polymères à base de pétrole brut

Différentes exigences du marché ont entraîné un élargissement de la gamme des matériaux polymères, qui sont regroupés en :

Matériaux de structure, groupe dans lequel le polymère représente à la fois le principal et le plus visible composant de structure avec les sous-groupes :

- des polymères de base (polyéthylène, polypropylène, polystyrène, polychlorure de vinyle, CBSPE, etc.). De tels polymères sont utilisés en grandes quantités à des prix relativement bas pour des applications importantes comme les tubes, les films, les profilés, les récipients, les bouteilles, les feuilles, les pneus, etc.
- des polymères d'ingénierie et caoutchoucs spéciaux (ABS, polyamides, polyesters, polyacétals, polyméthacrylates de méthyle, EPDM, NBR, etc.). Ces polymères sont utilisés pour répondre à des exigences particulières à un niveau de coût intermédiaire souvent pour des pièces de très petite taille (pincettes, valves, des pièces mécaniques spéciales, etc.)
- des produits à haute performance (polymère SP, polytétrafluoroéthylène, polysulfone, polyéther cétone, caoutchoucs fluorés ou caoutchoucs de silicone, etc.). Ces matériaux à bas volume et à prix élevé sont utilisés pour répondre à des exigences extrêmes comme les hautes températures, les intempéries ou la résistance à un solvant, des propriétés optiques ou d'usure spéciales, une pureté extrême pour des applications médicales critiques, etc.)
- des polymères thermodurcissables (polyesters, époxy, résines phénoliques et alkydes), qui sont souvent utilisés comme résines de revêtement et liants pour des renforts fibreux dans une gamme d'applications allant des bateaux aux garnitures de freins.

et les **matériaux fonctionnels**, groupe dans lequel les polymères sont utilisés comme outil pour atteindre une fonction spécifique. Ils constituent, le plus souvent, une petite partie souvent invisible de l'ensemble du système avec les sous-groupes suivants uniquement :

- des applications de base comme les dispersants, les détergents, les flocculants, les supers absorbants ou les adhésifs et les colles. Dans ces applications, on utilise les polymères fabriqués en grand volume à base d'acétate de polyvinyle, d'acide polyacrylique et ses dérivés ainsi que d'alcool polyvinylique
- des applications techniques spéciales comme les membranes, les fibres optiques, les produits à conductivité électrique et des produits émetteurs de lumière. Dans ces applications, des matériaux coûteux sont utilisés en petites quantités, lorsqu'il est accordé plus d'importance à la fonctionnalité et qu'aux propriétés mécaniques.

Une classification des produits thermoplastiques (qui n'inclut pas les élastomères et les résines thermodurcissables) est présentée à la Figure 1.6.

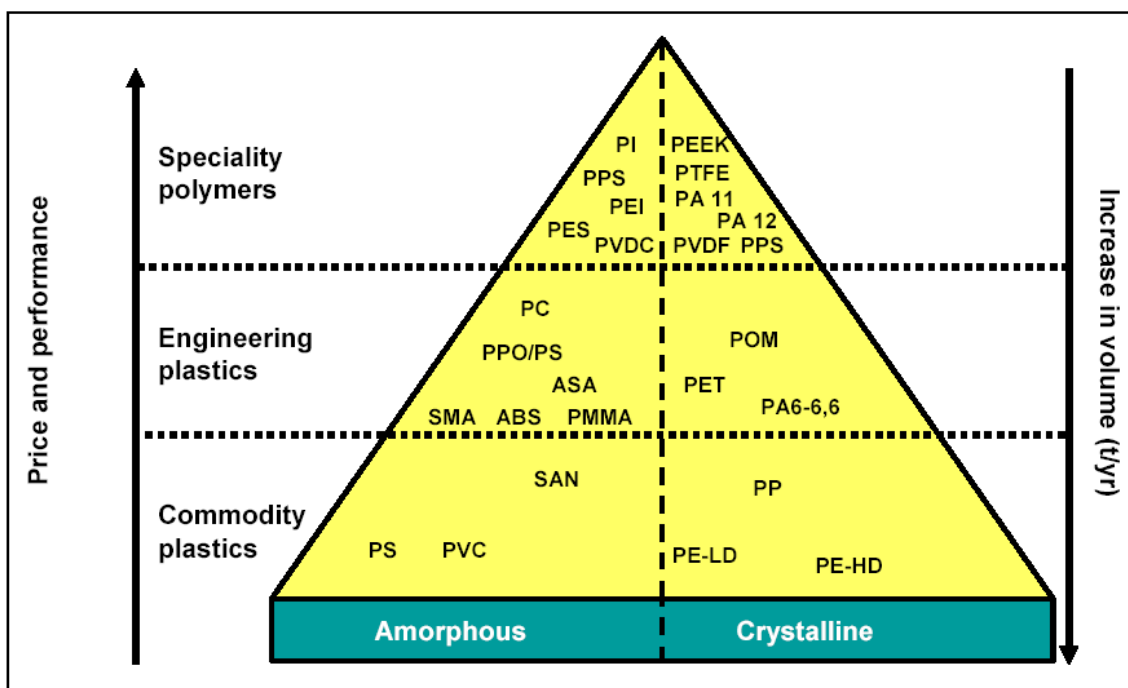


Figure 1.6 : Classification des polymères thermoplastiques

D'une manière générale, les polymères amorphes possèdent une structure désordonnée, un point de ramollissement et sont souvent transparents tandis que les polymères cristallins possèdent une structure ordonnée, un point de ramollissement et de fusion et sont le plus souvent opaques.

Parmi les polymères issus du pétrole brut, sept groupes de polymères composés des polyoléfinés (PE et PP), des polystyrènes (PS), du polychlorure de vinyle (PVC), du polyéthylène téréphtalate (PET), des caoutchoucs butadiène-styrène polymérisés en émulsion (CBSPE), des polyamides (PA) et des résines de polyester insaturé représentent environ 80 % de la consommation totale de polymères.

Au sein de chaque groupe de produit, il existe une large gamme de qualités de produit individuelles optimisées pour des applications spécifiques (sur mesure).

Par exemple :

- le PE avec des propriétés d'écoulement satisfaisantes pour le moulage par injection ou, par exemple, des boîtes ou des récipients.
- le PE avec une excellente stabilité dans le temps pour des tuyaux
- le PE avec des propriétés de moulage par soufflage satisfaisantes pour les réservoirs à carburant dans les voitures.

Pour ces applications spécifiques, ils ne sont pas interchangeables. Certains possèdent un faible poids moléculaire et d'autres possèdent un poids moléculaire élevé ; d'autres ont une distribution étroite du poids moléculaire alors que d'autres encore offrent une distribution du poids moléculaire extrêmement large. Les propriétés mécaniques, rhéologiques et physiques finales dépendent de ces paramètres.

1.5.2 Polymères issus de ressources renouvelables

D'un point de vue historique, les premiers polymères ont été produits à partir de ressources renouvelables :

- fibres de cellulose (coton) ou dérivés (acétate de cellulose)
- fibres de polypeptides (la laine)
- matières plastiques à partir de l'acétate de cellulose
- caoutchouc issu de la résine d'arbre (polyisoprène).

Certains de ces produits ont su rester compétitifs (caoutchoucs, fibres de viscose) alors que d'autres produits, surtout utilisés dans le domaine des applications de matériel thermoplastique, ne sont plus compétitifs. Cette incapacité à rester compétitif est principalement due à des raisons d'ordre économique mais parfois aussi au coût environnemental élevé.

De récentes tentatives de développer des matières plastiques à base de bois ('bois synthétique') sont restées confinées à des applications de niche (les laminés pour les revêtements de sol, pour les bateaux, les instruments de musique).

Des produits dérivés du maïs (par exemple l'acide polylactique) et des systèmes de mélange d'amidon et de polymères fabriqués par voie pétrochimique représentent de nouveaux débouchés pour l'utilisation de ressources renouvelables telles que les matières premières dans la production de plastiques.

D'une manière générale, les matières premières renouvelables peuvent être utilisées soit pour la production de biens de consommation de longue durée comme les matériaux de construction de voitures, de bateaux et pour le secteur du bâtiment soit des biens de consommation de courte durée comme les emballages dégradables ou les films plastiques biodégradables.

1.5.3 Polymères biodégradables

Le marché des matériaux biodégradables est limité aux applications de niche. Dans le passé, des objectifs à motivation politique d'ordre général, comme la substitution de produits de base pour des raisons environnementales par exemple, ont provoqué de nombreux développements industriels coûteux à travers les années. Certains d'entre eux se sont finalement avérés irréalistes, puisque les alternatives ont été un échec aussi bien au niveau des propriétés qu'au niveau de la faisabilité et de la viabilité économique ; quelques fois cet échec était également dû à un résultat environnemental indéterminé.

Cette classe de polymères n'est pas décrite dans ce document car leur production dans l'Union européenne ne comporte pas d'impact environnemental significatif.

Aujourd'hui, les produits biodégradables sont développés pour des marchés, pour lesquels la biodégradabilité est considérée comme un avantage technique, par exemple :

- les films plastiques dans l'agriculture
- les sachets à ordures destinés au compostage permettant une manipulation plus simple et des avantages en termes d'économie et d'efficacité pour la gestion des déchets.
- revêtement papier
- des films ayant des applications dans les domaines sanitaires, y inclus des applications funéraires ou les serviettes hygiéniques.

La biodégradabilité ne dépend pas de l'origine des matières premières mais de la structure chimique. C'est pour cette raison que des matériaux issus aussi bien de ressources renouvelables que synthétiques se trouvent sur le marché. La cellophane, l'amidon et le polyhydroxybutyrate existent sur le marché depuis de nombreuses années et des développements plus récents comprennent le poly (L-lactide) ainsi que de nombreux polymères biodégradables à base de ressources fossiles, les co-polyesters par exemple.

Un statut juridique reconnaissant le compostage organisé comme un des moyens de recyclage ainsi qu'une analyse normalisée du comportement de décomposition représentent des conditions importantes préalables à succès.

Le segment de marché total des produits biodégradables est actuellement estimé à environ 50 à 200 kt/an en Europe occidentale. La consommation actuelle est de l'ordre de 8 kt/an selon le rapport de recherche et de marketing CEH dans le manuel d'économie chimique (CEH) - SRI International 2000.

1.6 Production et marché

1.6.1 Généralités

La production mondiale de matières plastiques s'élevait, en 2003, environ à 169 millions de tonnes. La Figure 1.7 compare l'évolution de la production des matières plastiques à celle de l'acier et de l'aluminium.

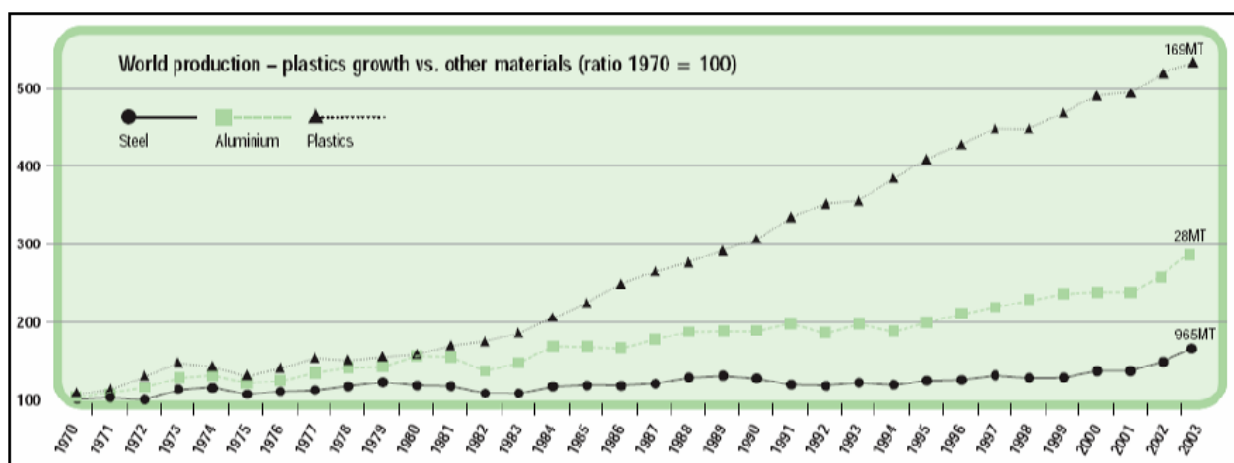


Figure 1.7 : Comparaison de l'évolution de la production de polymères, de l'acier et de l'aluminium

Les différences régionales de la consommation de polymères structurés au sein de l'Europe occidentale (UE-15) sont encore assez importantes si on prend le niveau de consommation annuel total par personne comme critère d'évaluation, comme indiqué à la Figure 1.8.

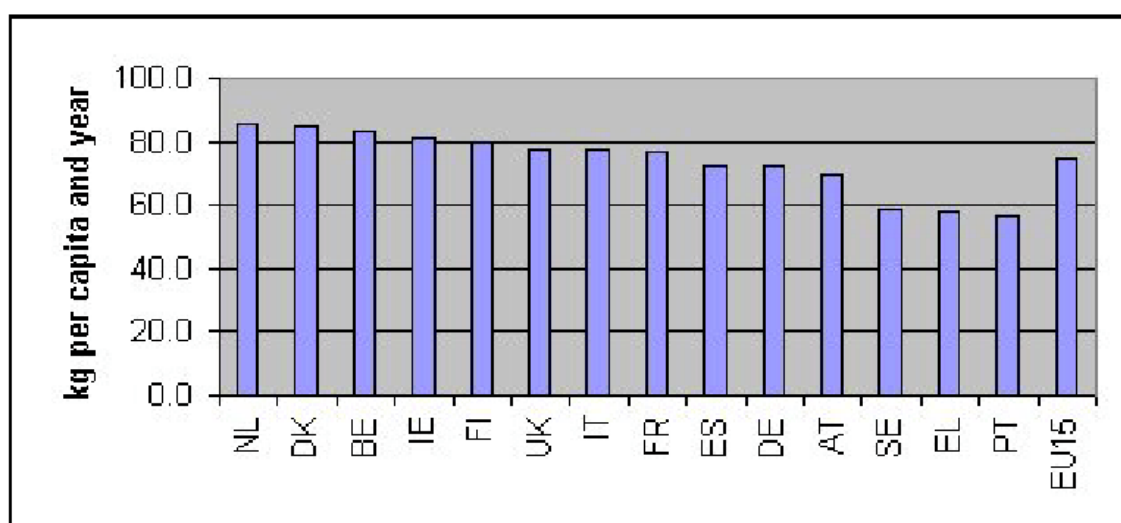


Figure 1.8 : Consommation de polymères annuelle par personne en Europe Occidentale (UE-15)

En général, l'industrie des polymères est composée des fabricants de polymères, des entreprises de transformation et des producteurs de machines. Le secteur de la fabrication des polymères emploie environ 71 200 personnes en UE-15, alors que la grande chaîne industrielle englobant aussi les producteurs de machines et les entreprises de transformation en emploie environ 1,4 million (2003).

En Europe occidentale, le volume important de matériaux thermoplastiques est produit par environ 45 compagnies, qui sont principalement des groupes multinationaux. Ces matériaux sont vendus à environ 30 000 petites et moyennes entreprises qui, à leur tour, transforment les polymères en produits finis.

Le Tableau 1.1 fournit des données sur la consommation des thermoplastiques et des thermodurcissables ainsi que sur leur part respective. Les produits analysés dans ce document couvrent environ 80% de la consommation globale des thermoplastiques et thermodurcissables.

Produit/kilotonnes Par an	2001	2002	2003	Part 2003
PEBD/PEBDL	7758	7996	8062	16,5 %
PEHD	5047	5348	5430	11,1 %
Sous-total PE	12805	13344	13492	27,6 %
PP	7247	7707	7879	16,1 %
CPV	5725	5748	5832	11,9 %
PET	3424	3678	3802	7,8 %
PS/PSE	3083	3118	3136	6,4 %
Polyamides	1305	1330	1328	2,7 %
Autres thermoplastiques	530	556	594	1,2 %
ABS/SAN	792	788	803	1,6 %
Acryliques	368	363	298	0,6 %

PMMA	302	317	327	0,7 %
Polycarbonates	411	446	471	1,0 %
Acétals	176	181	186	0,4 %
Sous-total thermoplastiques	36168	37576	38148	78,2 %
Aminés	2664	2615	2630	5,4 %
Polyuréthanes	2493	2575	2672	5,5 %
Phénoliques	1001	976	980	2,0 %
Polyester insaturé	484	480	490	1,0 %
Résines alkydes	357	360	370	0,8 %
Résines époxydes	100	397	398	0,8 %
Autres thermodurcissables	3120	3100	3100	6,3 %
Sous-total thermodurcissables	10519	10503	10640	21,8 %
Total	46648	48079	48788	100 %

Tableau 1.1 : Consommation de thermoplastiques et thermodurcissables en Europe occidentale en 2001, 2002 et 2003

[38, Plastics_Europe, 2004]

Le Tableau 1.2 indique les consommations des nouveaux Etats membres et des nouveaux adhérents en ce qui concerne les thermoplastiques et les thermodurcissables en 2003.

Pays	Consommation en 2003 (kilotonnes)
Chypre	40
République Tchèque	710
Estonie	70
Hongrie	580
Latvie	50
Lituanie	90
Malte	20
Pologne	1730
Slovaquie	250
Slovénie	180
Bulgarie	260
Roumanie	280
Total	4260

Tableau 1.2 : Consommation des industries de traitement du plastique par pays, nouveaux Etats membres et nouveaux pays adhérents, 2003

[38, Plastics_Europe, 2004]

Le Tableau 1.3 indique la part de la consommation totale européenne des nouveaux Etats membres et des nouveaux adhérents par type de plastique :

Produit	Quantité (kilotonnes)	Part
PEHD	550	13 %
PEBD	760	18 %
PP	780	18 %
PVC	800	19 %
PSE	140	3 %
PET	300	7 %
PS	390	9 %
Autres	540	13 %

Tableau 1.3 : Consommation de polymères dans les nouveaux Etats membres et dans les nouveaux pays adhérents par type de plastique, 2003
[38, Plastics_Europe, 2004]

L'augmentation de la consommation de polymères devrait se poursuivre, bien que les taux de croissance s'annoncent vraisemblablement plus faibles que dans les années passées en Europe avec une croissance accentuée dans d'autres zones et particulièrement en Asie. Les facteurs de cette évolution sont l'augmentation de la population et du niveau de vie dans ces régions. De nouvelles applications ainsi que le remplacement par d'autres matériaux contribueront à accentuer la croissance en Europe.

Les **polymères commerciaux** (de qualité standard) sont caractérisés par les tendances suivantes :

- la qualité et la disponibilité accrues des plastiques commerciaux (de qualité standard) élargissent le champs d'application, ce qui permet de développer des marchés et, ainsi, d'augmenter les parts de marché. Par conséquent, les plastiques spéciaux ou les qualités spécifiques peuvent souvent ne plus être nécessaires. Cette nouvelle tendance ouvre la voie à la normalisation. Les produits de différents producteurs sont désormais échangeables sur le marché avec un impact correspondant sur le prix.
- les marges unitaires de la fabrication de polymères sont en baisse en raison la disponibilité constante (surapprovisionnement) et d'une gamme d'exploitation en augmentation (taille moyenne de l'usine). La situation d'un produit plastique type (polypropylène) est expliquée à la Figure 1.9.

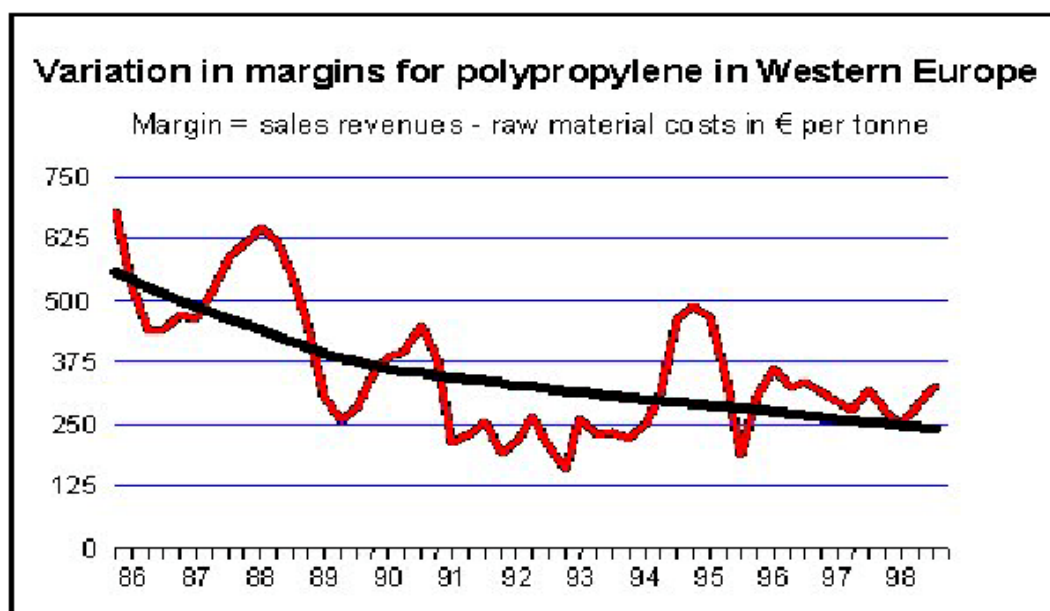


Figure 1.9 : Développement et évolution des marges des produits polymères (par exemple le polypropylène)

- les coûts des matières premières représentent la part la plus importante du coût total. Leur prix est international. Les prix des intermédiaires sont fortement cycliques. Le Tableau 1.4 donne les chiffres du coût le plus bas, le plus haut et celui du 3^{ème} trimestre 1999 pour la période allant de 1993 à 1999.

Prix EUR/t	Le plus haut niveau 93/99 EUR/t/date	Le plus bas niveau 93/99 EUR/t/date	3 ^{ème} trimestre 1999 EUR/t/date
Naphta	182 / 1 ^{er} trimestre 97	94 / 1 ^{er} trimestre 99	178 / 3 ^{ème} trimestre 99
Ethylène	521 / 2 ^{ème} trimestre 97	321 / 2 ^{ème} trimestre 93	360 / 3 ^{ème} trimestre 99
Propylène	453 / 2 ^{ème} trimestre 95	222 / 1 ^{er} trimestre 93	320 / 3 ^{ème} trimestre 99
Benzène	289 / 4 ^{ème} trimestre 94	186 / 1 ^{er} trimestre 99	240 / 3 ^{ème} trimestre 99

Tableau 1.4 : coûts des matières premières de 1993 à 1999

- la diminution des marges unitaires est en partie compensée par une augmentation de la taille des usines, ce qui entraîne des soi-disant ‘capacités à l’échelle mondiale’ allant de 100 000 à 450 000 t/an de produits plastiques selon les produits et de 50 000 à 100 000 t/ an pour les résines industrielles. Ces grandes installations permettent principalement d’obtenir une réduction très importante des coûts fixes alors que les coûts variables ne changent pas ou ne connaissent que de très légères modifications. Cela incite les producteurs à coopérer, à créer des sociétés en participation ou à vendre leurs affaires. Pour cette raison, le nombre de producteurs a diminué considérablement en Europe occidentale au cours des dernières années, alors que la capacité globale a augmenté.
- la pression concurrentielle exercée sur les usines en Europe occidentale en augmentation continue ne peut être compensée que par la rationalisation, la construction d’usines hautement performantes à l’échelle mondiale et par le développement permanent de produits de qualité supérieure et de nouvelles applications innovantes.

La situation pour les années 2001, 2002 et 2003 pour ces plastiques commerciaux, représentant 75 % de la quantité totale des ventes de polymère, est décrite dans le Tableau 1.5.

Produits plastiques Kilotonnes / par an	2001	2002	2003
PEBD	4681	4727	4681
PEBDL	2236	2187	2496
PEHD	4570	4685	4845
PP	7526	8113	8638
PVC	5681	6531	6694
PET	1770	1760	1854
PS	2410	2550	2540

Tableau 1.5 : Production de produits pour l’UE-25 + Norvège + Suisse [39, APME, 2003]

Comparé aux chiffres de production présentés au Tableau 1.5, l’Europe souffre actuellement d’une surcapacité significative. Le Tableau 1.6 montre les chiffres concernant la capacité productive de l’industrie des produits commerciaux en Europe occidentale en 2003.

	Capacité en kilotonnes
PEBD	5900
PEBDL	3400
PEHD	7300
PP	9300
PVC	600
PS	2800
PSE	1000
PET	2300

Tableau 1.6 : Capacité productive des plastiques commerciaux en Europe occidentale en 2003

En général, les **plastiques industriels** et les **polymères à haut rendement** subissent ces tendances de la même manière, comme le montre l’évolution des marges pour les polyesters et les polyacétals (voir Figure 1.10).

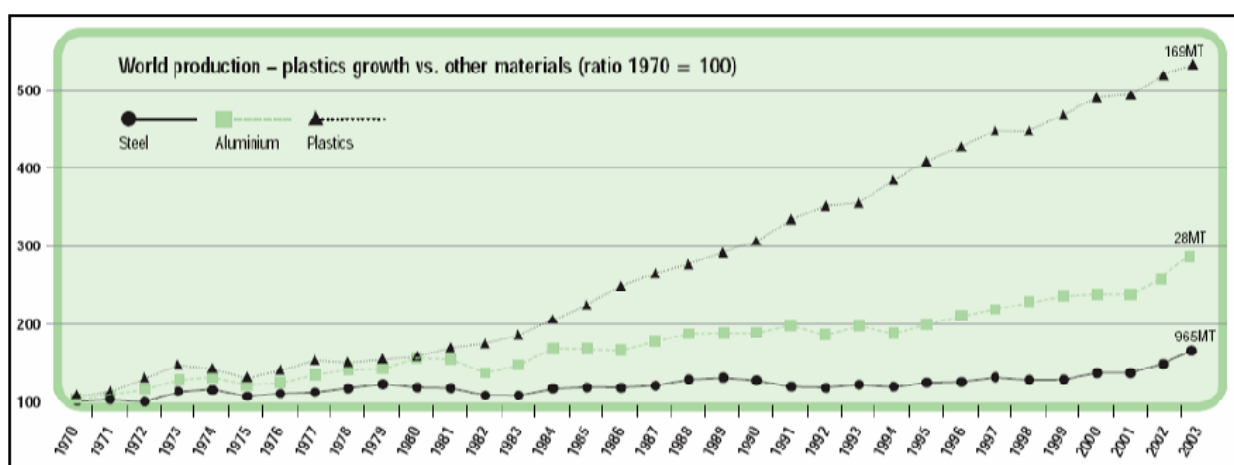


Figure 1.10 : Evolution de la production de polymères comparée à celle de l'acier et de l'aluminium

Toutefois, certains services techniques et développements de nouveau produit, comme par exemple les modifications de produit, les mélanges, les matériaux composites, etc. ont toujours une forte influence dans ce secteur de marché.

Les résines industrielles sont très souvent utilisées pour démarrer une nouvelle application et ensuite lorsque le développement semblera être sûr, il sera alors possible de limiter le "surdimensionnement". Cela peut quelquefois développer le secteur des **plastiques commerciaux** plus économiques.

1.6.2 Allemagne

[16, Université de Stuttgart, 2000]

L'industrie des matières plastiques allemande occupe une place importante sur le marché mondial. En 1998, l'Allemagne produisait 7,9 % de la production mondiale de plastique. Cela place l'Allemagne au troisième rang mondial en tant que pays producteur de plastiques après les Etats-Unis d'Amérique (27,2 %) et le Japon (8,9 %).

L'importance de l'industrie plastique est en Allemagne aussi très significative pour l'économie nationale. En 1998, l'industrie plastique représentait 6,4 % de la production totale industrielle et l'industrie chimique représentait 8,1 %.

L'industrie plastique inclut la production, la transformation et l'ingénierie mécanique pour les plastiques. Cependant, seule l'industrie de production des matières plastiques peut être considérée comme un secteur de l'industrie chimique. La part dans la production industrielle (industrie chimique y compris les plastiques) s'élève ainsi à 14,5 %. L'industrie chimique occupe la troisième place derrière la mécanique générale (19,6 %) et la construction automobile (17 %).

La branche dans son ensemble peut être divisée en trois secteurs : la production des matières plastiques, la transformation des matières plastiques et le génie mécanique pour les matières plastiques. La structure interne de ces trois secteurs partiels est très différente. Alors que le secteur de la production des matières

plastiques est dominé par seulement quelques sociétés dont le chiffre d'affaires est élevé, les secteurs de la transformation des matières plastiques et du génie mécanique sont caractérisés par un très grand nombre de petites et très petites entreprises (voir Tableau 1.7).

	Nombre de sociétés	Masse salariale	Chiffre d'affaires (en millions d'EUR)
Production	55	60 600	16 100
Transformation	6000	280 000	36 400
Génie mécanique	180	27 500	5600

Tableau 1.7 : structure de l'industrie de polymères allemande en 1998

L'industrie de polymères allemande est orientée vers l'export à l'instar de la majeure part de l'économie allemande. Un surplus de commerce extérieur de 3 360 millions d'euros a été atteint en 1998, ce qui représente environ 20 % du chiffre d'affaires total de ce secteur. L'UE-15 est le partenaire le plus important dans le secteur du plastique avec 72 % des exportations et 82 % des importations réalisées par les pays de l'UE-15.

Bien que le secteur des matières plastiques offre une vaste gamme de produits, la majorité du marché est occupé par seulement quelques familles de produits plastiques commerciaux ou "plastiques en vrac". La famille des thermoplastiques représente le plus grand groupe et les plastiques en vrac, parmi les thermoplastiques, sont les PE, PP, PVC, PS et PA. Ces cinq matériaux représentent à eux seuls 54,5 % de la production totale des matières plastiques. Le Tableau 1.8 montre les chiffres concernant la production de polymères décrite ci-dessus en 1998.

Produit	Quantité (en million de tonnes)	Part (%)
PE	2,875	30
PVC	1,915	20
PP	1,785	18,6
PA	0,565	5,9
Divers (y compris PS / PSE)	2,420	25,5
Production totale	9,560	100

Tableau 1.8 : production de polymères commerciaux en Allemagne en 2003

Les **plastiques commerciaux** sont souvent fabriqués par quelques producteurs dans des usines, dont le rendement est élevé. Le Tableau 1.9, qui indique le nombre de producteurs pour quelques plastiques, est basé sur une enquête menée par le VKE (Union allemande des fabricants de plastiques), malgré le fait que seulement 40 % des sociétés y ont participé.

Produit	Nombre de producteurs
PEBD	3
PEHD	4
PP	5
PS/PSE	2
PVC	4
PA	9
ABS/SAN	2

Tableau 1.9 : Nombre de producteurs allemands de polymères commerciaux.

1.6.3 France

[21, G. Verrhiest, 2003]

La France produit 15 % de la production européenne des matières plastiques et se range au deuxième rang en Europe après l'Allemagne. A l'échelle mondiale, la France occupe la quatrième position après les Etats-Unis, le Japon et l'Allemagne.

Avec une production de 6,56 millions de tonnes en 2001, la production française des matières plastiques a connu une augmentation de 0,9 % de 2000 à 2001. Toutefois, le chiffre d'affaires de ce même secteur a connu une baisse de 3 % entre 2000 et 2001, ce qui représente une perte de 7700 millions d'EUR. Cette baisse a été en partie causée par la chute du prix du pétrole survenue au cours de cette même période.

La mondialisation croissante des marchés, d'une part, et l'importance des barrières douanières qui va diminuant, d'autre part, ont provoqué une intensification de la concurrence mondiale à laquelle les entreprises ont répondu en consolidant leur stratégie.

En 2001, la consommation française des matières plastiques s'élevait à 5,35 millions de tonnes. Les technologies de plasturgie représentaient alors 85 % de la consommation, dont 40 % étant absorbé par l'industrie de l'emballage, 25 % par les activités de construction et 13 % par l'industrie automobile. Les chiffres-clés économiques du secteur français de la production des matières plastiques en 2000 sont présentés dans le Tableau 1.101.

Nombre d'entreprises	46
Nombre de salariés	9300
Chiffre d'affaires HT	62 700 millions d'EUR
Investissements et leasing	235 millions d'EUR
Valeur ajoutée par personne	94 000 EUR
Frais de personnel par personne	52 000 EUR
Chiffre d'affaires export HT	62,7 %
Valeur ajoutée HT	13,8 %
EBITDA* HT	35,6 %
Revenu net / Valeur ajoutée HT	6,9 %
* Revenus avant intérêts, taxes, dépréciation et amortissements	

Tableau 1.10 : Chiffres-clés économiques de l'industrie de fabrication de polymères française en 2000

La situation française en matière de fabrication, d'importation, d'exportation et de consommation de polymères est résumée dans le Tableau 1.11 (toutes les données concernent l'année 2001).

Polymères	Production (kt/an)	Importation (kt/an)	Exportation (kt/an)	Consommation (kt/an)
PP	1388	274	646	840
PVC	1213	312	851	745
PUR	(capacité = 320)			
Phénoplastiques	75	49	55	70
Aminoplastiques	220	163	27	380
Résines alkydes	35	22	11	48
Polyester insaturé	154	27	97	83
PEBD	788	358	450	549
PEBDL	504	130	55	314
PEHD	500	432	352	614
Polyéthylène téréphtalate	96	347	18	345
Polystyrène	387	118	293	274
Polystyrène expansé	180	68	102	119
Polymères vinyles (autres que le PVC)	37	55	29	66
Polymères à base d'acrylique	200	193	350	118
PMMA	30			

Tableau 1.11 : Données de base de l'industrie de polymère française en 2000

1 Service des Etudes et des Statistiques Industrielles, Ministère de l'Economie, des Finances, et de l'Industrie.

En 2001, le prix moyen des matières premières plastiques s'élevait environ à 1.270 Euro par tonne pour les produits d'importation et environ à 1.110 Euro par tonne pour les produits d'exportation. La production des matières plastiques varie d'un produit à l'autre en fonction de la période de production et des différents modèles. En 2001, l'évolution de la production française, comparée à l'année 2000, était la suivante pour certaines matières plastiques de base :

• polyéthylène (PE)	+ 6,2 %
• polypropylène (PP)	- 0,1 %
• chlorure de polyvinyle (CPV)	- 3,7 %
• polymères styrène (PS-PSE)	- 1,0 %
• polyéthylène téréphtalate (PET)	+ 6,7 %
• polymères de revêtement	- 0,4 %
• polymères de performance	+ 2,6 %
• polymères insaturés	- 2,3 %

1.6.4 Espagne

[22, Ministère de l'Environnement, 2003]

En 2002, l'industrie chimique représentait environ 4,5 % du produit intérieur brut espagnol (PIB). Environ 47 % du chiffre d'affaires de toute l'industrie chimique était réalisé par l'industrie de fabrication des polymères (à l'exception des élastomères) comme indiqué à la Figure 1.11.

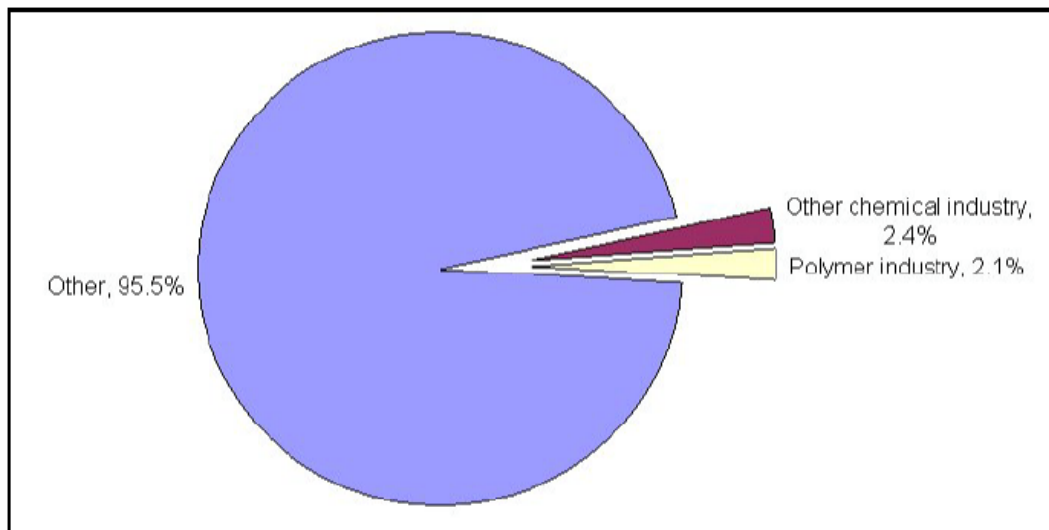


Figure 1.11 : Répartition du PIB de l'industrie chimique espagnole

En 2002, la capacité de production de l'industrie des polymères espagnole s'élevait à 4 800 kilotonnes avec une production réelle de 3 780 kilotonnes, soit une utilisation à 85 % de la capacité. Le Tableau 1.12 résume les données concernant la production et l'évolution annuelle.

Produit	Production en kilotonnes	Différence en % par rapport à l'année précédente
Polyéthylène basse densité (PEBD)	390	+ 3,6
Polyéthylène haute densité (PEHD)	345	- 3,5
Polypropylène	680	+ 3,6
Polystyrène	240	+ 13,1
CPV	415	+ 4,8
PET	348	+ 6,3
Sous-total produits	2418	+ 4,0
Résines alkydes (1)	39	+ 3,7
Plastiques aminés :		
Résines d'urée (2)	264	- 12,3
Poudre à mouler / résines liquides	46	+ 26,3
Phénoplastes :		
Poudre à mouler + 42,7 %	5	+ 42,7
Résines liquides et solides + 8,4 %	60	+ 8,4
Polyesters insaturés	86	+ 8,5
Sous-total thermodurcissables	500	- 2,5
ABS/SAN	128	+ 32,0
PMMA (3)	17	- 1,7
Résines époxydes	19	+ 0,3
Polycarbonates (4)	-	-
Polyamides	5	- 32,7
Sous-total plastiques pour l'industrie mécanique	169	
Vinyles (5)	87	+ 3,3
Polyuréthanes	206	+ 12,3
Cellulose régénérée	-	-
Autres (6)	412	+ 9,3
Sous-total autres plastiques	705	+ 9,1
Total	3792	+ 4,6
(1) n'inclut pas la consommation directe des grands fabricants de peinture (2) 100 % solide (3) chiffres estimés (4) production incluse dans d'autres, production démarrée en 1999 (5) polyacétate de vinyle et alcool polyvinylique (6) y compris PC, PEBDL et autres		

Tableau 1.12 : Chiffres de production de l'industrie espagnole de polymères en 2002

1.6.5 Belgique

[40, Fechiplast_Belgian_Plastics_Converters'_Association]

La Belgique dispose d'un taux de concentration inhabituelle d'usine dans le secteur de la fabrication de matières plastiques. De plus, le port d'Anvers a su attirer un nombre important d'industries pétrochimiques.

La production belge s'élevait en 2003 à 8070 kilotonnes de matières plastiques représentant une valeur de 6883 millions EUR.

Le Tableau 1.13 présente les données concernant la capacité productive des principales matières plastiques en Belgique en 2003.

Produit	Kilotonnes
PP	2000
PEHD	1485
PEBD	905
PUR	700
PS & PSE	705
PVC	645
PC	200

Tableau 1.13 : Chiffres de production des principaux polymères en Belgique (capacité productive en 2003)

2 TECHNIQUES ET PROCÉDES GENERAUX UTILISES DANS LA FABRICATION DE POLYMERES

[1, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Université de Stuttgart-, 2000]

La fabrication de polymères respecte le procédé indiqué à la Figure 2.1 avec les monomères, les comonomères, les catalyseurs, les solvants ainsi que l'énergie et l'eau en entrée et le produit, les effluents gazeux, les eaux usées et les déchets en sortie.

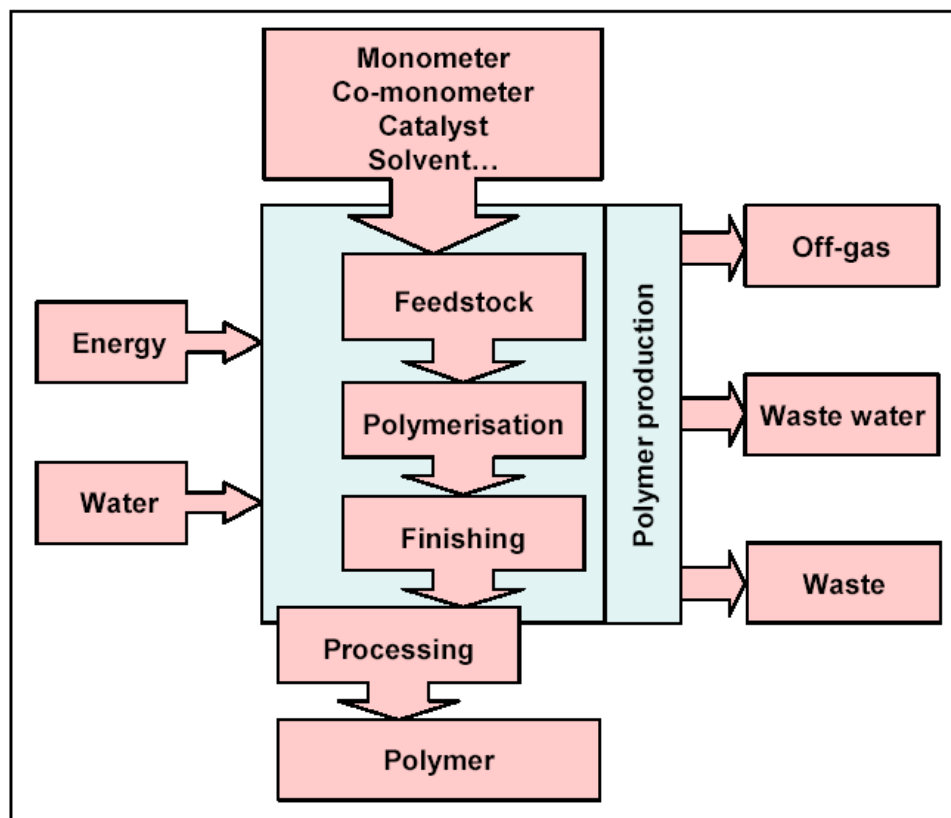


Figure 2.1 : Procédé général de fabrication

2.1 Matières premières et exigences relatives aux matières premières

Le procédé actuel de fabrication de polymères nécessite des matières premières extrêmement pures et cela en raison de la nature même de ce procédé. Ainsi, il est nécessaire d'éliminer avant l'utilisation tous les produits dérivés générés par la synthèse du monomère, toutes traces d'impureté des containers de stockage, l'oxygène, les produits de décomposition ou les stabilisants ajoutés pour le transport. Au cas où il serait nécessaire d'obtenir des produits de poids moléculaire extrêmement élevé, même un degré de pureté général de 99,99 % peut se révéler insuffisant. Dans ces cas, il est exigé une pureté de 99,9999 %, comme cela est le cas pour le polytétrafluoroéthylène. Des mesures de précaution spéciales sont de rigueur pour les impuretés, qui interfèrent dans le procédé et pour l'oxygène en raison de problèmes de sécurité. Des substances inertes, telles que l'azote ou les gaz non-réactifs, sont de temps en temps autorisées jusqu'à un certain niveau de ppm.

Les unités de purification, telles que les unités de distillation, d'extraction ou de cristallisation fractionnée, font en général partie intégrante du processus d'approvisionnement en monomère. Les monomères les plus utilisés sont décrits dans le BREF traitant des composés organiques fabriqués en grand volume (COGV). Le BREF indique aussi si l'unité de polymérisation nécessite une qualité spéciale de monomère et si la purification supplémentaire requise est intégrée à l'usine de polymère.

Les groupes importants de monomère sont :

- l'éthylène, le propylène, le butadiène, l'isoprène et le styrène

- le chlorure de vinyle, les esters de vinyle, les éthers de vinyle, le chloroprène
- les esters acryliques et méthacryliques, les amides et les nitriles
- l'acide adipique, l'hexaméthylène diamine, le capro-lactame
- l'acide téréphthalique, l'éthylène glycol
- le formaldéhyde
- les hydrocarbures aromatiques comme le phénol, le crésol et le diphenol A
- l'anhydride maléique

2.2 Energie

L'énergie est indispensable à la fabrication de polymères même dans le cas de systèmes de polymérisation avec un procédé exothermique, c'est-à-dire un procédé de fabrication qui génère de l'énergie. Si l'unité de polymérisation est intégrée dans un grand complexe, la demande en énergie dépend de la situation locale, à savoir par exemple si l'unité a besoin ou non de vapeur à basse pression. Pour cette raison, il est nécessaire de prendre en considération le transfert d'énergie entre les différents sites industriels.

2.3 Réactions chimiques

[1, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Université de Stuttgart-, 2000,23, Roempp, 1992, 25, J. Brandrup and E. Immergut, 1998]

La fabrication de polymères se déroule principalement en trois étapes :

- la préparation
- la réaction
- la séparation des produits

La préparation : en général, la préparation consiste – à partir de monomères d'une qualité précisée – à mélanger chaque composant exigé par le procédé. L'étape de préparation peut avoir recours à l'homogénéisation, à l'émulsionnement ou au mélange des gaz et des liquides. Ces opérations peuvent avoir lieu avant que les substances ne soient introduites dans le réacteur ou juste après avoir été introduites. Quelquefois, une distillation supplémentaire du monomère livré peut s'avérer nécessaire avant la préparation.

L'étape de réaction réelle peut consister en une étape de polymérisation, de polycondensation ou de polyaddition, qui sont fondamentalement de différentes natures.

Après l'étape de **réaction** réelle, il s'ensuit un procédé de **séparation** afin d'obtenir un polymère d'une certaine pureté et d'un certain état. Habituellement, le procédé fait appel à des opérations unitaires thermiques et mécaniques. Les polymères peuvent inclure un monomère résiduel et des solvants, qu'il est souvent difficile d'éliminer. Les professionnels de l'industrie du polymère doivent attribuer une importance particulière à ce sujet en terme d'impact de cycle de vie des produits. La Directive IPPC est axée sur la minimisation des émissions de monomères sur le site industriel [27, TWGComments, 2004]. Les monomères séparés, dont la plupart sont des gaz, peuvent être directement recyclés dans le procédé, renvoyés dans l'unité de monomère pour être traités avant la purification, acheminés vers une unité spéciale de purification ou torchés. Les autres liquides et solides séparés sont acheminés vers une unité de recyclage ou de nettoyage. A ce stade du procédé, des additifs nécessaires pour la transformation ou pour la protection peuvent être ajoutés au polymère.

Dans la plupart des cas, une phase de stabilisation ou une intégration d'additifs est requise, pour que les polymères puissent répondre aux exigences de l'utilisation visée. Pour cette raison, il sera possible d'ajouter des antioxydants, des stabilisateurs UV, des supports de fabrication, etc. après la réaction réelle mais avant la formation de granulés.

2.3.1 Polymérisation (réaction de croissance en chaîne)

2.3.1.1 Réactions générales

[27, TWGComments, 2004]

La polymérisation représente le procédé de réaction le plus important et produit, entre autres, le polyéthylène plastique (PE), le polypropylène (PP), le chlorure de vinyle (PVC) et le polystyrène (PS). Le principe de réaction inclut l'ouverture de la double liaison de la chaîne monomère (voir Figure 2.2) ainsi que l'enchaînement de nombreuses molécules monomères formant une longue chaîne de macromolécules saturées.

Ces réactions sont généralement de type exothermiques produisant ainsi de l'énergie.

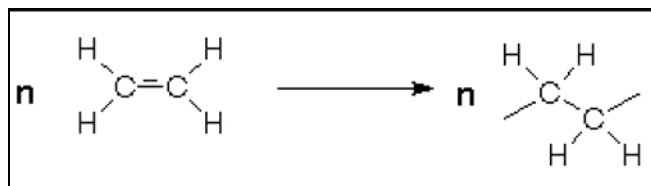


Figure 2.2 : Polymérisation par ouverture d'une double liaison (d'éthylène, par exemple)

Le nombre de molécules combinées, n , peut varier à la base entre 10 et 20. Les produits sont ensuite appelés télomères ou oligomères. Pour les polymères, la valeur n est située entre 1000 et 100 000, voir plus. La croissance du polymère est très rapide et se mesure en secondes ou en minutes. Par conséquent, les macromolécules sont totalement formées presque au début de la réaction. Toutefois, la durée totale nécessaire pour une conversion élevée de monomère en polymère est souvent de plusieurs heures.

Une différenciation est faite entre la polymérisation radicale et ionique en fonction de l'activation (type d'amorçage) :

- les initiateurs radicaux peuvent être l'oxygène ou, à des températures opératoires plus élevées, des peroxydes organiques, des azoïques ou, tout simplement, la chaleur, comme c'est le cas du polystyrène et, à des températures opératoires inférieures, des systèmes d'oxydoréduction tel que le persulfate / bisulfite.
- les catalyseurs ioniques (y compris organométalliques) sont pour la plupart d'une nature très complexe et nécessitent souvent un procédé de production séparé à l'intérieur de l'usine. Les catalyseurs ioniques modernes sont tellement efficaces, que l'élimination du catalyseur après la polymérisation n'est plus requise pour la plupart des utilisations. Par exemple, un seul gramme de métal de transition produit plus de 200 tonnes de produits finaux. Par conséquent, la concentration résiduelle du métal de transition ne dépasse pas les quelques parties par million.

Très souvent les initiateurs réclament des opérations de maintenance spécifiques car soit ils ont un caractère potentiellement explosif tels que les peroxydes, soit ils réagissent vigoureusement au contact de l'eau et sont inflammables tels que les alkyles métalliques. En général, les concentrations d'un initiateur varient avec un taux de 0,1 à 0,5 wt-%. Les produits de dissociation de l'initiateur radical sont éliminés du polymère ou intégrés, alors que les résidus de l'alkyle métallique décomposé de l'initiateur restent dans le produit et peuvent avoir de temps en temps une influence sur les propriétés d'utilisation finale.

Etant donné que la concentration de la chaîne de croissance active est très basse (10^{-5} mol/l), le monomère doit avoir un degré de pureté maximum pour éviter la fin du catalyseur. Cet effet est utilisé pour modifier le poids moléculaire en ajoutant une quantité définie d'une « impureté » précise appelée agent de transfert de chaîne. L'azote est un exemple d'agent souvent utilisé pour de telles réactions de transfert de chaîne. L'oxygène doit être maintenu à des niveaux très bas, car il représente un poison pour les catalyseurs de transition métalliques. L'oxygène peut avoir un rôle d'inhibiteur à basses températures dans le cadre d'une polymérisation par radical libre, alors qu'à températures élevées il accélérera la réaction. Pour ces raisons, les polymérisations se déroulent dans des atmosphères inertes.

La polymérisation réelle peut être réalisée en masse, dans l'eau, dans des solvants ou dans des dispersants organiques.

Le déroulement d'un procédé de réaction peut généralement être décrit comme suit :

- réaction d'amorçage
- réaction de croissance
- réaction de rupture

La Figure 2.3 décrit la courbe énergétique durant le temps de réaction de l'homopolymérisation de l'éthylène en polyéthylène.

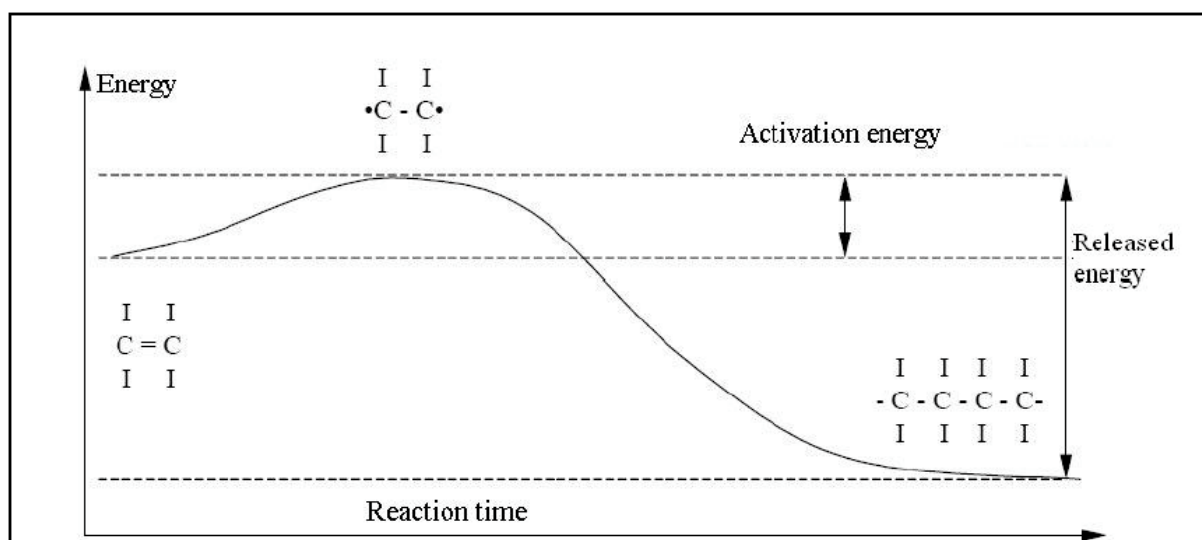


Figure 2.3 : Courbe énergétique de l'homopolymérisation

2.3.1.2 Caractéristiques

Le problème principal en matière de sécurité est le contrôle de la température de réaction et de l'oxygène à cause de la nature exothermique du procédé et du danger d'emballement de la réaction, qui en résulte. La vitesse de polymérisation augmente avec la température, alors que la vitesse du transfert de la chaleur diminue avec l'augmentation de la conversion en raison d'une viscosité croissante. Un procédé de contrôle efficace est primordial pour maintenir la réaction sous contrôle.

Les monomères résiduels constituent un des sous-produits principaux en fin de réaction. D'une façon générale, ils ne sont pas émis, mais ils sont plutôt séparés, renvoyés dans le procédé en circuit fermé, acheminés vers une unité de traitement séparée ou encore brûlés, si possible en récupérant l'énergie. Les monomères résiduels peuvent aussi être dissous dans le produit final. La réduction à des niveaux inférieurs ou réglementés exige un traitement supplémentaire au cours de la phase de fabrication.

Les auxiliaires tels que les initiateurs, les agents de transfert de chaîne ou, quelques fois, les émulsionnants ou les stabilisateurs colloïdaux sont soit intégrés au produit, soit éliminés.

Quelques-uns des monomères, des dispersants ou des additifs utilisés peuvent être dangereux pour la santé des personnes et/ou pour l'environnement. Des informations concernant la réduction de leurs émissions ou leur remplacement sont disponibles et elles doivent être prises en compte lors de la sélection de la MTD [27, TWGComments, 2004].

Les réacteurs de polymérisation ont tendance à former des couches solides de produit le long des parois intérieures du réacteur ou des échangeurs thermiques après les périodes d'extension du cycle. Les conditions exactes pour cette réaction secondaire non souhaitée sont différentes en fonction du monomère et du procédé. Cette couche perturbera le processus d'élimination nécessaire de la chaleur, ce qui peut causer des impuretés de produit résultant, par exemple, en ce que l'on appelle « l'œil de poisson » dans les utilisations du plastique. C'est pourquoi, elle est éliminée de temps en temps. L'ouverture nécessaire du réacteur peut générer des émissions de monomère et/ou de solvants, qui ne donnent lieu à aucune réaction.

2.3.2 Polycondensation (réaction de croissance par étapes)

2.3.2.1 Réactions générales

Le principe de la réaction inclut la réaction d'un monomère avec deux groupements fonctionnels réactifs différents ou la combinaison de deux monomères bifonctionnels formant un polymère et générant un sous-produit qui est, dans de nombreux cas, de l'eau. Une vue schématique de la réaction est représentée à la Figure 2.4.

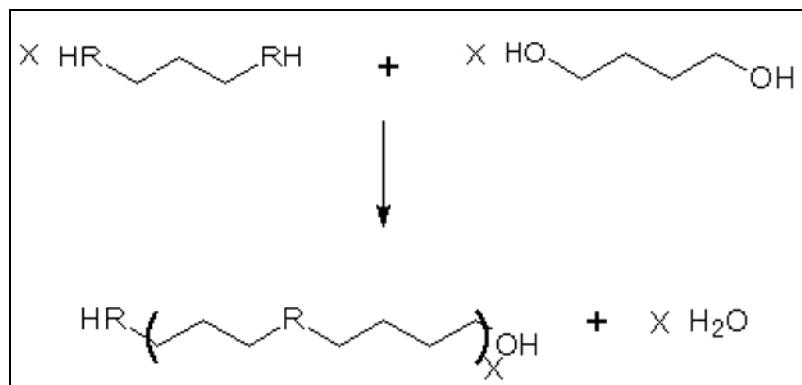


Figure 2.4 : Vue schématique d'une réaction de polycondensation

Les groupements réactifs peuvent être par exemple :

- l'alcool plus l'acide pour les polyesters
- l'amine plus l'acide pour les polyamides.

Ce procédé représente, comme la plupart des réactions chimiques, un procédé d'équilibre ; il peut être déplacé dans n'importe quelle direction en fonction des conditions opératoires. Il n'est possible d'atteindre des rendements élevés qu'en éliminant soigneusement les sous-produits (l'eau ou les alcools), qui se sont formés. Sinon, le sous-produit perturberait et réduirait la longueur de la chaîne moléculaire. Le sous-produit est éliminé par la chaleur et par le vide très poussé, qui résultent en fin de réaction. Cela devient rapidement problématique car la viscosité du milieu de réaction augmente. De temps en temps, un post-traitement thermique est utilisé dans la phase solide pour accroître encore plus le poids moléculaire. De toute façon, un réacteur de conception spéciale peut se révéler utile pour la dernière phase de la réaction.

La polycondensation est considérée comme « une réaction de croissance par étapes ». Le procédé doit utiliser souvent (mais pas toujours) un catalyseur d'habitude sous forme de sel métallique ou d'une combinaison de sels métalliques.

En raison des caractéristiques propres au procédé, le degré d'avancement de polymérisation est généralement inférieur à celui d'une polymérisation en chaîne (entre 1000 et 10 000). La molécule grandit point par point à une vitesse relativement faible. La croissance procède doucement du monomère au dimère, trimère, etc. jusqu'à ce que ne soient élaborées des macromolécules entières ; cette élaboration ne se fera qu'à des vitesses de conversion élevées à la fin du temps de réaction, comme il est indiqué au Tableau 2.1 :

Degré de polymérisation	Conversion nécessaire
2	50 %
10	90 %
100	99 %
1000	99,9%
10 000	99,99 %

Tableau 2.1 : Rapport entre le degré de polymérisation et la vitesse de conversion dans une réaction de croissance par étapes

En général, les réactions de polycondensation sont réalisées en masse ou dans des solvants organiques.

2.3.2.2 Caractéristiques

Le contrôle de l'oxygène est important non seulement pour des raisons de sécurité, mais aussi pour la qualité du produit. L'oxygène peut causer des réactions secondaires, qui décolorent le produit final et augmentent la concentration des produits à faible poids moléculaire. Ces fractions resteront dans le produit ou devront être éliminées et évacuées vers une unité de traitement des déchets (l'incinération par exemple). La température opératoire élevée atteinte en fin de réaction peut aussi provoquer une décomposition des produits, ce qui provoque aussi un phénomène de décoloration. Les pics de chaleur localisés doivent être évités.

Ces réactions peuvent aussi contribuer à la formation de couches solides à l'intérieur des réacteurs ou des échangeurs thermiques (voir Section 2.3.2.1).

2.3.3 Polyaddition

Le principe de réaction inclut l'ouverture d'un anneau réactif ou d'un groupement réactif formant un polymère (voir Figure 2.5).

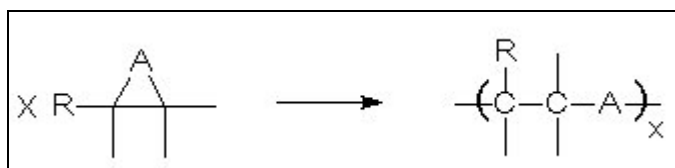


Figure 2.5 : Vue schématique d'une réaction de polyaddition

Si A est un atome d'oxygène, on obtient des polyépoxydes ; si l'anneau réagit avec un autre groupement bifonctionnel, tels que les diols, les diamines ou les anhydrides de l'acide carbonique, on obtient des résines d'époxyde.

La caractéristique de ces procédés est très similaire à celle des réactions de polycondensation ; pour cette raison, on pourra observer une croissance par étapes avec toutes les contraintes indiquées à la Section 2.3.2. Un avantage, même d'un point de vue environnemental, réside dans le fait que ces procédés ne génèrent aucun produit à faible poids moléculaire.

2.4 Procédés de fabrication

En général, la réaction des monomères en polymères peut être réalisée de façon discontinue ou continue par un des procédés suivants :

- polymérisation en suspension
- polymérisation en masse
- polymérisation en émulsion
- polymérisation en phase gazeuse
- polymérisation en solution

2.4.1 Polymérisation en suspension

Dans la polymérisation en suspension, la réaction chimique est réalisée dans des gouttes en suspension dans le solvant. La polymérisation en suspension est caractérisée, d'une part, par un transfert satisfaisant de la chaleur de réaction, par une faible viscosité de dispersion, par des faibles coûts de séparation et, d'autre part, par le caractère discontinu du procédé, par une quantité relativement élevée d'eaux usées, par un phénomène important d'encrassement des parois du réacteur et par des résidus d'agents de suspension dans le produit fini et dans les flux de déchets.

Les types de produits générés par les procédés en suspension sont :

- le chlorure de polyvinyle
- le polyméthacrylate de méthyle
- le polystyrène (HIPS et PSE)
- le polytétrafluoréthylène

- les polyoléfines comme boues liquides dans les composants du pétrole

La polymérisation en suspension produit des particules de latex allant de 1 à 1000 μm . Ce procédé comprend le monomère, l'initiateur, le solvant (généralement l'eau) et l'agent de surface. Le monomère et l'initiateur sont tous les deux insolubles dans le solvant (eau), le styrène et le peroxyde benzoyle par exemple. Par conséquent, le monomère est précipité sous forme de gouttes (comme dans la polymérisation en émulsion) mais l'initiateur est présent dans ces gouttes (et non pas dans la phase aqueuse). L'agent de surface a le seul rôle de stabiliser ces gouttes.

Il n'y a pas de micelles dans la phase aqueuse. Le foyer de la polymérisation est maintenant totalement à l'intérieur des gouttes de monomères. Par conséquent, la polymérisation est semblable à la polymérisation en masse (micro) mais elle est limitée à chaque goutte de monomère séparément.

Les problèmes de transfert de chaleur sont fortement diminués, comparé à un procédé de polymérisation en masse réel, du fait que la phase aqueuse peut évacuer la chaleur générée presque en totalité. La distribution moléculaire des particules finales devrait être presque identique à celle des gouttes de monomère en émulsion initiales (à condition que la coalescence soit évitée).

2.4.2 Polymérisation en masse

Dans la polymérisation en masse, le polymère est produit dans un réacteur, dans lequel il n'y a que le monomère avec une faible quantité d'initiateur. Les procédés de polymérisation en masse sont caractérisés par un degré de pureté du produit très élevé, par des performances du réacteur élevées, par des faibles coûts de séparation ainsi que par un taux élevé de viscosité dans les réacteurs. Les procédés en masse peuvent provoquer un encrassement du réacteur et, en cas de produits de polycondensation, ils doivent utiliser un système à vide très poussé.

Les types de produits générés par les procédés en masse sont :

- les polyoléfines
- le polystyrène
- le chlorure de polyvinyle
- le polyméthacrylate de méthyle
- les polyamides
- les polyesters

Il s'agit là de la méthode habituelle pour la polymérisation (condensation) de croissance par étapes. La réaction est souvent réalisée à températures élevées, mais il n'existe aucun problème réel avec le transfert de chaleur à l'extérieur de la cuve de réaction (c'est-à-dire l'intensification de la température). Le degré de polymérisation augmente de façon linéaire avec la durée, de sorte que la viscosité du mélange réactif n'augmente que très faiblement. Cette réaction permet aux gaz (la vapeur d'eau par exemple) d'être transférés par bulles hors du système.

Cette méthode peut être utilisée dans le cas d'une polymérisation de croissance en chaîne mais seulement à petite échelle et préféablement à basse température. La chaleur et le transfert par bulles peuvent causer des problèmes car le degré de polymérisation (et par conséquent aussi la viscosité du mélange réactif) augmente très rapidement dès l'amorçage de la réaction.

Pour certains monomères (le chlorure de vinyle par exemple), le polymère est insoluble dans son propre monomère (au-delà d'une certaine masse molaire critique). Pour cette raison, dans ces cas là, le polymère précipite (sous forme de particules agrégées et gonflées) du monomère après un certain temps. Eventuellement, le monomère est intégralement converti en polymère.

2.4.3 Polymérisation en émulsion

Dans la polymérisation en émulsion, la réaction chimique est réalisée dans des gouttes en suspension dans un solvant, comme il en est le cas pour la polymérisation en suspension, mais aussi dans des structures en émulsion appelées micelles ainsi que dans le solvant. Les procédés en émulsion présentent généralement une faible viscosité de dispersion, un transfert de chaleur satisfaisant, des vitesses de conversion élevées et ils conviennent à la fabrication de polymères ayant une masse molaire élevée. Ils sont aussi caractérisés par des coûts de séparation élevés, par un encrassement des parois du réacteur et par des résidus d'émulsifiants dans le produit et dans les flux de déchets.

Les types de produits générés par les procédés en émulsion sont :

- ABS
- le chlorure de polyvinyle
- PTFE
- CSB
- NBR
- PVA
- PMMA
- les polyacrylates pour les peintures.

La polymérisation en émulsion produit des particules de latex d'une taille de 0,03 à 0,1 μm . Le procédé inclut le monomère, l'initiateur, le solvant (en général l'eau) et l'agent de surface (en général anionique comme le sodium dodécyle sulfate par exemple).

Le monomère ne possède qu'un très faible (mais fini) coefficient de solubilité dans le solvant (styrène dans l'eau par exemple). La majeure partie de ce monomère est présent initialement dans les gouttes dispersées (d'où le terme de polymérisation en émulsion). Un des rôles de l'agent de surface (anionique) est de contribuer à la stabilisation de ces gouttes par adsorption à l'interface goutte/eau. Toutefois, certains monomères sont présents dans la phase aqueuse.

La plus grande partie de l'agent de surface est à nouveau présent dans la phase aqueuse sous forme de micelles et certains monomères seront solubilisés dans les micelles.

Les chaînes de croissance oligomères par radical libre co-micellisent avec les micelles existantes de l'agent de surface anionique ajouté. Le lieu primaire de la polymérisation se déplace maintenant vers les micelles, où le monomère solubilisé peut, à ce stade, amorcer la polymérisation. Alors que la polymérisation (dans les micelles) se poursuit, les particules et la distribution du monomère sont progressivement poussées vers la droite. Ce phénomène est identique à celui de la polymérisation en suspension. Le processus de polymérisation continue dans les particules de croissance, jusqu'à ce que le monomère présent dans les gouttes et la solution libre soient totalement évacués. La taille des particules finales est contrôlée par le nombre de micelles présentes (c'est-à-dire la concentration de l'agent de surface initial).

2.4.4 Polymérisation en phase gazeuse

Dans la polymérisation en phase gazeuse, le monomère est introduit dans la phase gazeuse et mis en contact avec un catalyseur déposé sur une structure solide. Les procédés de phase gazeuse permettent une élimination facile de la chaleur de réaction ; ils génèrent peu d'émissions et de déchets et ils ne nécessitent aucun solvant supplémentaire. Les procédés en phase gazeuse ne sont pas applicables à tous les produits finaux et les coûts d'investissement sont relativement élevés, du fait, en partie, que la plupart de ces procédés utilisent des équipements spécifiques à haute pression.

Habituellement, les procédés en phase gazeuse ne s'appliquent qu'aux polyoléfines :

- polyéthylène
- polypropylène

Ce procédé est souvent utilisé, notamment dans les polymérisations d'éthylène et de propylène de type Ziegler-Natta, lorsque le catalyseur est installé sur des particules de silicium inertes et, ainsi, la réaction se déroule en surface. Cela permet de contrôler la stéréochimie (plus particulièrement pour le polypropylène isotactique).

2.4.5 Polymérisation en solution

Dans la polymérisation en solution, la réaction chimique est réalisée dans une solution de monomère dans un solvant. Les procédés de polymérisation en solution sont caractérisés par un transfert satisfaisant de la chaleur de réaction, par des coûts de séparation élevés, par une utilisation régulière de solvants toxiques et/ou inflammables ainsi que par des traces de solvant contaminant le produit final.

Les types de produits générés par les procédés en solution sont :

- le polyacrylonitrile
- l'alcool polyvinylique
- CSB
- BR
- EPDM
- le polyéthylène

La polymérisation en solution inclut le monomère, l'initiateur et le solvant. Elle est la méthode préférée à adopter pour la polymérisation de croissance en chaîne. Le solvant permet de disperser la chaleur et de réduire l'intensification rapide de la viscosité dans le mélange réactif.

Le polymère peut soluble ou non dans le solvant ; dans ce dernier cas de figure, (styrène + méthanol, par exemple), le polymère est précipité dans la solution (au-delà d'une certaine masse molaire critique).

2.4.6 Résumé des procédés

La plupart des polymères commerciaux sont fabriqués, d'une façon ou d'une autre, selon les procédés décrits dans les Sections 2.4.1 à 2.4.5, car certains polymères doivent obligatoirement être fabriqués par différents procédés afin d'obtenir des produits ayant des propriétés différentes en fonction de leur utilisation. Le Tableau 2.2 résume les différents procédés de fabrication disponibles pour certains polymères importants.

	PE	PP	PVC	PET	PS	PA
Suspension	X	X	X		X	
Masse	X	X	(X)	X	X	X
Emulsion			X			
Phase gazeuse	X	X				
Solution	X					

Tableau 2.2 : Matrice produit – procédé pour certains polymères

3 POLYOLEFINES

3.1 Informations générales

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001]

3.1.1 Polyéthylène

Le polyéthylène est le polymère le plus fabriqué à l'échelle mondiale et tout individu est en contact avec ce polymère quotidiennement. Au départ, le PE était considéré comme un produit supplémentaire dans le monde des matériaux, bien qu'initialement, il s'était imposé comme isolant pour les câbles électriques. De nos jours, la force du polyéthylène réside dans ses propriétés intrinsèques, dans son utilité largement reconnue et dans son vaste potentiel opérationnel.

Le polyéthylène peut être transformé tant en produits souples et flexibles qu'en produits résistants, durs et robustes. On le trouve dans des objets de toutes dimensions avec une conception simple ou compliquée. Entre autres, il peut aussi être transformé en objets de tous les jours, en emballage, en tuyaux et en jouets.

La consommation mondiale de polyéthylène connaît une croissance supérieure aux chiffres de la croissance économique moyenne. L'utilisation totale dans le monde était estimée à 62 millions de tonnes en 2001 ; ce qui résulte en une moyenne mondiale de presque 10/kg par personne. En Europe occidentale, le volume de polyéthylène utilisé en 2001 approchait les 11 millions de tonnes (environ 35 kg / personne). Le Tableau 3.1 décrit l'évolution de la consommation de polyéthylène entre 1987 et 2001.

	1987	1996	2001
Europe occidentale (kt/an)	6873	9755	11 330
Europe orientale (kt/an)	2177	1720	3110
Reste du monde (kt/an)	24 713	38 500	49 100

Tableau 3.1 : Evolution de la consommation de polyéthylène

Les produits en polyéthylène remplacent encore les matériaux traditionnels tels que le papier ou les métaux. Il est possible de différencier trois types principaux de polyéthylène. Le total de ces trois types est utilisé dans plus de 90 % des applications.

Le polyéthylène est produit dans toute l'Europe ; les usines sont situées généralement à proximité des raffineries, qui fournissent les matières premières à ces mêmes usines. Les sites de production principaux (en Europe occidentale) pour le polyéthylène sont indiqués au Tableau 3.2. En raison des fusions et joint venture, le nombre de producteurs européens a diminué au cours des dernières années. Certains producteurs européens appartiennent aux groupes mondiaux producteurs de polyéthylène, alors que d'autres ne concentrent leurs activités qu'en Europe. Les plus grands producteurs de PE au monde sont les groupes Dow, ExxonMobil et Equistar, suivis par Borealis et Basell. Equistar ne possède aucune usine de production en Europe mais en revanche tous les autres sont implantés en Europe. Outre ces quatre compagnies, les sociétés Polimeri Europa, DSM, BP, Repsol, Atofina et Solvay, qui forment une joint-venture avec BP, représentent les autres producteurs européens importants.

Pays	Nombre de sites de production	Produits
Autriche	1	PEBD, PEHD
Belgique	8	PEBD, PEHD
Finlande	1	PEBD, PEBDL, PEHD
France	11	PEBD, PEBDL, PEHD
Allemagne	11	PEBD, PEBDL, PEHD
Italie	7	PEBD, PEBDL, PEHD
Pays-Bas	2	PEBD, PEBDL, PEHD
Norvège	1	PEBD, PEHD
Portugal	1	PEBD, PEHD
Espagne	5	PEBD, PEBDL, PEHD
Suède	1	PEBD, PEBDL, PEHD
Royaume-Uni	3	PEBD, PEBDL, PEHD

Tableau 3.2 : Principaux sites de production de polyéthylène en Europe occidentale en 2001

En fonction des propriétés physico-chimiques du produit, il est possible de différencier plusieurs types de polyéthylène. Les différents types de produit s'appuient sur des procédés de production différents, dont la principale distinction correspond à la densité du produit final.

3.1.1.1 Polyéthylène à basse densité (PEBD)

Le polyéthylène à basse densité est le plus ancien type de polyéthylène. Il est produit par un procédé à haute pression. C'est un polyéthylène souple, résistant et flexible en raison de sa structure moléculaire hautement ramifiée. La densité typique du PEBD se situe entre 915 et 935 kg/m³. Lorsqu'il est déformé, il peut retrouver sa forme originale grâce à son élasticité naturelle. Le polyéthylène « haute pression » présente un indice de fluidité à chaud (MFI) plus élevé et par conséquent il peut se transformer plus facilement que les autres types de polyéthylène.

Il est utilisé pour des articles solides et souples tels que les couvercles. Il a été utilisé comme matériel isolant pendant très longtemps. De nos jours, son application la plus courante est le film, notamment les sacs à provision plastiques, le matériel d'emballage et les films pour bâches agricoles.

La Figure 3.1 montre la structure moléculaire fortement ramifiée du polyéthylène à basse densité.

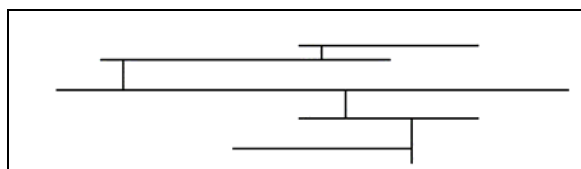


Figure 3.1 : Structure moléculaire du PEBD

3.1.1.2 Polyéthylène à haute densité (PEHD)

En raison de sa structure fortement cristalline, le polyéthylène à haute densité est le type le plus rigide et le moins flexible parmi les différents types de polyéthylène. Le PEHD possède très peu de ramifications. Par conséquent la densité est toujours supérieure à 940 kg/m³. Le caractère rigide et quelque peu dur est utile pour une large gamme de traitement.

La Figure 3.2 montre la structure presque linéaire du polyéthylène à haute densité.

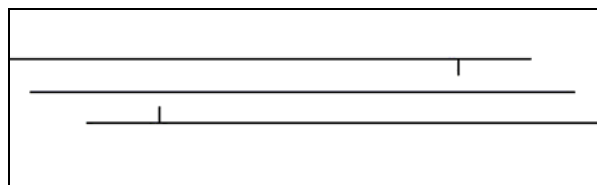


Figure 3.2 : Structure moléculaire du PEHD

Conformément à leur distribution de masse moléculaire, il est possible de différencier deux types de PEHD, comme cela est indiqué à la Figure 3.3. Le type 1, qui présente une distribution de masse moléculaire étroite et qui est utilisé pour fabriquer, par exemple, les plateaux à fruits, les caisses à claire-voie pour les légumes ou les boissons. Le type 2, qui présente une distribution de masse moléculaire plus large et qui peut être trouvé dans les bouteilles non transparentes, les containers et les tuyaux. Bien que le PEHD soit très rigide, il peut aussi être utilisé pour fabriquer des films très fins de type 2 très légers et froissables avec un bruit craquant.

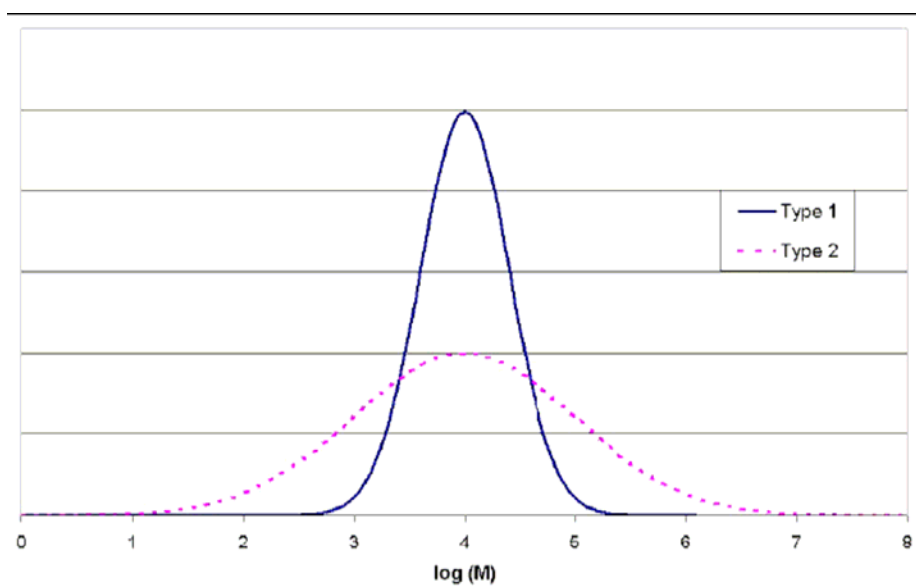


Figure 3.3 : Distributions de masse moléculaire du PEHD

3.1.1.3 Polyéthylène linéaire à basse densité (PEBDL)

C'est le plus jeune type de tous les PE. Il ressemble au PEHD mais possède un taux de cristallinité inférieur en raison de son nombre plus important de ramifications à chaîne courte. Par conséquent, il présente aussi une densité inférieure (normalement inférieure à 940 kg/m^3). Toutefois, le PE qui présente des densités situées entre 930 et 940 kg/m^3 , est souvent appelé PEMD ou polyéthylène à moyenne densité.

Le PEBDL est utilisé pour fabriquer des produits aussi bien flexibles que souples. Le PEBDL est souvent utilisé dans les mélanges avec un des matériaux indiqués précédemment afin de fabriquer des films plus fins. Il est aussi employé pour les emballages composés de films à couches multiples. Le PEBDL est très résistant et conserve sa forme originale. Ces propriétés sont utiles pour la fabrication d'objets plus larges comme les couvercles.

La Figure 3.4 montre la structure moléculaire du PEBDL avec les ramifications à chaîne courte typiques causées par les comonomères spécifiques.

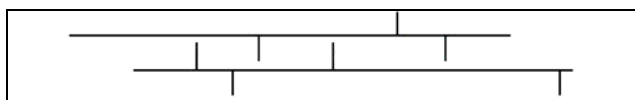


Figure 3.4 : Structure moléculaire du PEBDL

3.1.2 Polypropylène (PP)

[15, Ullmann, 2001, 16, Université de Stuttgart, 2000]

Le polypropylène (PP) est un des matériaux thermoplastiques le plus important d'un point de vue économique. En 2002, la production de l'Europe occidentale a atteint environ 8000 kt . Le développement de la production de propylène en Europe occidentale au cours des années 2000 à 2002 est indiqué au Tableau 3.3

Année	2000	2001	2002
Volume de production	7004 kt	7230 kt	7805 kt

Tableau 3.3 : Production du polypropylène en Europe occidentale de 2000 à 2002

A l'instar du polyéthylène, le polypropylène est produit dans toute l'Europe et dans de nombreux cas, il est aussi produit dans les mêmes sites de production et par les mêmes compagnies.

Les propriétés du polypropylène dépendent de manière décisive du procédé de polymérisation et des catalyseurs utilisés. Comme il est indiqué à la Figure 3.5, l'unité de base du PP consiste en trois atomes de carbone et six atomes d'hydrogène.

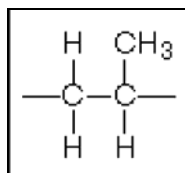


Figure 3.5 : Unité de base du polypropylène

Le PP est un polymère linéaire qui appartient à la classe des polyoléfinés. Le groupe méthyle (CH_3) est caractéristique. En fonction de la disposition spatiale de ces groupes par rapport à la chaîne principale CC, on peut différencier le PP atactique (PPa) avec une disposition CH_3 irrégulière de part et d'autre de la chaîne, le PP isotactique (PPi) avec des groupes CH_3 du même côté de la chaîne de carbone et le PP syndiotactique (PPs) avec une disposition en alternance de CH_3 comme il est indiqué à la Figure 3.6. L'intensification de la tacticité (régularité de la disposition CH_3) entraîne une augmentation du degré de cristallinité, de la température de fusion, de la puissance élastique, de la rigidité et de la dureté

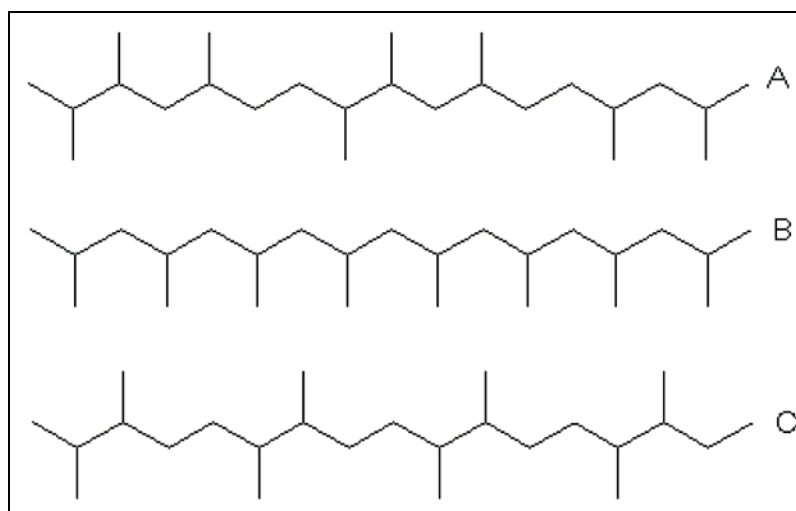


Figure 3.6 : Structures moléculaires du polypropylène

- A) polypropylène atactique
- B) polypropylène isotactique
- C) polypropylène syndiotactique

Le polypropylène isotactique est actuellement d'un grand intérêt pour l'industrie (son degré de cristallisation est de 40 à 60 %). Le PP atactique non-cristallin est utilisé comme composant élastomère dans les copolymères PP. La production de PP syndiotactique n'est possible que depuis peu grâce aux progrès réalisés dans la recherche, dans le domaine des catalyseurs. Il est caractérisé par une flexibilité élevée bien qu'il cristallise plus lentement et au même niveau que le PPi.

Le PP présente une bonne tenue à la fissuration sous tension, il est fragile (cassant) comme un homopolymère (bien qu'il soit résistant aux chocs dans les mélanges de polymères), il a une stabilité dimensionnelle sous la chaleur plus élevée que le PE et il n'est pas résistant à l'oxydation. Les paramètres tels que le degré de cristallisation, la gamme de mélange, la puissance élastique, la rigidité et la dureté montent en parallèle avec une augmentation de la part des composants isotactiques. Le PP a une structure complexe et il existe quatre superstructures. L'exposition à l'oxygène et la radiation énergétique élevée conduisent à la fragilité et à la décomposition du PP. Le PP naturel est très transparent (notamment, les films PP sont très transparents), il n'est pas résistant aux UV sans stabilisation, il est hydrofuge, il est chimiquement résistant aux acides (à l'exception des acides oxydants), aux liquides alcalins, au solvant, à l'alcool, à l'eau, aux jus de fruits, au lait ainsi qu'aux huiles, aux graisses et aux détergents. Le PP n'est pas résistant aux hydrocarbures chlorés et aromatiques, au benzène, au gasoil et aux oxydants puissants.

Le polypropylène possède un point de fusion plutôt élevé, une faible densité, une rigidité et résistance satisfaisantes. Ces propriétés varient en fonction du degré de cristallisation et du type et du niveau du comonomère contenu dans le produit. Les produits en polypropylène peuvent être composés de caoutchouc pour modifier leurs propriétés à basse température ou de charges minérales ou de fibres de verre pour augmenter la rigidité et la stabilité dimensionnelle.

3.2 Procédés et techniques utilisées dans la fabrication des polyoléfines

[2, APME, 2002, 16, Université de Stuttgart, 2000]

3.2.1 Procédés alternatifs

3.2.1.1 Procédés de polyéthylène à basse densité

Le procédé PEBD à haute pression est un procédé très générique, dont la conception de base ne change pas d'une compagnie à l'autre. La principale variation réside dans le type de réacteur : tubulaire ou autoclave. Le choix entre le réacteur tubulaire ou autoclave est principalement dicté par les propriétés du produit, que l'industriel souhaite obtenir. En principe, le procédé tubulaire est préféré pour fabriquer des résines avec des bonnes propriétés optiques, alors que seul le procédé autoclave peut fabriquer de bonnes résines de revêtement par extrusion et des produits copolymères plus homogènes. Des produits d'utilisation générale peuvent être fabriqués par les deux technologies. Le niveau de conversion de l'éthylène obtenu dans le procédé tubulaire est généralement supérieur à celui obtenu dans le procédé autoclave. Cependant, en raison du niveau de pression inférieur, qui caractérise ce dernier, la consommation énergétique finale par tonne de polyéthylène produite peut être la même pour les deux procédés. Des facteurs importants, qui influent sur le niveau de conversion et aussi sur la consommation énergétique sont :

- la distribution du poids moléculaire (DPM) de la résine polyéthylène à produire : des produits à DPM plus amples sont produits à des niveaux de conversion d'éthylène supérieurs à ceux des produits à DPM étroite.
- le transfert de chaleur : pour le procédé tubulaire, la conversion de l'éthylène peut être augmentée ultérieurement tout en maintenant la qualité du produit désirée (5 à 15 % d'augmentation de conversion) par l'intensification de la capacité de transfert de chaleur (augmentation de la zone d'échange thermique en allongeant le réacteur et/ou en améliorant le coefficient de transfert de chaleur)
- système d'initiation : l'optimisation du système d'initiation peut entraîner un niveau de conversion plus élevé pour les mêmes propriétés de produit. Le procédé autoclave est habituellement exploité avec des initiateurs organiques. Les usines tubulaires ne peuvent fonctionner qu'avec l'oxygène, les peroxydes/oxygène ou le peroxyde uniquement comme système d'amorçage. L'introduction d'un initiateur organique exigera l'emploi de solvants d'hydrocarbures comme les particules chargées de peroxyde pour l'injection de l'initiateur.

Ainsi, la sélection du réacteur (tubulaire ou autoclave) et l'état de la technologie utilisée influenceront sur le niveau de conversion, sur la pression d'utilisation exigée et aussi sur la consommation énergétique ; cependant, la conception du produit et les exigences de qualité pour l'utilisation peuvent comporter un impact plus fort sur ces paramètres. La différence dans les applications ciblées et les exigences de qualité DPM pourraient facilement aboutir à une différence de 20 % tant dans le niveau de conversion que dans les exigences énergétiques parmi les résines produites. Les différences dans le mélange de produit et dans les cibles qualitatives pourraient facilement expliquer une déviation de 10 % de la consommation énergétique des usines, qui utilisent la même technologie et les mêmes équipements.

3.2.1.2 Procédés de polyéthylène linéaire à basse densité

Les principaux procédés de fabrication du PEBDL sont les procédés en phase gazeuse et en solution. En Europe, le rapport entre les procédés de fabrication du PEBDL en phase gazeuse et en solution est de l'ordre de 60 à 40. La sélection du procédé repose sur les facteurs suivants :

- propriétés du produit désiré
- choix des α oléfines
- densité du produit
- distribution poids moléculaire unimodale ou bimodale
- accès à la technologie
- aspects économiques généraux

Le procédé en phase gazeuse est le procédé préféré pour fabriquer les polymères constitués de butène-1 comme le comonomère, alors que le procédé en solution est préféré pour la transformation des produits basés sur l'octène-1 comme le comonomère. L'hexène-1 peut être facilement utilisé dans les deux

procédés. Les résines d'hexène-1 et d'octène-1 ont des propriétés mécaniques meilleures que celles des résines à base de butène-1.

Dans le procédé en phase gazeuse, le polymère est conservé dans la phase solide, alors que le monomère et le comonomère sont utilisés comme un support gazeux pour maintenir le lit fluidisé et pour éliminer la chaleur. L'exigence d'un état solide impose une limite maximum à la température opératoire ainsi qu'une capacité de densité inférieure du polymère. La dernière génération des procédés en phase gazeuse peut être exploitée en mode condensation, ce qui améliore considérablement l'élimination de la chaleur et la productivité du réacteur. A cet effet, un comonomère (l'hexène-1) et/ou un solvant « condensable » (par exemple l'hexane) est ajouté au procédé. En condensant ces composants dans le circuit de recyclage, la capacité d'élimination de la chaleur est fortement intensifiée. Les procédés PEBDL en phase gazeuse peuvent aussi produire du PEHD (voir Section 3.2.3.2).

Dans le procédé en solution, le polymère est dissous dans la phase solvant/ comonomère. Des α oléfines supérieures forment un bon mélange avec le solvant d'hydrocarbure (généralement dans la gamme C6 à C9) ; alors que l'utilisation du butène-1 en tant que comonomère peut nécessiter une pression d'utilisation plus élevée pour garantir des conditions de phase unique. Le procédé de solution est très versatile dans la capacité de densité du polymère. En général, les réacteurs du procédé en solution fonctionnent de manière adiabatique bien qu'il soit possible d'inclure des réfrigérants de circulation dans le système de réacteur. L'utilisation des réfrigérants améliorera le rapport polymère/solvant du flux du réacteur et ainsi elle réduira la quantité d'énergie nécessaire pour l'évaporation de la fraction de solvant. Le rapport polymère/solvant réalisable peut être limité par une température opératoire maximum du système catalyseur, par la capacité d'élimination de la chaleur et par une viscosité de procédé admissible maximum. La viscosité de procédé ne devrait pas avoir une influence négative sur le mélange de réacteur et/ou la capacité d'élimination du transfert de chaleur.

L'état physique du polymère exigé par le système de réacteur, solide ou dissous dans le solvant, impose deux régimes de température opératoire totalement différents pour les systèmes de réacteur ; soit un régime situé au dessous du point de fusion du polymère pour le procédé en phase gazeuse, soit un régime situé au dessus du point de fusion pour le procédé en solution. La différence de température opératoire du réacteur traduit des différences de productivité du réacteur, des changements de volume et de produit désiré dans le temps.

Les deux procédés peuvent produire des distributions de poids moléculaire de type unimodal ou bimodal. Actuellement les DPM bimodales peuvent devoir être réalisées dans des systèmes de réacteur duaux. Elles sont grandes consommatrices d'énergie, elles exigent plus de capital et augmentent la complexité du processus de contrôle. Certains cessionnaires de licence déclarent maintenant obtenir une qualité de produit similaire avec un seul réacteur en utilisant un catalyseur à site dual doté d'une capacité bimodale.

La technologie du procédé en phase gazeuse est généralement disponible et elle est proposée par de nombreux fournisseurs de technologie, notamment BP, Basell, etc. La mise en place des procédés en phase gazeuse est, en principe, générique et les informations confidentielles concernant le mode de condensation, le fonctionnement du réacteur dual, les systèmes catalyseurs, etc. font l'objet d'un droit de propriété.

Le procédé en solution a un caractère moins générique. Les compagnies, ayant fortement pris pied dans le domaine de la technologie du procédé en solution, sont entre autres Mitsui, Nova Chemicals (procédé Sclairtech), Dow et DSM (procédé Stamicarbon Compact). Les différences de mise en place et de conditions opérationnelles sont considérées comme des informations confidentielles.

3.2.1.3 Procédés de polyéthylène à haute densité

Les procédés en suspension et les procédés gazeux sont les deux catégories principales de procédé pour fabriquer le polyéthylène à haute densité. Les procédés PEHD peuvent être classifiés avec plus de précision dans les sous-catégories suivantes :

- un procédé en suspension avec un ou plusieurs réacteurs sous agitation et avec les fractions d'hydrocarbures C5 à C9 comme diluant.
- un procédé en suspension avec un ou plusieurs réacteurs à circuit fermé et avec l'hexane comme diluant.
- un procédé en suspension avec un ou plusieurs réacteurs à circuit fermé et avec l'isobutane comme diluant.
- un procédé en phase gazeuse avec un réacteur à lit fluidisé.

- une combinaison procédé en suspension/en phase gazeuse consistant en un réacteur bouclé avec du propane comme diluant en série avec un réacteur à lit fluidisé

Les principales différences entre ces procédés et les produits fabriqués par ces procédés sont énumérées ci-après :

- le mode réfrigérant utilisé. Evaporation et condensation du solvant, refroidissement externe du circuit, refroidissement du flux recyclé gazeux, le dernier potentiellement combiné avec un solvant condensable.
- systèmes de réacteur mono ou dual.
- le rapport de mélange des polymères produit dans le primaire et dans le réacteur secondaire .
- la capacité d'éliminer les cires de polymères.
- les systèmes catalyseurs utilisés : catalyseurs Ziegler-Natta, métallocènes et de chrome.
- le type de solvant utilisé : la gamme de solvant allant du solvant propane à l'état supercritique au solvant C9.

Le choix du procédé pour une nouvelle usine à grande échelle dépendra de la meilleure combinaison de l'efficacité de procédé et de la capacité de mélange du produit. Ce choix peut varier d'un producteur à l'autre.

Il existe une vaste gamme de choix en matière de technologies de procédé PEHD, qui comprend des groupes tels que Asahi, Basell, Borealis, BP, Chevron/Philips, Solvay, Univation et d'autres.

3.2.2 Polyéthylène à basse densité

Deux types de réacteurs sont utilisés pour la production de PEBD : soit un bac à agitation (procédé autoclave) ou réacteur tubulaire. Le réacteur autoclave fonctionne en mode adiabatique. Le réacteur tubulaire est refroidi par double ventilation. Le réacteur autoclave a un rapport longueur / diamètre (L/D) situé entre 4 et 16. Les réacteurs tubulaires ont un rapport L/D supérieur à 10 000. Le diamètre intérieur des tubes à haute pression utilisés par les réacteurs tubulaires est situé entre 25 et 100 mm. La pression d'utilisation du réacteur autoclave est comprise entre 100 et 250 Mpa (1000 à 2500 bars) et celle du réacteur tubulaire entre 200 et 350 Mpa (2000 à 3500 bars). Un diagramme de principe de base pour les procédés PEBD est indiqué à la Figure 3.7.

A l'exception des différents types de réacteurs utilisés, les procédés autoclave et tubulaire sont très identiques. Toutefois les deux types de réacteurs produisent des produits, qui ont une structure moléculaire différente et pour cette raison ils sont utilisés dans des applications industrielles différentes.

Les usines de craquage de conception moderne produisent de l'éthylène d'une pureté suffisante pour être utilisée dans un procédé à haute pression sans le besoin d'une purification supplémentaire. L'éthylène frais est normalement acheminé vers une usine à haute pression par un réseau de gazoducs. Si l'usine à haute pression est située sur le même site que le craqueur, l'éthylène peut être fourni directement par le craqueur.

La pression d'alimentation peut être comprise entre 1 et 10 Mpa. Un premier compresseur (compresseur de pression primaire ou moyenne) augmente la pression de l'éthylène de 20 à 30 Mpa. Le nombre d'étapes de compression dépend du niveau de pression de l'éthylène, qui alimente l'usine. Si la pression est supérieure à 3 Mpa, le compresseur primaire est généralement composé de deux phases de compression. Du fait que le gaz éthylène est utilisé comme un dissipateur thermique pour la chaleur générée par la réaction exothermique, il n'est pas totalement converti en polymère dans le réacteur. Le gaz inaltéré est recyclé à nouveau dans le procédé. L'éthylène recyclé est combiné avec l'éthylène frais au point d'évacuation du premier compresseur. Les flux de gaz combinés sont envoyés au dispositif d'aspiration du compresseur à haute pression. Le compresseur élève la pression du réacteur jusqu'à 150-350 Mpa en deux étapes. Le gaz de procédé est refroidi avec l'eau réfrigérante et/ou l'eau refroidie entre les deux étapes de compression.

Pour une adaptation spécifique des propriétés d'utilisation du polymère, il est possible d'utiliser différents systèmes d'initiation et agents de transfert de chaîne (agent modifiant). Les initiateurs typiques sont l'oxygène et les peroxydes organiques. Des agents modifiants (notamment les aldéhydes, les cétones ou les alcools) ou des hydrocarbures aliphatiques sont chargés dans le flux monomère pour contrôler la distribution de poids moléculaire du polymère fabriqué.

Le réacteur est protégé par des dispositifs de surpression, qui garantissent un dégagement immédiat du contenu du réacteur au cas où un emballement thermique se produirait. Un emballement thermique de l'éthylène provoque une augmentation accentuée de la pression et de la température, qui enclenchent l'activation du dispositif de sécurité d'urgence. En raison de la nécessité d'une réponse rapide, les dispositifs de sécurité d'urgence du réacteur rejettent le contenu du réacteur dans l'air.

La pression d'utilisation est contrôlée par une soupape à la sortie du réacteur. La pression est réduite par cette soupape à haute pression jusqu'à une valeur située entre 15 et 30 MPa. Le mélange réactif est refroidi à l'intérieur d'un échangeur thermique à la sortie du réacteur car la diminution de la pression occasionne une augmentation de la température du mélange polymère-éthylène (ce que l'on appelle « effet inversé de Joule Thomson »). Le polymère et le gaz inaltéré sont séparés dans une première colonne de séparation (HPS ou séparateur à haute pression) fonctionnant à 15 - 30 MPa. Le flux de gaz inaltéré provenant du HPS est ensuite refroidi dans une série de refroidisseurs avec eau réfrigérante. Il est possible de récupérer une partie de la chaleur de réaction exothermique dans cette section pour générer de la vapeur à basse pression. Cette vapeur peut être consommée au cours d'un recyclage interne, ce qui contribue à améliorer considérablement l'efficacité énergétique du procédé. En général, chaque refroidisseur est suivi par un petit séparateur dans lequel les oligomères paraffineux sont éliminés du gaz recyclé. Bien que la plus grande partie du gaz inaltéré ait été éliminée du polymère dans le HPS, il est nécessaire de procéder au moins encore à une étape supplémentaire de séparation pour éliminer presque totalement le gaz dissous. Cette étape de séparation est réalisée dans un séparateur à basse pression (LPS, aussi appelé trémie d'extrusion) à des pressions d'utilisation inférieures à 0,15 MPa. La pression d'utilisation de cette étape de séparation représente un compromis entre un bas niveau de monomère-éthylène résiduel dans le produit final et des systèmes économiques de compression. Le gaz séparé du polymère au cours de cette seconde étape de séparation est aussi recyclé dans le procédé. Il est comprimé en plusieurs phases jusqu'à atteindre le niveau de pression d'alimentation de l'éthylène frais. Un flux secondaire de faible entité est renvoyé vers le craqueur ou vers une unité spécifique de purification afin de limiter la formation et l'accumulation d'impuretés dans le procédé.

Le séparateur à basse pression (LPS) est, dans la plupart des cas, installé directement sur une extrudeuse à matière fondue. Le polymère est directement chargé dans cette extrudeuse à matière fondue et transformé en granulés dans un granulateur sous l'eau. Au cas où cela soit exigé par l'utilisation du produit, il est possible d'ajouter des additifs au polymère fondu dans l'extrudeuse. Après avoir été transformé en granulés, le produit est séché, stocké temporairement et soumis à des contrôles de qualité. Si nécessaire, le produit est mélangé dans des silos conçus à cet effet pour atténuer les légères variations qualitatives, qui se vérifient durant la polymérisation. Au cours de la phase de stockage intermédiaire, le produit est dégazé par l'air afin d'éliminer de ce dernier les derniers résidus d'éthylène. Au cas où le séparateur à basse pression fonctionne avec des pressions plus élevées, il sera possible d'utiliser des extrudeuses à matière fondue de dégazage pour éliminer l'éthylène résiduel du produit. Après les tests de contrôle qualité, les phases de dégazage et de mélange, le produit est transporté par système pneumatique dans des silos de stockage ou acheminé directement vers la zone d'emballage ou de chargement en vrac.

En raison de la pression d'utilisation élevée, il est nécessaire d'avoir recours à un équipement et à une technologie spécifique. Les caractéristiques-clé opérationnelles et les détails de conception sont traités la plupart du temps comme informations confidentielles. Les réglementations de conception pour les réacteurs sont les mêmes que celles en vigueur pour les cuves et les canalisations à paroi épaisse. La pression élevée exige l'emploi de compresseurs et de pompes à piston alternatif. Le compresseur, le plus typique et le plus important, utilisé dans le procédé à haute pression est celui à haute pression, qui est aussi appelé hyper compresseur. Les pertes générées par ces machines compactes, en raison des fuites de gaz à partir des segments de piston dans les cylindres, sont normalement recyclées à l'intérieur du procédé PEBD.

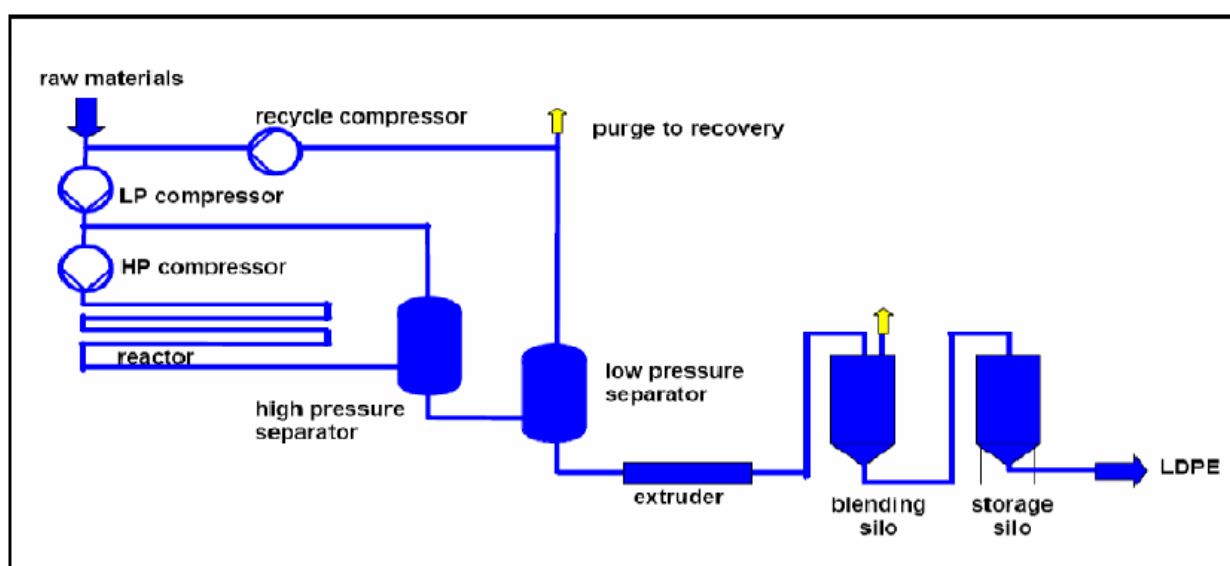


Figure 3.7: Diagramme de principe décrivant la production PEBD

3.2.2.1 Réacteur autoclave

Le réacteur autoclave est équipé d'un agitateur pour obtenir un mélange de bonne qualité et il agit comme un CSTR (réacteur sous agitation continue) adiabatique. Les volumes des réacteurs autoclaves peuvent varier de 250 litres (réacteurs des années soixante) à 1500 litres pour les réacteurs plus récents. Le temps de séjour peut varier entre 30 et 60 secondes en fonction de la technologie utilisée. Dans la plupart des technologies, le moteur électrique actionnant l'agitateur est monté dans la zone supérieure du réacteur. L'éthylène, qui alimente le réacteur, est utilisé pour refroidir le moteur.

La forme allongée du réacteur est due aux contraintes de fabrication (il est fabriqué en acier forgé avec des parois épaisses). Le rapport longueur/diamètre (L/D) de l'autoclave est aussi fixé par les propriétés du produit requis. Les autoclaves plus longs permettent de développer des profils de température sur la longueur du réacteur en divisant le réacteur en zones multiples. L'utilisation des différents profils des températures permettent d'adapter spécialement le procédé aux propriétés du produit. La température de réaction est surveillée dans chaque zone de température par l'injection de peroxydes organiques en quantité contrôlée, qui joue un rôle d'initiateurs. Ces initiateurs se décomposent sous l'influence de la température et génèrent des radicaux libres, qui amorcent la réaction de polymérisation. Différents types d'initiateurs sont à disposition pour maintenir la température à un certain niveau prédéfini. Il est important, que les initiateurs soient consommés en totalité avant d'être évacués du réacteur avec le flux gazeux. Si les radicaux libres sont évacués du réacteur en quantité excessive, la réaction de polymérisation pourra se prolonger à l'extérieur du réacteur. Cela dérègle le procédé et génère des produits de qualité inférieure. Les initiateurs sont dissous dans le solvant d'hydrocarbure. Cette solution est injectée sur la paroi de la cuve au travers des trous latéraux. Certaines technologies utilisent aussi ces

trous latéraux pour injecter une quantité contrôlée de gaz éthylène. L'action de refroidissement de ce gaz permet de contrôler les températures du réacteur. Les températures opératoires des réacteurs autoclaves varient entre 180 et 300°C. Les murs du réacteur possèdent aussi des trous pour l'installation des éléments thermiques et des dispositifs de surpression de sécurité.

Etant donné que le gaz éthylène est utilisé comme un dissipateur thermique pour la chaleur générée par la réaction exothermique, il n'est pas totalement converti en polymère dans le réacteur. La conversion en polymère, à des conditions adiabatiques, est calculée avec la formule suivante :

$$\text{Conversion (\%)} = 0,075 * (\text{température de réaction} - \text{température d'entrée de l'éthylène})$$

3.2.2.2 Réacteur tubulaire

Les réacteurs tubulaires commerciaux ont en général une longueur standard située entre 1000 et 2500 mètres. Ils sont construits avec des tubes à haute pression de 10 à 15 mètres de long chacun dans un serpentin, qui sert de structure à l'intérieur d'une travée en béton. Dans les années 60, le diamètre intérieur des tubes à haute pression était limité à 25 mm. Les récents progrès réalisés dans la métallurgie des matériaux à haute résistance ont permis la fabrication de tubes à haute pression ayant un diamètre interne pouvant aller jusqu'à 100 mm. Ces tubes à haute pression ont des rapports $D_{\text{extérieur}}/D_{\text{intérieur}}$ de 2,1 à 2,5. Des éléments thermiques sont installés le long du réacteur pour suivre l'avancement de la réaction de polymérisation. Comme pour les réacteurs autoclaves, les réacteurs tubulaires sont équipés d'orifices d'admission pour un initiateur et pour le gaz éthylène frais ainsi que de dispositifs de décompression à des emplacements sélectionnés.

La première section du réacteur est utilisée comme réchauffeur. La température de l'éthylène doit être suffisamment élevée pour amorcer la réaction. Alors que les réacteurs autoclaves ne peuvent utiliser que des peroxydes organiques comme initiateur, l'oxygène (air) est aussi utilisé pour fabriquer les radicaux libres nécessaires pour amorcer la réaction de polymérisation à l'intérieur du réacteur tubulaire. La température d'amorçage peut donc varier entre 140°C (peroxydes) et 180°C (oxygène). Lorsque l'oxygène est utilisé comme initiateur, l'air est ajouté au gaz d'éthylène dans les zones de basse pression du procédé. En présence d'initiateurs de peroxyde, la quantité ajoutée est contrôlée en réglant la vitesse des pompes à haute pression. Le contrôle de la longueur des chaînes polymères par la température ne procure pas assez de liberté pour pouvoir adapter spécialement les propriétés du polymère. Par conséquent, il est nécessaire d'utiliser un agent de transfert de chaîne (agent modifiant). D'une façon générale, on utilise à cet effet des agents modifiants polaire (aldéhydes, cétones ou alcools), alors qu'à des températures de polymérisation élevées, on peut utiliser des hydrocarbures aliphatiques même moins actifs normalement.

L'injection d'un initiateur ou d'un mélange d'éthylène et d'air à différents points dans le réacteur crée un certain nombre de zones à températures élevées (appelées pics) suivies par des zones de refroidissement, dans lesquelles la chaleur de réaction est éliminée du mélange d'éthylène et de polymères. Cette alternance de pics de température et de cycles de refroidissement peut se répéter plusieurs fois sur la longueur du réacteur. En raison du transfert de chaleur qui s'opère au travers des parois du réacteur, le réacteur tubulaire a un taux de conversion en polymère plus élevé que le réacteur autoclave. Il est possible d'atteindre des taux jusqu'à 36 % (les réacteurs autoclaves atteignent des niveaux d'environ 20 %). La conversion en polymère influe sur les propriétés du produit. A des taux de conversion plus élevés, le degré de ramification augmente.

La chaleur exothermique peut être récupérée du réacteur par les chemises réfrigérantes (d'eau). Ce processus permet de produire de la vapeur basse pression. La génération de vapeur peut transformer le réacteur tubulaire en producteur utile de vapeur basse pression. Les installations modernes à haute pression exploitent des circuits d'eau de refroidissement fermés afin de minimiser l'entrée d'eau fraîche employée à des fins de refroidissement. Dans un même temps, un conditionnement adéquat de l'eau réfrigérante garantit une protection maximum contre la corrosion des matériaux à haute résistance utilisés dans le procédé.

3.2.2.3 Paramètres techniques

Type de produit	PEBD	PEBD
Type de réacteur	Réacteur tubulaire	Réacteur autoclave
Dimensions mécaniques	diamètre intérieur du tuyau : 25 à 100 mm L/D ~ 10 000 à 50 000	volume : 250 à 1500 litres

Pression d'utilisation	200 à 350 MPa	100 à 250 MPa
Température opératoire	140 à 340°C	180 à 300°C
Initiateurs	oxygène et/ou peroxydes organiques 0,2 à 0,5 g/kg PE	peroxydes organiques 0,2 à 1 g/kg PE
Conversion en polymère	jusqu'à 36 %	jusqu'à 20 %
Capacité maximum habituelle de l'installation	300 000 t/an	200 000 t/an

Tableau 3.4 : Paramètres techniques du PEBD**3.2.2.4 Autres polymères à base d'éthylène fabriqués par le procédé à haute pression**

En plus du PEBD, il existe d'autres matières plastiques fabriquées, qui utilisent la même technologie haute pression, notamment :

- les copolymères d'éthylène - acétate de vinyle- (EVA)
- les copolymères d'éthylène - acide acrylique (EAA)
- les copolymères d'éthylène - acide méthacrylique (EMA)
- la plupart des qualités du polyéthylène linéaire à basse densité (PEBDL)
- le polyéthylène très basse densité (PE-tBD)
- le polyéthylène ultra basse densité (PEUBD)

Ces familles de résines sont produites dans des procédés haute pression à échelle industrielle. La fabrication de ces types de polymères exige un investissement supplémentaire, notamment en matière de protection contre la corrosion, de capacité réfrigérante, d'équipement d'extrusion et d'unités de procédé, pour recycler à nouveau les comonomères dans le procédé après l'étape de purification.

Les copolymères EVA sont les plus importants en termes de volume. Le marché global européen des copolymères PEBD est estimé à environ 720 kt/an. Le volume en ce qui concerne les copolymères EVA s'élève à 655 kt/an, dont 450 kilotonnes sont supérieurs à 10 wt-% VA).

Il est possible d'obtenir plus d'informations sur les copolymères dans la Section 3.3.2.

3.2.3 Polyéthylène haute densité

Il existe deux types principaux de procédé utilisés pour la fabrication de polyéthylène à haute densité (PEHD) et les deux procédés, c'est-à-dire le type 1 (distribution de poids moléculaire étroite) et le type 2 (distribution de poids moléculaire large) peuvent être produits par :

- le procédé en suspension
- le procédé en phase gazeuse.

En plus de ces deux procédés, le PEHD de type 1 peut aussi être réalisé par un procédé en solution.

Les procédés PEHD utilisent d'une façon générale soit un catalyseur soutenu de type Ziegler-Natta (à base de titane) soit un catalyseur soutenu de type Philips (à base de chrome). Récemment, les catalyseurs métallocènes ont aussi été introduits. En général, le catalyseur de type Ziegler peut être utilisé dans tous ces procédés de fabrication du PEHD - type 1. Tant le réacteur en boucle, avec l'isobutane comme diluant, que le réacteur de phase gazeuse peuvent fonctionner à des températures plus élevées que celles des procédés en suspension STR utilisant un solvant à point d'ébullition élevé. Pour cette raison, les deux premiers réacteurs sont plus adaptés à la production de PEHD - type 2 en s'appuyant sur les catalyseurs chromés.

Les procédés avec un réacteur en boucle et ceux avec un réacteur à phase gazeuse fonctionnent, habituellement, avec un seul réacteur, alors que les procédés STR fonctionnent normalement avec deux réacteurs, voire plus, afin d'atteindre une capacité productive de l'installation acceptable et d'avoir une certaine flexibilité opérationnelle pour fabriquer le PEHD - type 2 (distribution de poids moléculaire large) à l'aide d'un catalyseur Ziegler.

On utilise un comonomère (butène-1, hexène-1) pour contrôler la densité du polymère et l'hydrogène pour contrôler le poids moléculaire. Comparé au procédé en phase gazeuse, les procédés avec des combustibles en suspension ont une capacité productive du polyéthylène basse densité limitée car la

solubilité du polyéthylène dans le diluant augmente en parallèle avec la diminution de la densité du polymère. La dissolution du polymère dans le diluant intensifie la viscosité et le risque d'encrassement du réacteur ainsi que des équipements associés en aval. Le degré de solubilité dans l'hexane est plus élevé que dans l'isobutane. Le procédé en phase gazeuse ne pose pas de problème en ce qui concerne les polymères dissous et peut donc produire à la fois le PEHD et le PEBDL en utilisant les différents types de catalyseurs.

Une vue d'ensemble des procédés PEHD et de leurs paramètres est décrite au Tableau 3.5.

Type de procédé	Type réacteur	Nombre réacteurs	Diluant	Catalyseur	PEHD type 1	PEHB type 2
En suspension	STR	Simple	C5 à C8	Ziegler	Oui	Non
		Cascade	C5 à C8	Ziegler	(Oui)	Oui
	Boucle	Simple	C5 à C8	Ziegler	Oui	Non
		Simple	Isobutane	Philips	Non	Oui
		Simple	Isobutane	Ziegler	Oui	Non
		Cascade	Isobutane	Ziegler	(Oui)	Oui
En phase gazeuse	FBR	Simple	Isobutane	Metallocène	Oui	Non
		Simple	-	Ziegler	Oui	Non
		Simple	-	Philips	Non	Oui
		Cascade	-	Ziegler	(Oui)	(Oui)
		Cascade	Propane	Ziegler	(Oui)	Oui
		Cascade	Propane	Ziegler	(Oui)	Oui
Combinaison en suspension /en phase gazeuse	Boucle / FBR	Cascade	Propane	Ziegler	(Oui)	Oui
En solution	STR		C6 à C9		Oui	Non

Tableau 3.5 : Vue d'ensemble du procédé PEHD

Par tradition, les catalyseurs en chrome ont été utilisés dans des procédés avec réacteur à boucle unique et avec réacteur en phase gazeuse pour fabriquer des produits PEHD - type 2 (distribution du poids moléculaire étroite), alors que les catalyseurs Ziegler ont été utilisés pour des produits avec une distribution de poids moléculaire étroite (PEHD - type 1).

Toutefois, dans les procédés avec au moins deux réacteurs montés en cascade, il est possible de contrôler (élargir) la distribution du poids moléculaire ainsi que la distribution du comonomère du produit final en exploitant chaque réacteur à des conditions différentes. Les produits fabriqués selon cette technique sont normalement décrits comme des produits de type bimodal et ils sont généralement considérés comme présentant un meilleur rendement que les produits unimodaux de même densité et poids moléculaire. Plus particulièrement les réacteurs sous agitation, mais aussi les réacteurs en boucle, sont employés pour la fabrication du PEHD bimodal.

Un procédé avec réacteur dual, qui fonctionne avec un réacteur en boucle en présence d'isobutane à l'état supercritique suivi par un réacteur en phase gazeuse sur lit fluidisé, a été développé spécifiquement pour la fabrication du polyéthylène bimodal. Cette combinaison de réacteur procure une certaine flexibilité pour à la fois amplifier la distribution de poids moléculaire et produire du PE basse densité. Elle permet ainsi d'élargir le champ opérationnel réalisable en termes de densité du produit final bimodal avec l'objectif de couvrir toute la gamme du PEBDL au PEHD.

Un inconvénient des procédés en suspension est le fait que le diluant contenu dans le combustible en suspension libéré par le réacteur doit être séparé de la poudre de polymère et purifié avant d'être recyclé dans le réacteur. Cette étape de procédé est plus compliquée et plus onéreuse que le système de recyclage correspondant pour le procédé en phase gazeuse. L'utilisation d'un diluant léger (isobutane, propane) permet de séparer la plus grande partie du diluant par une coulure directe de la suspension à partir du réacteur, ce qui n'est pas réalisable avec des diluants plus lourds en raison de leur point d'ébullition plus élevé.

3.2.3.1 Procédés en suspension

3.2.3.1.1 Réacteurs sous agitation

Au cours des dernières années, de nombreuses modifications ont été apportées au procédé en suspension s'appuyant sur l'utilisation des catalyseurs Ziegler. Dans les premières installations, il était nécessaire de procéder à une phase de nettoyage pour éliminer du produit les résidus du catalyseur. Grâce aux meilleures performances des catalyseurs, il est possible, depuis quelques années, d'éviter cette phase. Les installations modernes avec des réacteurs sous agitation en suspension utilisent habituellement l'hexane comme diluant. Certaines vieilles usines utilisent des hydrocarbures plus lourds, qui exigent souvent l'élimination du diluant du polymère par stripping vapeur.

La Figure 3.8 décrit un schéma de principe de traitement d'un procédé moderne typique en suspension STR. Ce schéma de principe ne décrit le procédé qu'avec un seul réacteur alors qu'il est possible de raccorder plusieurs réacteurs. La pression dans les réacteurs varie entre 0,5 et 1 MPa, ce qui permet la construction de réacteurs larges avec un volume atteignant 100 m³. La température de réaction varie entre 80 et 90°C et l'hexane est utilisé comme diluant.

La charge d'alimentation principale du réacteur est le diluant recyclé. Les flux d'intermédiaire d'éthylène et de comonomères coulent au travers de lits de purification pour éliminer les traces de poison du catalyseur. Une quantité contrôlée de monomère d'éthylène, un comonomère et de l'hydrogène ainsi qu'une suspension de catalyseur/d'un mélange de co-catalyseur (alkyl - aluminium) sont acheminés vers le réacteur. Dans le réacteur à membrane, l'éthylène dissous est presque totalement consommé. L'éthylène résiduel peut être recyclé et envoyé vers un craqueur situé à proximité ou utilisé comme gaz combustible.

La concentration en polymère dans la suspension représente un paramètre de procédé important. Une concentration élevée permet d'obtenir un taux de production élevé pour un certain volume de réacteur mais le transfert de chaleur vers la chemise réfrigérante (d'eau) du réacteur ainsi que l'exploitation du mélangeur-agitateur deviennent plus difficile. La concentration maximum en suspension de polymère dépend de nombreux facteurs, notamment du type de solvant, de la taille et de la forme du grain, mais elle est principalement dictée par la densité de l'agrégat des particules du polymère. La concentration de la suspension en polymère peut varier entre 15 et 45 % par poids mais elle se situe la plupart du temps entre 30 et 35 % par poids;

Après avoir quitté le réacteur, la solution polymère est traitée dans un séparateur centrifuge, qui élimine la majeure partie du solvant. Le solvant séparé est renvoyé dans le réacteur. Le polymère est séché dans une unité de séchage sur lit fluidisé en étant mélangé à un flux d'azote chaud pour être libéré du solvant résiduel. Le solvant peut être condensé à l'extérieur du gaz de sortie à partir de l'unité de séchage sur lit fluidisé pour le recyclage. Une petite quantité de flux de purge composé principalement d'azote est prélevée du flux de recyclage sur lit fluidisé pour contrôler l'accumulation de matières inertes légères et de poisons du catalyseur. Ce gaz de purge est normalement envoyé vers un système de torchage.

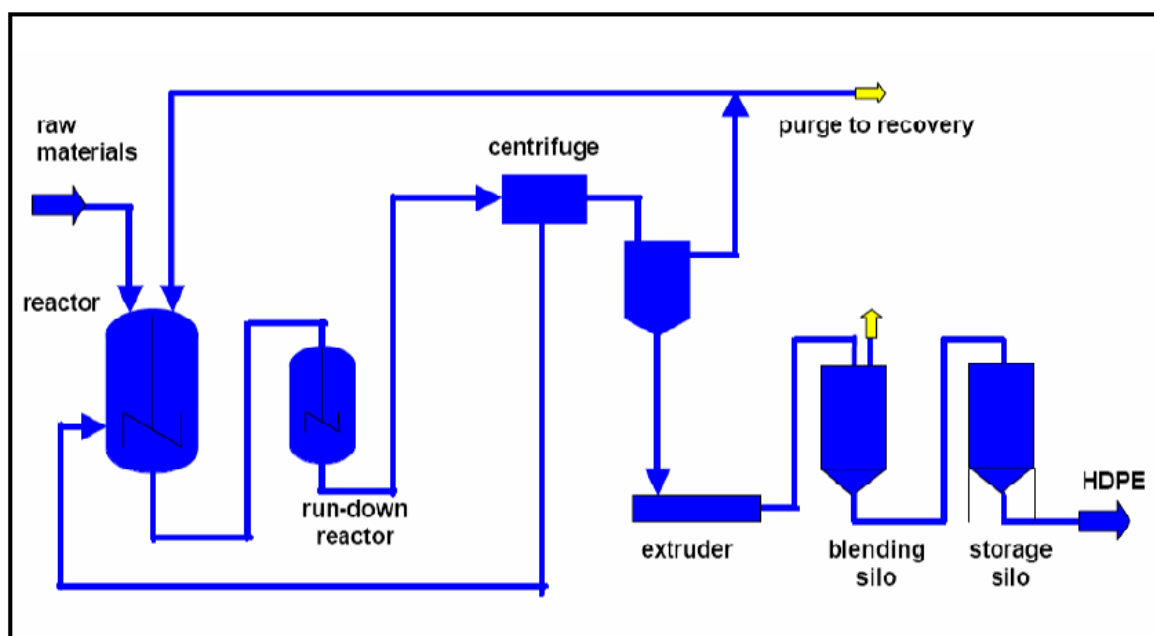


Figure 3.8 : Diagramme de principe d'un réacteur sous agitation PEHD

3.2.3.1.2 Procédés avec réacteur en boucle

Le réacteur en boucle consiste en un long tuyau équipé d'une chemise réfrigérante à eau et positionné dans un circuit fermé, dans lequel la suspension est pompée à une vitesse élevée (6-10 m/s) à l'aide d'une pompe axiale en ligne. Le réacteur en boucle fût à l'origine conçu pour éviter les dépôts, qui posaient réellement des problèmes au réacteur sous agitation. Le réacteur a un rapport surface/volume élevé, ce qui facilite le transfert de chaleur et permet des temps de résidence courts. En général, le réacteur en boucle est composé de quatre ou six tuyaux verticaux avec une hauteur allant jusqu'à 50 mètres. Quelques producteurs ont choisi d'installer le tuyau en boucle en position horizontale.

Les conditions de réactions normales sont 90 à 110°C et 3 à 4,5 MPa. Le diluant utilisé est habituellement l'isobutane, ce qui facilite la séparation par vaporisation dans un collecteur de purge et permet d'atteindre des températures opératoires plus élevées que celles obtenues avec les solvants organiques à plus longues chaînes. Le monomère d'éthylène, le comonomère et le diluant recyclé sont évacués vers le réacteur en boucle après avoir été traités dans des lits de purification pour éliminer les poisons du catalyseur. Le catalyseur est chassé du container d'alimentation dans le réacteur en boucle par le diluant. La concentration en polymère dans la suspension du réacteur peut varier de 30 à 50 wt-%. La suspension du réacteur est acheminée au travers d'une zone de sédimentation, dans laquelle la concentration en

polymère augmente jusqu'à 55 à 65 wt-% et la suspension est alors chargée dans le collecteur de purge, dans lequel les hydrocarbures s'évaporent à une basse pression d'environ 0,15 MPa.

Les gaz évaporés du collecteur de purge sont filtrés, comprimés et chargés dans une colonne de distillation, dans laquelle l'éthylène inaltéré est séparé du diluant et du comonomère. En raison de la conversion élevée de l'éthylène dans le réacteur en boucle (96-98 %), la quantité du flux riche en éthylène séparée est très faible et elle peut être en partie recyclée dans le réacteur en boucle, mais un flux de purge de faible entité est nécessaire pour contrôler l'accumulation de matières inertes légères. Le diluant et le comonomère de la distillation sont recyclés à nouveau dans le réacteur après avoir éliminé les poisons, tels que l'eau dans l'oxyde d'aluminium ou dans un lit à tamis moléculaire.

La poudre de polymère du bas du collecteur de purge se précipite par gravité dans un sécheur rotatif chauffé et ensuite dans une colonne de purge pour éliminer une quantité maximum d'hydrocarbures contenus dans la poudre de polymère. Ensuite, la poudre peut être, soit envoyée par gravité vers une trémie de purge avec l'azote sous forme de gaz de balayage, soit directement transférée par un système transporteur vers un silo de broyeur. Ce système transporteur pneumatique peut, soit être un Système de Transport Positif (S.T.P.) avec l'azote, soit un système transporteur sous vide avec l'air. Dans la colonne de purge et dans la trémie de purge, les hydrocarbures résiduels sont réduits à un très bas niveau par l'azote sous forme de gaz de balayage. Les petites quantités d'hydrocarbures contenues dans les gaz de purge riches en azote peuvent être récupérées ou le flux est envoyé au torchage.

La poudre, pauvre en hydrocarbure, est amenée de la trémie de purge vers les trémies d'alimentation de l'extrudeuse et ensuite vers l'extrudeuse avec les stabilisateurs et additifs nécessaires. La poudre est mélangée, homogénéisée et transformée en granules dans un granulateur sous l'eau. L'eau du granulateur est recyclée et un écoulement subsidiaire doit être évacué. Cette eau usée contient des hydrocarbures en faible quantité en raison du contact direct avec les granules.

Les granules humides sont ensuite séchés à l'air dans une unité conçue à cet effet et acheminés par transport pneumatique vers des silos de stockage intermédiaires. Au cours de la phase de stockage intermédiaire, le produit peut être dégazé par l'air afin d'éliminer les derniers résidus d'hydrocarbures. L'air de l'unité de séchage, l'air des silos et du système de transport pneumatique est évacué directement dans l'atmosphère. Après les dernières phases de dégazage, de contrôle qualité et de mélange, le produit est acheminé par transport pneumatique vers des silos de stockage ou envoyé directement vers la zone d'emballage ou de chargement en vrac.

Outre le modèle général du procédé en boucle en suspension, il existe des procédés de réacteur en boucle légèrement différents. Un bref résumé de deux de ces procédés est indiqué ci-dessous.

3.2.3.1.2.1 *Procédé en suspension avec des réacteurs en boucle*

Un petit nombre de producteurs dans le monde exploite, pour la fabrication du PEHD, un procédé en suspension avec un réacteur en boucle horizontal à la place d'un réacteur en boucle vertical. Le choix d'un réacteur horizontal plutôt que d'un réacteur vertical s'appuie sur un motif historique et ne procure aucun avantage ou inconvénient spécifique. Le diluant est l'isobutane et il est possible de fabriquer avec ces deux types de réacteur tant le PEHD de type 1 que le PEHD de type 2. La température du réacteur s'élève généralement à 100°C et la pression est de 4 à 5 MPa. L'évacuation du réacteur est purgée en éliminant la plus grande partie du diluant. Le produit PE est transféré de l'isobutane vers une phase aqueuse. La poudre PE est récupérée de cette phase aqueuse au travers des étapes d'essorage et de séchage. La poudre sèche est amenée dans une extrudeuse.

3.2.3.1.2.2 *Procédé en suspension avec des réacteurs en boucle utilisant l'hexane comme diluant*

Le diluant utilisé est l'hexane et le catalyseur est de type Ziegler. La pression dans le réacteur est 3 à 4 MPa et la température est de 80 à 90°C. Après le traitement dans le réacteur de polymérisation, la suspension de polymère est envoyée dans un épurateur, dans lequel on injecte de l'eau chaude et de la vapeur pour éliminer le solvant. Le solvant séparé contient encore des résidus de catalyseur et de l'eau. Le solvant est renvoyé vers une unité de récupération, dans laquelle il est purifié et séché avec d'être réinjecté dans le réacteur. Le polymère sec est traité dans un séparateur centrifuge, qui élimine la majeure partie de l'eau. Le polymère est séché dans une unité de séchage sur lit fluidisé en étant mélangé à un flux d'air chaud. Le polymère est ensuite transféré dans une vanne rotative et envoyé, par transport pneumatique, vers l'extrudeuse (voir Figure 3.9).

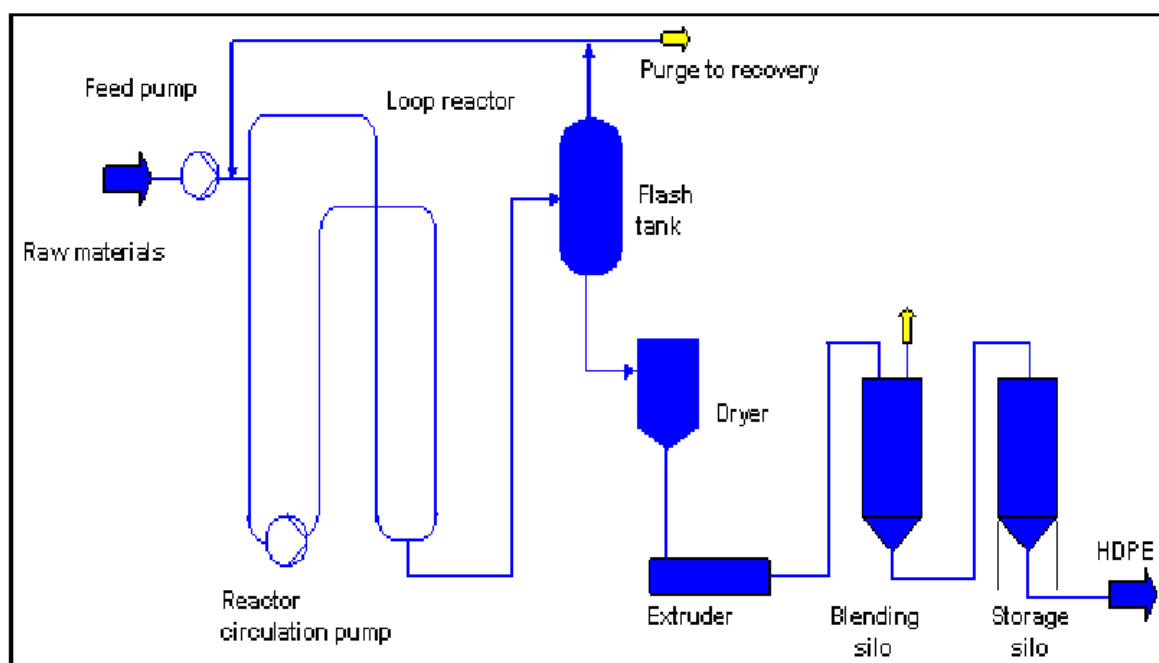


Figure 3.9 : Diagramme de principe d'une boucle PEHD

3.2.3.2 Procédés en phase gazeuse.

Le réacteur sur lit fluidisé est une cuve verticale pressurisée avec une hauteur totale, qui peut atteindre 40 m. Un compresseur de recyclage permet de maintenir un lit fluidisé de particules de polymères en éthylène gazeux. Le gaz éthylène de recyclage pénètre le réacteur par une plaque distributrice située en bas du réacteur pour obtenir un débit gazeux égal sur toute la section transversale et pour bloquer les particules lorsque le débit gazeux est arrêté. Dans la partie supérieure du réacteur, caractérisé par une forme conique, plus le diamètre du réacteur augmente plus la vitesse du gaz diminue afin d'emprisonner les particules dans le lit fluidisé. Le gaz est évacué du réacteur dans la partie supérieure. Il est épuré des particules entraînées par un cyclone dépoussiéreur, la chaleur de réaction est éliminée par un réfrigérant à gaz de recyclage et le gaz est ensuite renvoyé à l'entrée supérieure du réacteur.

La charge d'éthylène est normalement fournie à l'usine par un réseau de gazoducs ou directement d'un craqueur sur le même site. Comme le procédé est fortement sensible aux impuretés, les composés de soufre, l'acétylène et d'autres impuretés sont éliminés de l'éthylène de charge par des lits de purification. L'éthylène de charge épuré est ensuite comprimé à la pression de réaction souhaitée et pénètre dans la

boucle de réacteur située dans la partie inférieure du réacteur. Un catalyseur d'oxyde métallique, l'alkyl d'aluminium en hydrocarbure comme un co-catalyseur, des oléfines inférieures comme des comonomères ainsi que d'autres produits chimiques auxiliaires sont amenés directement dans la boucle de réacteur. En général, différents types de produits peuvent être fabriqués en sélectionnant le système catalyseur, les comonomères et les conditions de réaction.

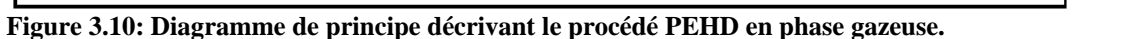
La température de réaction varie de 80 à 105°C et la pression de réaction, qui varie de 0,7 à 2 MPa, est contrôlée par le compresseur alimenté en éthylène. Le polymère et les gaz sont extraits du lit fluidisé par les vannes situées dans la section inférieure du réacteur et ils sont dilatés à une basse pression d'environ 0,15 MPa dans une cuve de dégazage pour séparer les particules de polymères des monomères.

Les monomères gazeux contenus dans la cuve de dégazage sont filtrés, refroidis et comprimés à nouveau par le compresseur de récupération des monomères au niveau de la pression de réaction. Le gaz de récupération est refroidi par une série d'échangeurs thermiques et enfin, par un fluide de refroidissement (eau) émis par une cuve froide. Les hydrocarbures liquides de condensation sont renvoyés vers le système d'alimentation du solvant ; le gaz résiduel est recyclé vers la boucle de réacteur. Un petit flux gazeux subsidiaire doit être séparé du gaz de recyclage afin de limiter l'accumulation des impuretés. Ce flux contient principalement de l'éthylène et peut être utilisé comme gaz de combustion ou être réacheminé comme charge d'alimentation vers un craqueur. La technologie est en constante évolution avec un nombre de procédés de refroidissement du flux gazeux de recyclage, qui est suffisant pour condenser quelques uns des comonomères (connu comme super condensation). Le comonomère est recyclé à nouveau dans le réacteur sous forme d'intermédiaire et de médium réfrigérant. Le dernier développement technologique consiste en l'introduction d'un solvant dans le flux de circulation pour améliorer le transfert de chaleur par la condensation.

Les granulés du produit sont acheminés par transport pneumatique vers une trémie de purge. La purge avec un mélange de vapeur d'azote permet de poursuivre l'élimination des monomères des granulés. La purge et les flux gazeux de transport sont recyclés. Afin de limiter l'accumulation d'impuretés, un écoulement subsidiaire est envoyé vers une unité de traitement spécifique pour réduire son contenu en COV avant d'être évacué dans l'atmosphère.

Les granulés de polymère dégazés sont amenés dans une extrudeuse à matière fondue et transformés en boulettes dans un granulateur sous l'eau. Si nécessaire, il est possible d'ajouter des additifs au polymère fondu. L'eau du granulateur est recyclée et un petit flux secondaire doit être évacué. L'eau usée, qui en résulte, contient des hydrocarbures en faible quantité en raison du contact direct avec les granulés.

Les granulés humides sont ensuite séchés à l'air dans une unité conçue à cet effet et acheminés par transport pneumatique vers des silos de stockage intermédiaires. Au cours de la phase de stockage intermédiaire, le produit peut être dégazé par l'air afin d'éliminer les derniers résidus d'éthylène. L'air de l'unité de séchage, l'air des silos et du système de transport pneumatique est évacué directement dans l'atmosphère. Après les dernières phases de dégazage, de contrôle qualité et de mélange, le produit est acheminé par transport pneumatique vers des silos de stockage ou envoyé directement vers la zone d'emballage ou de chargement en vrac (voir Figure 3.10).



récupération des monomères et recyclés dans le réacteur. Les granules de produits sont dégazés ultérieurement avec l'azote sous forme de gaz de balayage dans une trémie de purge. Les granules de polymère dégazés sont amenés dans une extrudeuse. Les granules de produits sont séchés et transférés dans des silos de mélange. Enfin, le produit est transporté vers un silo de stockage ou envoyé directement vers la zone d'emballage ou de chargement en vrac (voir Figure 3.11).

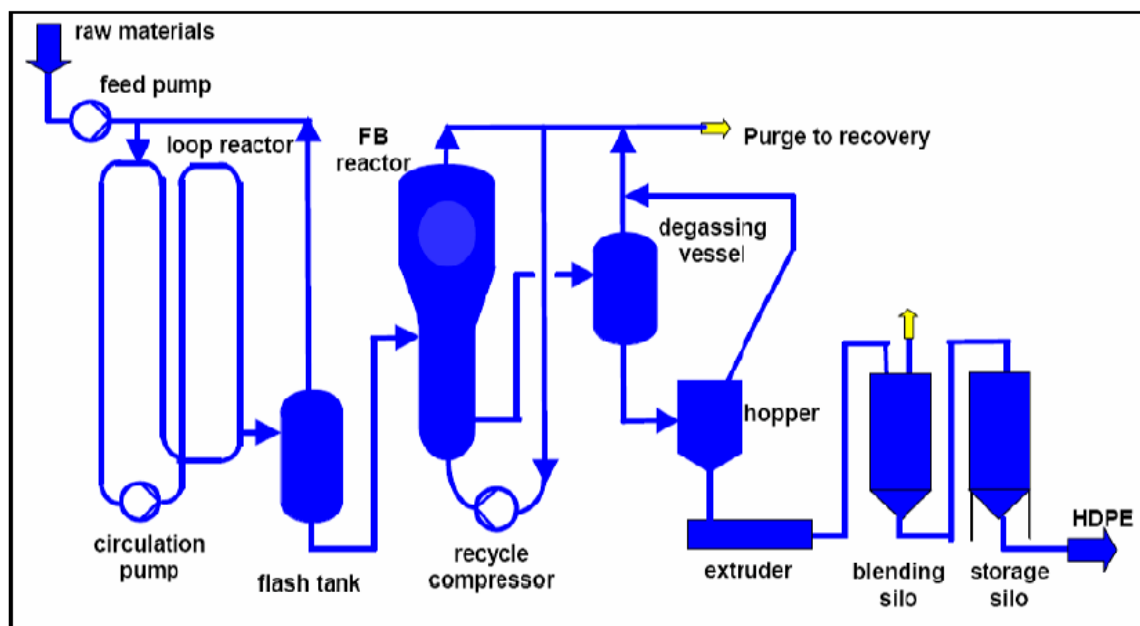


Figure 3.11: Diagramme de principe décrivant le procédé PEHD en suspension/en phase gazeuse

3.2.3.4 Paramètres techniques

Type du réacteur	Lit fluidisé	Cuve sous agitation	Boucle
Volume réacteur	200 à 400 m ³	15 à 100 m ³	15 à 100 m ³
Pression de polymérisation	0,7 à 2 MPa	0,5 à 1 MPa	3 à 6,5 MPa
Température de polymérisation	80 à 105 °C	70 à 90 °C	80 à 110 °C
Agent de suspension	Aucun	Hydrocarbures C5 à C8	Isobutane, hexane, propane
Catalyseur / cocatalyseur	Composé organométallique, akyle - aluminium	Composé organométallique, akyle - aluminium	Composé organométallique, akyle - aluminium
Capacité maximum de l'usine	450 kt/an	320 kt/an	350 kt/an

Tableau 3.6 : Paramètres techniques du PEHD

3.2.4 Polyéthylène linéaire basse densité (PEBDL)

3.2.4.1 Procédé en solution

Dans le réacteur en solution, le polymère est dissous dans un système solvant / comonomère. En général, la teneur en polymère dans ce type de réacteur est maintenue à une valeur comprise entre 10 et 30 wt-%. Un solvant hydrocarbure dans la gamme C6 à C9 est habituellement utilisé comme diluant dans le procédé en solution.

Les α oléfines dans la gamme du propylène au décène-1 peuvent être utilisées comme des comonomères. Le procédé en solution est tout à fait approprié pour fabriquer des copolymères basés sur des α oléfines plus élevées, telles que l'hexène-1 et l'octène-1, étant donné que ces comonomères sont parfaitement compatibles avec le système à base de solvant. De plus, le procédé en solution est le seul à pouvoir fabriquer des copolymères avec des α oléfines plus élevées notamment avec l'octène-1. Les entreprises, ayant fortement pris pied dans l'avancée technologique du procédé de polyéthylène en solution, comprennent entre autres les groupes Dow, DSM (procédé Stamicarbon Compact), Nova Chemicals (procédé Sclairtech) et Mitsui. Il est possible d'exploiter dans le procédé en solution les deux catalyseurs de coordination du type Ziegler-Natta et métallocène.

En raison du fait, que les composants polaires vont agir comme un poison du catalyseur, tous les flux d'alimentation vers le réacteur, y compris les flux de recyclage, doivent être soumis à une étape de purification au travers des lits. Après la phase de nettoyage, tous les flux d'alimentation sont pressurisés à la pression opérationnelle du réacteur. En général, la pression du réacteur en solution est maintenue à une valeur comprise entre 3 et 20 MPa, alors que la température du réacteur est habituellement maintenue au dessus de 100 °C. Toutefois, ces conditions opérationnelles peuvent différer par le système de réacteur dual ou simple et aussi à savoir si les réacteurs fonctionnent en mode adiabatique ou par refroidissement extérieur. Les filières de réacteur dual ou simple sont dictées par les exigences en mélanges de produit. L'utilisation d'un refroidissement externe peut augmenter la teneur en polymère dans le réacteur. Cela représente un avantage pour la consommation d'énergie car une quantité inférieure de solvant devra être évaporée mais pourra en revanche accroître le coût de construction du réacteur. L'effluent du réacteur est acheminé vers les réchauffeurs et les évaporateurs de solvant.

Le produit est traité et granulé au moyen d'une extrudeuse et/ou d'un système de pompe à engrenages. En général, on ajoute des additifs au moyen d'une extrudeuse secondaire. A ce stade, le procédé en solution présente un avantage énergétique, car il ne nécessite pas d'être soumis à une étape de fusion d'un polymère comparé aux procédés en phase gazeuse et en suspension. Les étapes de finissage et de stockage sont identiques à celle des procédés polyéthylène. Le produit de tête de distillation présent dans l'évaporateur du solvant est condensé et acheminé vers une étape de purification et de mélange avec d'autres flux d'alimentation.

Au cours de la phase de recyclage, les débits de purge suivants seront éloignés du procédé :

- un débit de purge liquide d'une faible entité pour éliminer du procédé le solvant en excédent ainsi que les impuretés inertes. En général, ce flux est utilisé comme combustible pour les chaudières à vapeur ou vendu comme intermédiaire de charge naphta.

- un flux de purge gazeux de faible entité pour éliminer du procédé les volatils résiduels inertes en excédant. Ce flux est généralement recyclé à nouveau dans un craqueur ou utilisé comme combustible dans un four.

La Figure 3.12 décrit un schéma de principe général pour les procédés en solution utilisés par de nombreux producteurs. Bien que les étapes du procédé décrites soient génériques, la conception réelle ainsi que les conditions opérationnelles des opérations unitaires de ces étapes peuvent être considérablement différentes d'un producteur à un autre et elles sont considérées comme des connaissances brevetées.

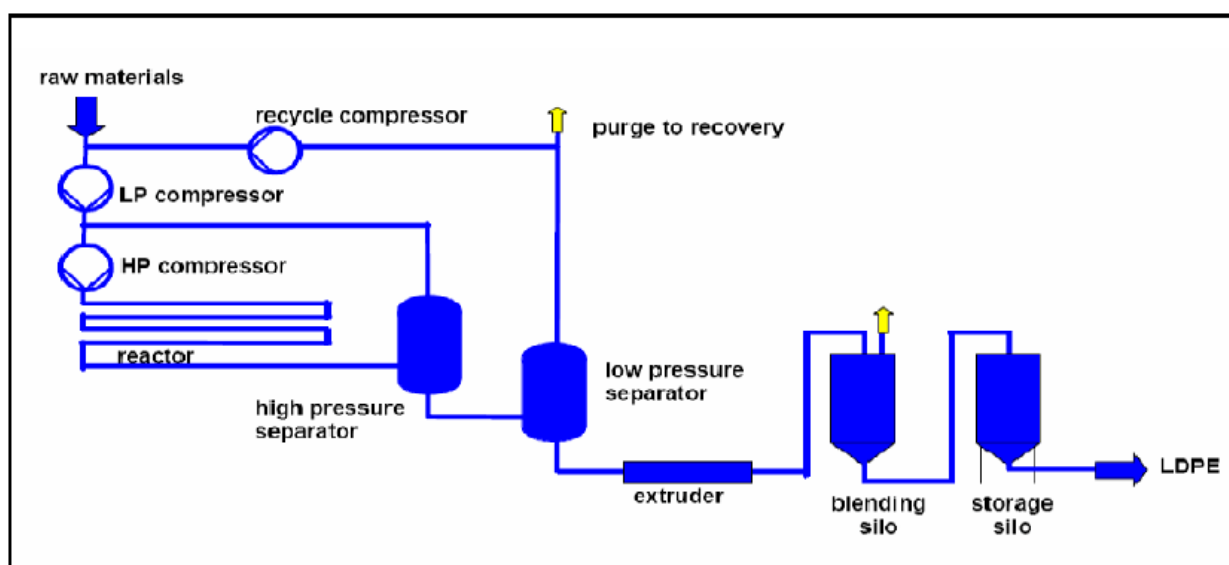


Figure 3.12 : Schéma de principe décrivant le procédé en solution PEBDL

3.2.4.2 Réacteur à lit fluidisé

Le réacteur à lit fluidisé utilisé pour la production de PEBDL est identique à celui utilisé pour la production de PEHD décrit ci-dessus dans la Section 3.2.3.2 et pour cette raison il ne sera pas traité une autre fois. Un certain nombre d'usines de réacteur à lit fluidisé sont conçues pour fabriquer à la fois le PEHD et le PEBDL conformément aux exigences du marché, mais en général, les usines ont tendance à exploiter et produire un seul type.

3.2.4.3 Paramètres techniques

Procédé	Phase gazeuse	Phase en solution
Température du réacteur	80-105°C	> 100°C

Pression opérationnelle	0,7-2 MPa	2-20 MPa
Teneur en polymère dans le réacteur	Pas applicable	10-30 wt-%
Temps de résidence dans le réacteur	1-3 heures	5 -30 minutes
Solvant	Hydrocarbures gamme C5-C7	Hydrocarbures gamme C6-C9
Comonomère	Butène-1, hexène-1	Propylène, décène-1
Catalyseur	De type Ziegler ou métallocène	De type Ziegler-Natta ou métallocène
Capacité maximum	450 kt/an	300 kt/an

Tableau 3.7 : Paramètres techniques du PEBDL

3.2.5 Polypropylène

La plupart des procédés utilisés dans la production du polypropylène ressemblent beaucoup à ceux utilisés pour fabriquer du polyéthylène haute densité. Néanmoins, cette section décrit les procédés les plus importants et les plus couramment utilisés dans le domaine de la fabrication du polypropylène. En général, deux types de procédés différents sont appliqués dans la production du polypropylène.

- procédés en phase gazeuse.
- procédés en suspension

Les procédés en suspension traditionnels utilisant un diluant organique sont classés au sein de la nomenclature PP comme procédés « avec suspension épaisse ». Les procédés en suspension modernes utilisent un monomère liquide à la place d'un solvant. Et ils sont connus dans le monde PP comme des procédés « en masse ».

3.2.5.1 Catalyseurs utilisés pour la production de polypropylène

Le développement ultérieur des catalyseurs utilisés pour la synthèse du polypropylène a eu des conséquences d'une grande portée pour le développement du procédé de production. En raison du développement des nouveaux procédés basés sur les possibilités offertes par les nouveaux catalyseurs et de l'évolution de la gamme des propriétés des polymères, il s'avère nécessaire de décrire brièvement le développement des catalyseurs dans le domaine de la synthèse du polypropylène.

3.2.5.1.1 1ère génération de catalyseurs

Ces catalyseurs furent introduits pour la première fois dans les procédés en suspension au cours des années soixante. Les centres actifs de ces catalyseurs sont localisés aux points des atomes de chlore manquants dans les cristaux TiCl_3 . Ces catalyseurs ont des faibles rendements (1 t/kg de catalyseur), produisent 5 à 10 % de polypropylène atactique et exigent un décendrage avec élimination atactique du produit final.

3.2.5.1.2 2ème génération de catalyseurs

Ces catalyseurs sont exploités dans les procédés en suspension et en phase gazeuse depuis les années 70, et leurs rendements représentent environ 10 t/kg de catalyseur. La technique de décendrage est encore nécessaire et le contenu en produit atactique est de 3 à 5 %.

Catalyseurs de Solvay :

Ces catalyseurs ont été développés à partir des catalyseurs de 1^{ère} génération. La forme γ ou δ du violet actif du $\beta\text{-TiCl}_3$ marron se forme à basses températures (inférieures à 100°C). L'aire de surface et l'activité du catalyseur étaient supérieures grâce à la taille plus petite des cristallites primaires. Les catalyseurs de 1^{ère} et de 2^{ème} génération (catalyseurs non soutenus) étaient utilisés dans les procédés en suspension avec l'hexane comme solvant, dans les procédés de polymérisation en masse (Rexene, Phillips), dans le procédé en phase gazeuse BASF (agitation verticale) et dans le procédé en solution (Eastman).

Premiers catalyseurs soutenus :

Le catalyseur TiCl_3 était encore utilisé en tant qu'une espèce de catalyseur active. Le groupe Solvay commença à utiliser les MgO et Mg(OH)_2 comme support (porteur) pour les composants à base de titane. Ensuite, ce fut au tour du MgCl_2 broyé (activé) d'être utilisé avec une structure spéciale de cristal aléatoire. D'autres améliorations furent obtenues grâce aux bases Lewis (donneurs d'électron) par

lesquelles l'isotacticité du produit était augmentée sans entraîner pour autant une baisse importante dans l'activité du catalyseur. Tous les catalyseurs de 1^{ère} et de 2^{ème} génération doivent être éliminés du polymère.

3.2.5.1.3 3^{ème} génération de catalyseurs

Ces catalyseurs sont en exploitation, depuis les années 80, dans à la fois les procédés en suspension et ceux en phase gazeuse, et leurs rendements sont d'environ 15 à 25 t/kg avec un contenu en produit atactique d'environ 5 %.

Ces catalyseurs consistent en des composants catalytiques broyés sur un matériel de support (procédure de synthèse : $MgCl_2$ broyé avec un donneur interne, titanate à température élevée avec $TiCl_4$, lavage avec des heptanes en ébullition, séchés et polymérisés avec $Al(C_2H_5)_3$). Une forte augmentation de l'activité du catalyseur de 3^{ème} génération fut possible grâce au processus de titanation séparée. Aucune élimination des catalyseurs résiduels n'est nécessaire. Le polymère atactique doit encore être éliminé. Ainsi, les procédés de production avec les catalyseurs de 3^{ème} génération diffèrent peu des anciens procédés. Seul le procédé « en suspension simplifiée » de Montedison et Mitsui rendit obsolète le nettoyage du polymère à partir du catalyseur et du PP atactique.

3.2.5.1.4 4^{ème} génération de catalyseurs

Les catalyseurs de 4^{ème} génération représentent les standards industriels courants. Leur rendement est de 30 à 50 t/kg et le contenu en produit atactique est de 2 à 5 %.

Les catalyseurs de 4^{ème} génération sont composés de donneurs de silicone et de donneurs phtaliques ainsi que d'un support sphérique, qui est utilisé comme un monomère fluide dans un réacteur homopolymère. Cette génération de catalyseurs rendit obsolète le nettoyage du catalyseur sous forme de polymère ainsi que des parties atactiques. Une profusion de procédés et de variantes fut développée. Les procédés décrits dans les Sections 3.2.5.2 et 3.2.5.3 furent introduits au cours de cette phase de développement.

3.2.5.1.5 5^{ème} génération de catalyseurs

Ces catalyseurs élargissent la performance des catalyseurs PP de 4^{ème} génération. Ils sont basés sur, notamment, une technologie de type donneur de succinate et de nouveau diester permettant une augmentation de l'activité et une amélioration des performances du produit. Des rendements plus élevés limitent les résidus du catalyseur et la consommation d'un catalyseur spécifique par tonne de polymère. De plus, ces catalyseurs augmentent la capacité productive et la gamme de produit des usines à un seul réacteur.

3.2.5.1.6 Catalyseurs métallocènes

De nos jours, les catalyseurs métallocènes génèrent une production de polypropylène inférieure à 5 %. Les catalyseurs métallocènes sont principalement des catalyseurs $ZrCl_2$ soutenus sur une combinaison de silicium et de cocatalyseurs, tels que la méthylaluminoxane (MAO). Ces catalyseurs présentent des caractéristiques très spécifiques et peuvent aussi être combinés avec les catalyseurs Ziegler Natta. Ils sont principalement utilisés pour produire des familles de produits spécifiques et ils influent sur les configurations de l'usine.

3.2.5.2 Procédés en suspension

Un schéma de principe du procédé en suspension (suspension épaisse) de polypropylène traditionnel est indiqué à la Figure 3.13. Le propylène, le diluant (chaîne d'hydrocarbures saturés C_6 à C_{12}), l'hydrogène, un catalyseur ainsi qu'un cocatalyseur sont amenés en continu vers la section de polymérisation, qui est normalement composée d'un ou plusieurs réacteurs sous agitation montés en série. Le processus de polymérisation est réalisé à l'extérieur à une température de 60 à 80°C et à une pression inférieure à 2 MPa. Le polypropylène polymère forme des petites particules de poudre suspendues dans le diluant. Une petite quantité de polypropylène atactique est générée, sous forme de un produit dérivé, au cours de l'étape de polymérisation et est en partie dissoute dans le diluant. La suspension épaisse est continuellement retirée du dernier réacteur après que le propylène inaltéré ait été retiré de la suspension et recyclé dans le réacteur.

Ensuite la suspension de polymère est soit traitée dans un système de lavage à base d'alcool et d'eau soit envoyée directement vers un dispositif de concentration de suspension (centrifugeuse), à partir duquel la poudre de polymère humide est évacuée vers un sécheur. Après la phase de séchage, la poudre de

polymère est transférée vers l'extrudeuse, mélangée à des additifs ; puis elle est fondue, homogénéisée et transformée en granulés en respectant la même technique employée dans les autres procédés de polyoléfines.

Le traitement de la suspension épaisse de polymère générée par le réacteur dépend du type du catalyseur utilisé au cours de la polymérisation. A l'origine, les procédés PP de traitement des suspensions épaisses étaient conçus pour utiliser des catalyseurs caractérisés par une faible activité et par une faible stéréospécificité (2ème génération). Cela signifiait qu'il était obligatoire d'éliminer les résidus de catalyseur et le PP atactique pour obtenir un produit final acceptable. La suspension épaisse de polymère était en contact avec l'alcool et l'eau dans des étapes de lavage successives pour décomposer et pour extraire les résidus de catalyseur du polymère. La poudre de polymère était ensuite retirée de la phase liquide par notamment des séparateurs centrifuges, puis lavée et séchée. La solution alcool/eau, contenant des résidus de catalyseur, et la solution de diluant/PP atactique, étaient purifiées dans une unité de distillation extensive pour récupérer l'alcool et le diluant, qui étaient ensuite réutilisés dans le procédé. Les résidus de catalyseur étaient évacués du procédé par l'écoulement des eaux usées. Le PP atactique était séparé et récupéré en tant que sous-produit à partir du diluant recyclé. Les deux systèmes de récupération, celui à base d'alcool et celui à base de diluant, étaient deux grands consommateurs d'énergie (consommation de vapeur habituelle est ≥ 1 t vapeur/t de PP).

De nos jours, ce procédé PP de traitement des suspensions épaisses, y compris le lavage à l'alcool et à l'eau, n'est utilisé que pour la production de produits spéciaux, tels que les lamelles pour condensateurs et les applications médicales, qui exigent l'élimination de toute trace de catalyseur du produit final.

Quelques producteurs ont converti leurs usines de traitement des suspensions épaisses pour pouvoir exploiter des catalyseurs à hauts rendements. Dans ces usines, le lavage avec la solution alcool/eau est évité ou supprimé du procédé, ce qui permet de réduire la consommation énergétique et les flux de déchets.

Quelques usines PP, conçues à l'origine pour utiliser des catalyseurs à faible activité et peu stéréospécifiques dans les réacteurs en masse (réacteurs en boucle ou CSTR), ont été converties pour pouvoir exploiter des catalyseurs de 4^{ème} génération. Ces procédés sont identiques à ceux décrits dans les Sections 3.2.5.2.1 et 3.2.5.2.2.

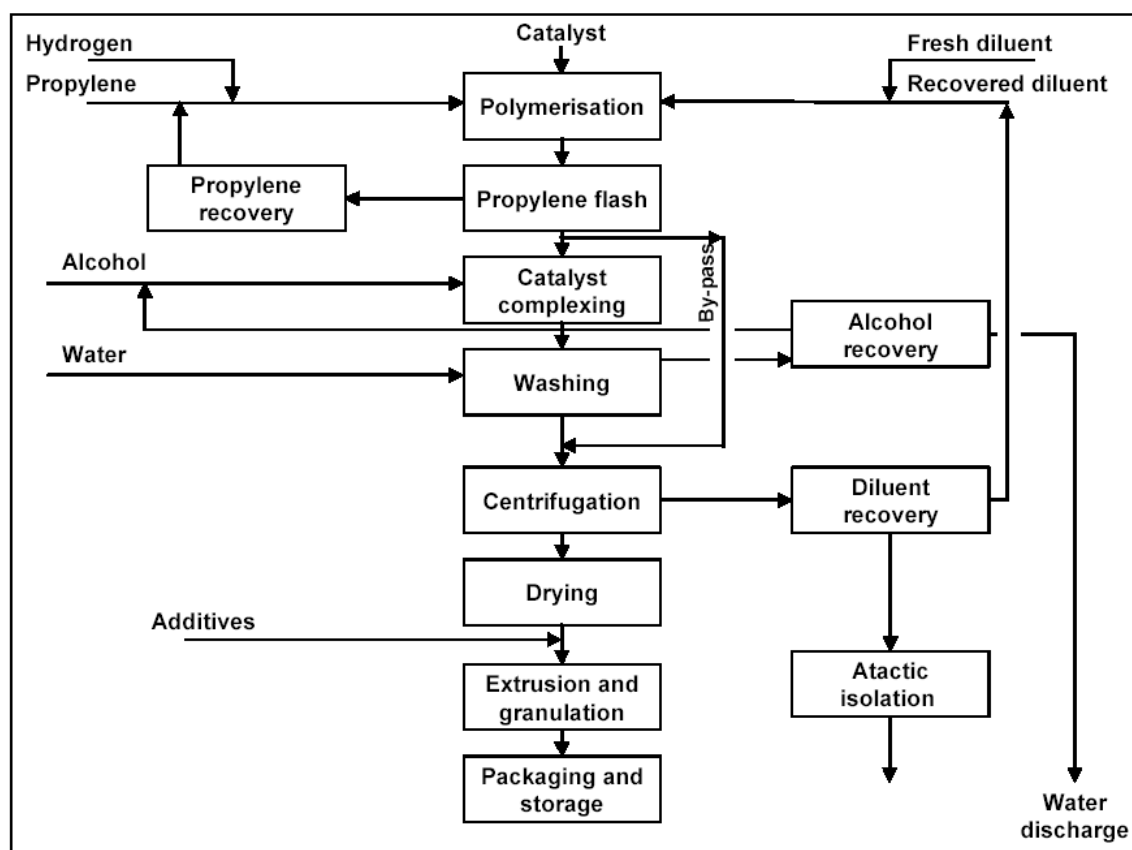


Figure 3.13 : Schéma de principe décrivant le procédé en suspension traditionnel (« suspension épaisse »)

Les procédés PP en suspension individuels utilisés par différents producteurs diffèrent les uns des autres en ce qui concerne les conditions opérationnelles et les équipements employés. Au cours des procédés en suspension PP modernes, la polymérisation des homopolymères et des copolymères aléatoires se déroule

dans du propylène liquide (polymérisation en masse). La polymérisation peut se poursuivre dans un ou plusieurs réacteurs en phase gazeuse, plus particulièrement lorsqu'elle génère un copolymère à impact. Des exemples de ces types de procédés sont notamment :

- le procédé Sphéripol
- le procédé Hypol
- le procédé Borstar

Ces procédés seront décrits plus en détail au cours des prochaines sections.

3.2.5.2.1 Le procédé Sphéripol

La Figure 3.14 décrit le schéma de principe du procédé de fabrication pour une usine conformément au procédé Spheripol. Il peut être utilisé pour produire des homopolymères ainsi que des copolymères à impact résistants selon le catalyseur employé. L'activité des systèmes de catalyseurs est assez élevée de sorte qu'il ne soit pas utile de les éliminer du produit. La concentration du catalyseur résiduel est inférieure à 100 g/t, y compris la totalité du matériel de support inerte, et elle varie en fonction du procédé utilisé. La stéréospécificité du catalyseur prévient la formation de PP atactique et, par conséquent, il ne s'avère pas nécessaire d'éliminer le PP atactique du polymère.

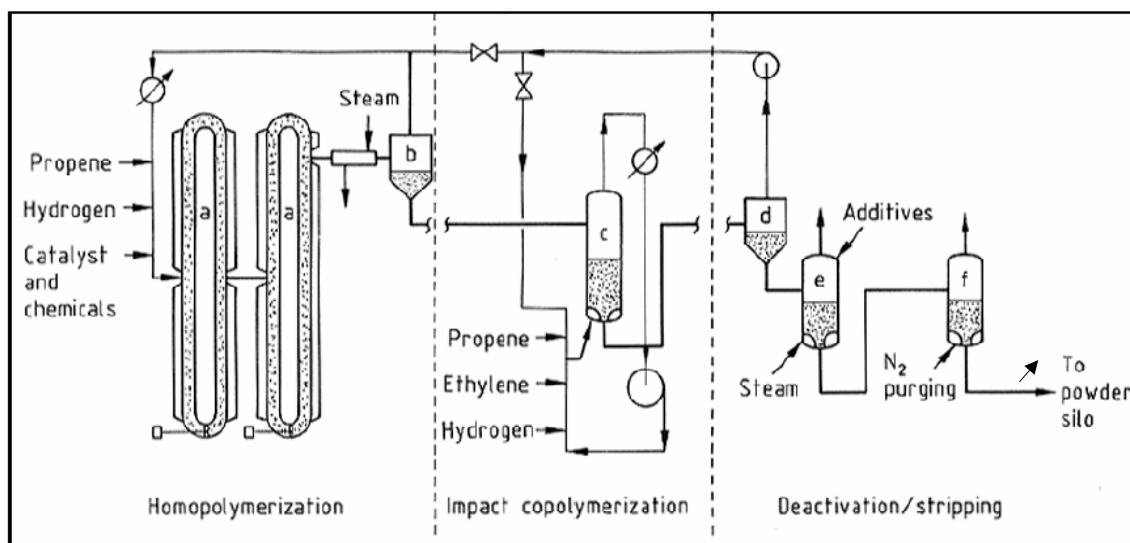


Figure 3.14 : Schéma de principe du procédé de production du polypropylène de type Spheripol [15, Ullmann, 2001]

- A) réacteur en boucle
- B) cyclone dépoussiéreur primaire
- C) copolymère sur lit fluidisé
- D) cyclone dépoussiéreur copolymère secondaire
- E) désactivation
- F) purge

La polymérisation est réalisée à l'extérieur à des températures d'environ 70°C et à des pressions d'environ 4 MPa dans du propylène liquide, qui circule dans un ou plusieurs réacteurs en boucle. Un simple agitateur axial, présent dans chaque boucle, garantit des débits de fluence à volume élevé et, par conséquent, un échange thermique satisfaisant vers les parois du réacteur réfrigérées. Cela prévient aussi la précipitation des particules hors de la suspension. La concentration en polypropylène habituelle est d'environ 40 wt-%. Le catalyseur, le cocatalyseur et le stéréorégulateur sont amenés en continu, sur la base de Lewis, vers le réacteur. Les premières secondes de la polymérisation, en présence du catalyseur frais et fortement actif, sont décisives pour le cours de la réaction. C'est pour cette raison que, quelques usines fonctionnent avec une phase de prépolymérisation au cours de laquelle les composants de catalyseurs réagissent à une température et une concentration en monomères inférieures. Cela peut se faire dans un réacteur en boucle ou un réacteur sous agitation. Le matériel prépolymérisé est ensuite placé dans un réacteur en boucle comme cela est l'usage. Le temps de séjour moyen pour un simple réacteur est d'une ou de deux heures. Deux réacteurs en boucle peuvent être exploités en série pour uniformiser le temps de séjour, pour modifier le polymère et pour accroître la production.

Un débit continu de suspension s'écoule au travers de la zone chauffée dans un cyclone. Ce cyclone est raccordé directement au cyclone de l'étape de désactivation et de stripage durant la fabrication de l'homopolymère, et la phase de copolymérisation est donc contournée. Chaque propylène, qui ne réagit pas, est évaporé dans le premier cyclone dépoussiéreur, puis condensé avec de l'eau de refroidissement et recyclé à nouveau dans le réacteur. Le fonctionnement du deuxième cyclone exige un compresseur. Le polymère est ensuite transporté dans des réservoirs et le catalyseur est désactivé avec la vapeur. Les résidus de moisissure et les substances volatiles sont éliminés par un écoulement d'azote chaud avant que le polymère ne soit transporté vers le réservoir de stockage ou extrudé en granulés.

3.2.5.2.2 Le procédé Hypol

La société Mitsui a inventé un procédé en suspension analogue se basant sur leur propre système de catalyseur. Le procédé diffère du procédé Spheripol dans le sens que la prépolymérisation se déroule dans le CSTR raccordé à une étape de lavage. Deux réacteurs autoclaves sont montés en série, la chaleur est dissipée vers les réacteurs par l'évaporation du propylène liquide. La suspension est ensuite transportée vers un réacteur mélangé et chauffé pour l'évaporation, dans lequel le polypropylène est éliminé du polymère et renvoyé vers le procédé de production, comme il en est pour le procédé Spheripol. Les deux procédés ne diffèrent par conséquent que par rapport aux réacteurs et aux catalyseurs utilisés, permettant une prise en considération commune des données des valeurs d'émission et de consommation.

3.2.5.2.3 Le procédé Borstar

Le procédé Borstar se base sur le procédé PE Borstar tel qu'il est décrit à la Section 3.2.3.3. Pour la fabrication des homopolymères et des copolymères aléatoires, la configuration du réacteur consiste en un réacteur en boucle en masse alimenté au propylène et un réacteur en phase gazeuse sur lit fluidisé, tous deux fonctionnant en série. Durant la production de copolymères hétérophasiques, le polymère est transféré du premier réacteur en phase gazeuse dans un deuxième et plus petit réacteur en phase gazeuse, dans lequel est produit le copolymère caoutchouteux.

Le catalyseur est prépolymérisé de façon continue avant d'être envoyé dans le réacteur en boucle principal, qui est conçu pour fonctionner à des conditions supercritiques, avec le propylène comme diluant, avec une fourchette de température s'étageant de 80 à 100°C et une pression variable de 5 à 6 MPa (polymérisation en masse). La suspension épaisse est directement amenée du réacteur en boucle dans le réacteur en phase gazeuse sans aucune étape de séparation par vaporisation. Les conditions d'utilisation habituelles du réacteur en phase gazeuse sont une température de 80 à 100°C et une pression de 2,2 à 3 MPa.

La poudre retirée du réacteur en phase gazeuse est séparée du gaz associé et purgée avec de l'azote pour éliminer l'hydrocarbure résiduel avant d'être transférée dans l'extrudeuse. Le gaz récupéré est comprimé

et renvoyé au réacteur en phase gazeuse. Le flux recyclé vers le réacteur en boucle est très petit du fait que la plupart du propylène issu du réacteur en boucle est consommé dans le réacteur en phase gazeuse.

Un deuxième réacteur en phase gazeuse est utilisé pour produire la phase caoutchouc d'un copolymère hétérophasique. La poudre est retirée, purgée avec de l'azote et envoyée vers une extrudeuse comme il en est pour l'homopolymère. Le gaz mélangé à la poudre est récupéré et recyclé à nouveau dans le réacteur en phase gazeuse.

Le concept du procédé PP Borstar, combiné avec une technologie spéciale de nucléation, intensifie la flexibilité du produit en termes d'indice de fluidité à chaud, de distribution de poids moléculaire, de distribution comonomère, de mollesse et de rigidité. En raison de la température d'utilisation élevée, l'activité du catalyseur est généralement de 60 à 80 kg PP/g de catalyseur.

3.2.5.3 Procédés en phase gazeuse.

Dans les procédés en phase gazeuse, le propylène gazeux est mis en contact avec le catalyseur solide, qui est intimement dispersé dans la poudre polymère sèche. L'industrie utilise deux méthodes différentes de réalisation de cette réaction selon la méthode choisie d'élimination de la chaleur. Le procédé PP Unipol utilise une variante du système à lit fluidisé de polyéthylène Unipol. Les procédés PP Novolen et Innovene utilisent des lits de poudre sèche mélangés mécaniquement avec un refroidissement par évaporation dans des réacteurs verticaux et horizontaux. Le procédé Unipol PP fut à l'origine développé par Union Carbide et Shell, le procédé Novolen PP par BASF et le procédé Innovène PP par Amoco.

3.2.5.3.1 Procédé en phase gazeuse dans un réacteur à lit fluidisé

La caractéristique typique de ce procédé est le réacteur à lit fluidisé, qui s'élargit dans sa partie supérieure afin de réduire la vitesse du gaz et l'entraînement des particules. Les flux d'alimentation continus en catalyseur, monomère et hydrogène sont bien mélangés dans le lit fluidisé. Un grand refroidisseur situé dans la boucle pour la circulation du gaz retire la chaleur de réaction des débits importants du gaz. Dans ce système, le réacteur à lit fluidisé agit comme un réacteur autoclave de mélange à contre-courant et il ne se produit aucun phénomène de séparation excessive des particules grossières. Pour la copolymérisation, il est nécessaire d'ajouter un deuxième réacteur à lit fluidisé (comme indiqué à la Figure 3.15). Les conditions de réactions sont inférieures à 88°C et à 4 MPa.

Le polymère et les gaz associés sont évacués du réacteur directement au dessus de la plaque distributrice avec des soupapes de commande variables en temps, traversant un cyclone, pour être rejetés dans un réservoir rempli d'azote afin d'éliminer du polymère les monomères résiduels. Avec les catalyseurs modernes, il n'est nécessaire d'extraire ni les catalyseurs ni les polymères atactiques.

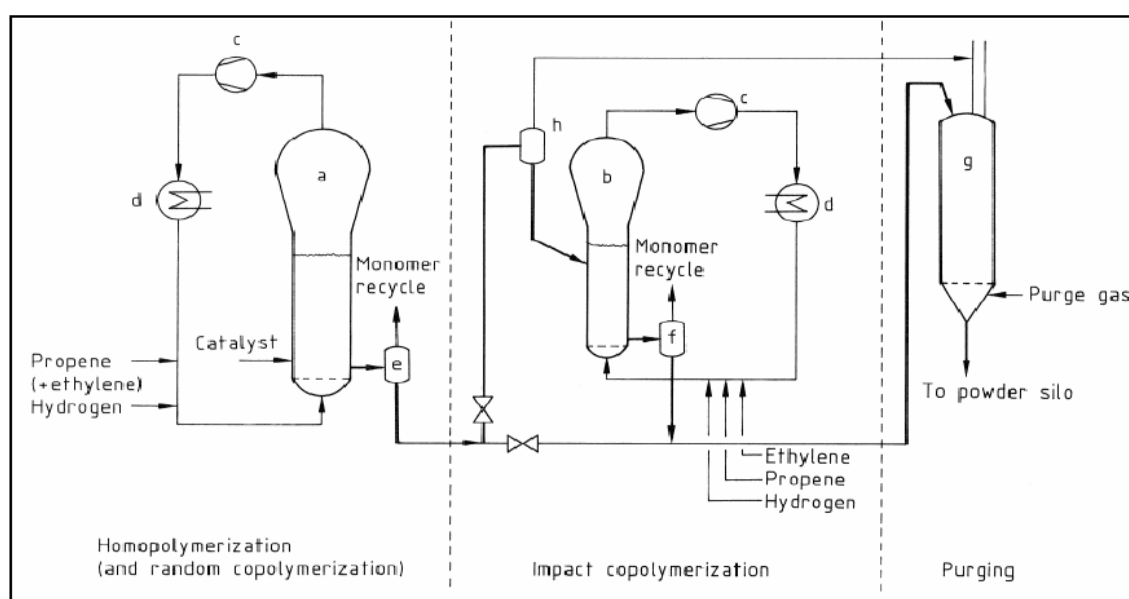


Figure 3.15 : Schéma de principe du procédé en phase gazeuse sur lit fluidisé du polypropylène.
[15, Ullmann, 2001]

A) lit fluidisé primaire	B) copolymère lit fluidisé	C) compresseurs
D) refroidisseurs	E + F) cyclone dépoussiéreur d'évacuation	G) purge

3.2.5.3.2 Procédé en phase gazeuse dans un réacteur vertical

La Figure 3.16 décrit le procédé continu de fabrication d'homopolymères, de copolymères à impact et de copolymères de propylène – éthylène aléatoire en utilisant une activité élevée et des catalyseurs fortement stéréospécifiques. Les cuves du réacteur avec des capacités de 25, 50 ou 75 m³ sont équipées d'agitateurs hélicoïdaux brevetés, ce qui procure une agitation de qualité excellente. L'homopolymérisation exige le réacteur primaire, dans lequel les composants du catalyseur sont amenés. Ces catalyseurs doivent être dispersés correctement dans le lit de poudre afin d'éviter un phénomène d'accumulation. Les conditions de réaction de 70 à 80°C et de 3 à 4 MPa garantissent, que la phase monomère soit gazeuse dans le réacteur. Les faibles concentrations en hydrogène sont utilisées pour contrôler la masse moléculaire à grande échelle. La température est contrôlée en éliminant le propylène gazeux de l'espace libre du réacteur, en le condensant avec de l'eau réfrigérante et en le recyclant dans le réacteur, dans lequel l'évaporation du propylène fournit le refroidissement nécessaire ainsi qu'une aération supplémentaire du lit de poudre agité. Chaque tonne de polymère fabriquée nécessite environ six tonnes de propylène liquide pour être évaporée comme médium réfrigérant.

La poudre et les gaz associés sont évacués en continu du tube plongeur du réacteur primaire dans un cyclone dépoussiéreur à basse pression. Le gaz porteur de propylène issu de ce cyclone est recyclé vers le réacteur après les phases de compression, de liquéfaction et quelques fois de distillation. La poudre passe ensuite par une cuve de purge, dans laquelle un désactiveur éteint toute activité résiduelle du catalyseur, et l'azote enlève toutes traces de propylène de la poudre chaude. A partir de cette étape, la poudre est transportée dans des silos à des fins de stabilisation et d'extrusion en granulés. Ce procédé permet aussi, pour des applications exigeantes, d'obtenir un emballage par stripage-vapeur après le bouletage, ce qui permet d'éliminer tous les oligomères et les résidus oxydés des granulés.

En 1969, le groupe BASF a été le pionnier dans la production commerciale du procédé en phase gazeuse. Les produits fabriqués étaient basés sur des polymères à masse moléculaire élevée (c'est-à-dire contenant un PP atactique et des résidus de catalyseur) en ayant réduit la stéréorégularité. Au début du 21^{ème} siècle, de telles qualités trouvent encore des créneaux de marché bien qu'elles soient très vulnérables à la concurrence des copolymères aléatoires. La production doit être arrêtée progressivement prochainement. Ce procédé est aussi réalisé à l'extérieur avec des catalyseurs de 2^{ème} génération moins onéreux, tels que le catalyseur $\text{TiCl}_3/\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$, mais qui exige une étape supplémentaire de déchloration par poudre sèche.

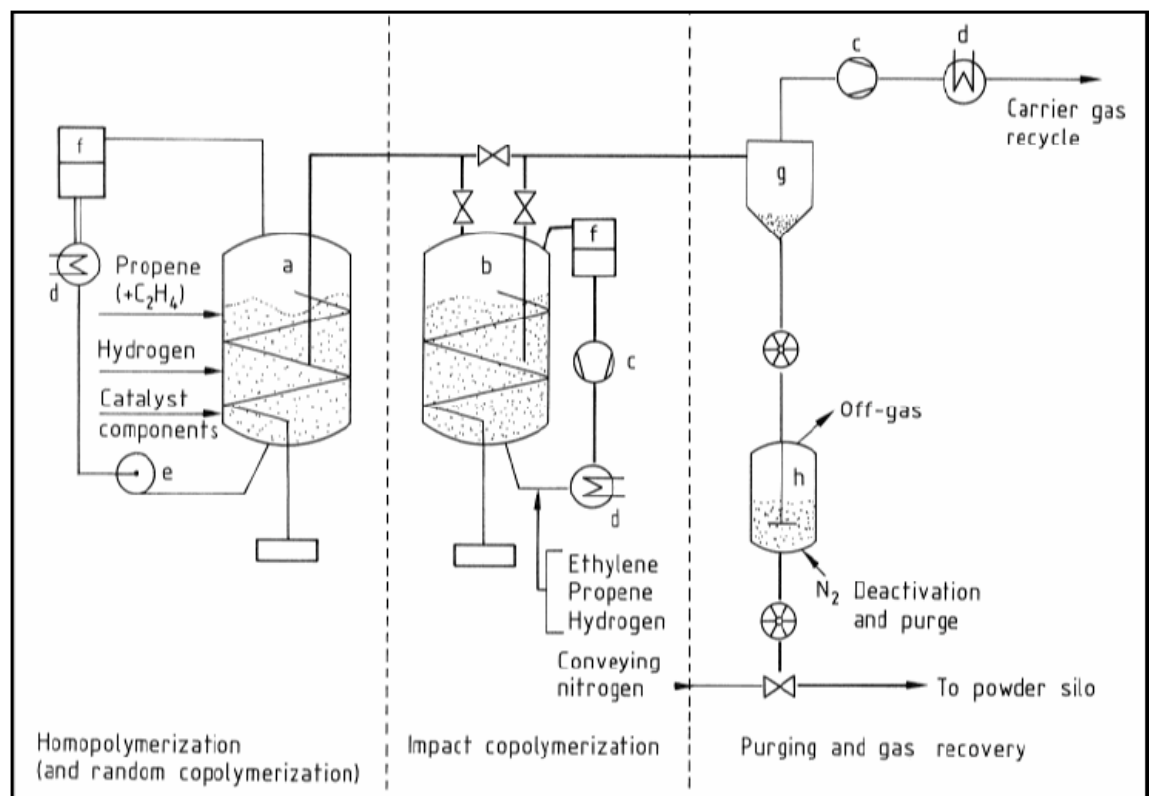


Figure 3.16 : Schéma de principe du procédé en phase gazeuse du polypropylène dans un réacteur vertical
[15, Ullmann, 2001]

- A) réacteur primaire
- B) unité de copolymérisation
- C) compresseurs
- D) condenseurs
- E) pompe liquide

- F) filtres
- G) cyclone dépoussiéreur primaire
- H) désactivation / purge

3.2.5.3.3 Procédé en phase gazeuse dans un réacteur horizontal

Ce procédé utilise un réacteur horizontal sous agitation à la place de l'agitateur hélicoïdal vertical du procédé décrit à la Section 3.2.5.3.2. Les monomères recyclés et condensés sont vaporisés dans la partie supérieure du réacteur et permettent le refroidissement de ce dernier, alors que les monomères non condensés et l'hydrogène injecté dans la base du réacteur maintiennent la composition du gaz. La Figure 3.17 comprend aussi une étape de désactivation et de purge (b) identique aux procédés décrits précédemment (Spheripol, Hypol, procédé en phase gazeuse avec un réacteur vertical). Tous ces procédés, y compris celui en phase gazeuse avec un réacteur horizontal, utilisent des catalyseurs de 4^{ème} génération.

Les inventeurs prétendent que leurs réacteurs atteignent un certain degré d'écoulement idéal, à peu près équivalent à celui de deux réacteurs sur trois réacteurs sous agitation montés en série.

A l'instar du procédé en phase gazeuse avec réacteur vertical, ce procédé fut aussi développé avec un deuxième réacteur monté en série pour la fabrication de copolymère à impact. Dans ce cas, l'éthylène est ajouté au deuxième réacteur.

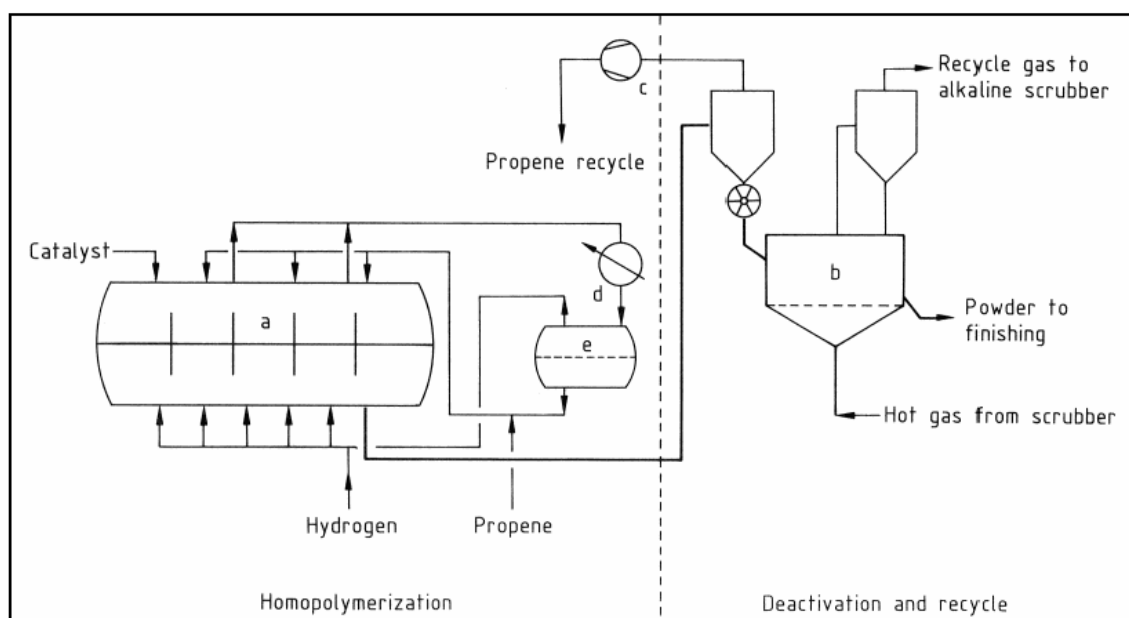


Figure 3.17 : Schéma de principe du procédé en phase gazeuse du propylène d'un réacteur horizontal.

[15, Ullmann, 2001]

- A) réacteur horizontal
- B) désactivation sur lit fluidisé
- C) compresseur
- D) condenseur
- E) réservoir de retenue / séparatif

3.2.5.3.4 Paramètres techniques

Procédé	Suspension	Phase gazeuse
Température du réacteur	60 à 80°C	70 à 90°C
Pression du réacteur	2 à 5 Mpa	2 à 4 MPa
Temps de séjour dans le réacteur	2 h (Spheripol)	-
Diluant	Monomère liquide	-
Capacité maximale	300 kt/an	300 kt/an

Tableau 3.8 : Paramètres techniques du PP

3.3 Niveaux d'émission et de consommation actuels

[2,APME,2002]

Cette section commente les niveaux d'émission et de consommation des usines de production de polyoléfines en indiquant la moyenne totale des usines décrites, la moyenne des 50 meilleures usines ainsi que les données concernant les 3^{ème} et 4^{ème} trimestres ; elle respecte la méthode fournie à la Figure 3.18.

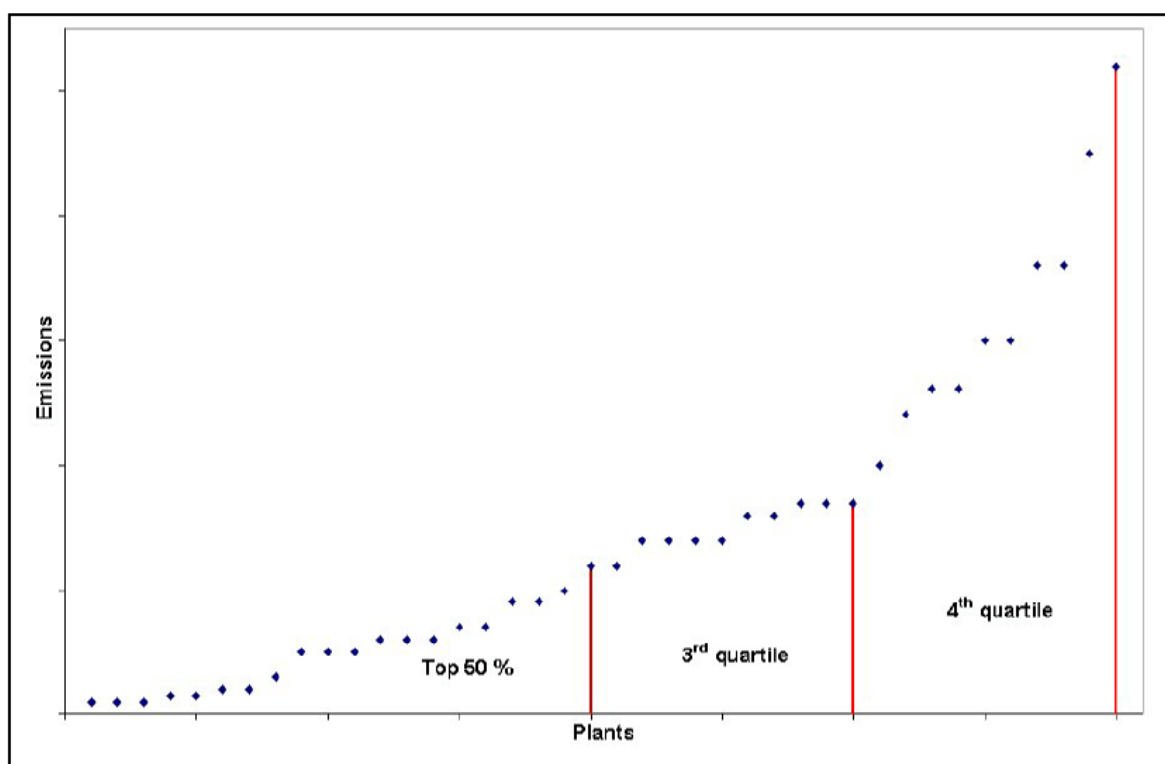


Figure 3.18 : Méthode d'interprétation des données d'émission et de consommation dans cette section.

3.3.1 Le polyéthylène à basse densité (PEBD)

Les chiffres indiqués au Tableau 3.9 représentent les niveaux d'émission et de consommation des 27 usines, qui ont communiqué les informations concernant leurs activités. L'âge moyen de ces usines est de 25 ans et leur capacité moyenne en 1999 était de 166 cartons par an.

Les données pour les émissions COV comprennent tant les sources ponctuelles que les émissions fugitives, qui sont calculées conformément à la méthode US EPA-21 [48, EPA, 1989]. D'autres critères de calculs, tels que ceux selon le VDI, fourniront des résultats différents et ils ne sont donc pas comparables.

PEBD Base de référence 1999	Moyenne européenne	Moyenne top 50 %	Moyenne 3 ^{ème} trimestre	Moyenne 4 ^{ème} trimestre
Consommation monomère ¹	1018	1005	1018	1044
Consommation énergie directe ²	1075	720	1225	1650
Consommation énergie primaire ³	2600	2070	2750	3500
Consommation eau ⁴	2,9	1,7	2,8	5,2
Emissions poussiéreuses ⁵	31	17	29	61
Emissions COV ⁶	2400	1270	2570	4530
Emissions DCO ⁷	62	19	60	150
Déchets inertes ⁸	1,1	0,5	1	2,2
Déchets dangereux ⁹	4,6	1,8	5	9,8

1. Consommation de monomère en kilogrammes par tonne de produit (kg/t).
2. Énergie directe en kWh par tonne de produit (kWh/t). L'énergie directe correspond à la consommation énergétique fournie en l'état.
3. Énergie primaire en kWh par tonne de produit (kWh/t). L'énergie primaire correspond à l'énergie calculée par rapport au combustible fossile. Pour calculer l'énergie primaire, on a utilisé les capacités productives suivantes : électricité : 40 % et vapeur 90 %. La différence importante, qui existe entre la consommation énergétique directe et la consommation énergétique primaire, est due à la part élevée de l'énergie électrique dans les procédés PEBD.
4. Consommation d'eau en m³ par tonne de produit (m³/t)
5. Poussière dans les émissions atmosphériques en grammes par tonne de produit (g/t). La poussière inclut toutes les poussières, comme il a été communiqué par les participants.
6. COV dans les émissions atmosphériques en grammes par tonne de produit (g/t). Les COV incluent tous les hydrocarbures ainsi que les autres composants organiques y compris les émissions fugitives.
7. Les COV dans les émissions dans l'eau en grammes par tonne de produit (g/t).
8. Les déchets inertes (pour décharge contrôlée) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t).
9. Les déchets dangereux (pour le traitement ou l'incinération) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t).

Tableau 3.9 : Données sur les émissions et les consommations des usines PEBD

3.3.2 Les copolymères PEBD (copolymère éthylène-acétate de vinyle (EVA))

En raison de la concentration élevée d'acétate de vinyle (VA) exigée par le gaz de procédé pour fabriquer les produits requis, les copolymères EVA revêtent un intérêt particulier pour les émissions atmosphériques.

Les copolymères EVA sont généralement produits dans des chaînes à haute pression caractérisées par des rendements faibles, situés généralement entre environ 20 et 100 kilotonnes par an, pour alimenter les tailles du marché les plus fragmentées et les plus petites comparé aux homopolymères PEBD.

Les émissions COV des gammes de production de copolymère EVA sont généralement plus importantes que celles des gammes de production du réacteur générant des homopolymères et cela est dû à la solubilité supérieure du monomère VA dans le polymère. L'élimination du monomère VA du polymère est entravée par sa lente diffusion hors du copolymère. Plus de 90 % de l'éthylène est éliminé du polymère au cours des phases de dégazage d'une durée spécifique aux homopolymères éthylène (8 à 10 heures). Pour une durée de dégazage identique, l'AV résiduel n'est éliminé qu'à 60 %, en laissant une quantité considérable d'AV dans le polymère, qui est comparable à la concentration initiale de l'éthylène dans un produit à peine transformé en granulés. La concentration initiale élevée de AV dans le polymère ainsi que la très lente diffusion à l'extérieur du polymère exigent une phase de dégazage plus longue (trois à quatre fois plus longue). Cela résulte en une faible concentration d'AV dans le gaz de purge du silo de dégazage, rendant le traitement thermique du gaz de purge non intéressant pour le procédé en raison de la faible valeur calorifique de l'effluent gazeux et par conséquent il s'avère nécessaire de rajouter du combustible dans l'incinérateur. Les copolymères basés sur des comonomères fortement réactifs (l'acide acrylique et l'acrylate, par exemple) ne génèrent, en général, aucun contenu de comonomère résiduel élevé dans le produit.

La consommation et la puissance du monomère sont supérieures, comparé aux chiffres des homopolymères PEBD à cause des limites imposées à la conversion maximale en polymère et aux températures utilisables durant le procédé de copolymérisation. Les autres chiffres concernant les résultats de production des copolymères EVA et les flux pour l'eau, les eaux usées et les déchets solides sont

identiques à ceux du procédé homopolymère. Le Tableau 3.10 indique les données d'émission et de consommation par tonne de copolymère EVA.

	Unité	Emission / consommation
Consommation monomère	Kg	1020
Consommation énergie directe	kWh	1250
Consommation eau	m ³	2,8
Emissions poussiéreuses	g	29
Emissions COV	g	4470*
Emissions DCO	g	70
Déchets inertes	kg	1,3
Déchets dangereux	kg	5

(*) varie selon la concentration de VA. La valeur indiquée concerne un polymère contenant 18 wt-% de VA.

Tableau 3.10 : Données sur les émissions et les consommations par tonne du copolymère EVA.

3.3.3 Polyéthylène à haute densité (PEHD)

Les chiffres indiqués au Tableau 3.11 représentent les niveaux d'émission et de consommation des 24 usines, qui ont communiqué les informations concernant leurs activités. L'âge moyen de ces usines est de 15 ans et leur capacité productive moyenne en 1999 s'élevait à 161 kt par an.

Les données fournies au Tableau 3.11 ne prennent pas en compte les différentes propriétés du produit, tel qu'un polyéthylène bimodal ou des polymères de poids moléculaire élevé, qui pourraient engendrer une évolution considérable dans la consommation énergétique et de l'eau.

PEHD Base de référence 1999	Moyenne européenne	Moyenne top 50 %	Moyenne 3 ^{ème} trimestre	Moyenne 4 ^{ème} trimestre
Consommation monomère ¹	1027	1008	1024	1066
Consommation énergie directe ²	700	570	720	940
Consommation énergie primaire ³	1420	1180	1490	1840
Consommation eau ⁴	2,3	1,9	2,3	3,1
Emissions poussiéreuses ⁵	97	56	101	175
Emissions COV ⁶	2300	650	2160	5750
Emissions DCO ⁷	67	17	66	168
Déchets inertes ⁸	2,8	0,5	2,3	8,1
Déchets dangereux ⁹	3,9	3,1	3,9	5,6
1. Consommation de monomère en kilogrammes par tonne de produit (kg/t). La valeur moyenne élevée est due à la faible quantité d'usines dans le 4 ^{ème} trimestre. 2. Energie directe en kWh par tonne de produit (kWh/t). L'énergie directe correspond à la consommation énergétique fournie en l'état. 3. Energie primaire en kWh par tonne de produit (kWh/t). L'énergie primaire correspond à l'énergie calculée par rapport au combustible fossile. Pour calculer l'énergie primaire, on a utilisé les capacités productives suivantes : électricité : 40 % et vapeur : 90 %. 4. Consommation d'eau en m³ par tonne de produit (m³/t) 5. Poussière dans les émissions atmosphériques en grammes par tonne de produit (g/t). La poussière inclut toutes les poussières, comme il a été communiqué par les participants. Les émissions poussiéreuses proviennent principalement de la phase de séchage de la poudre réalisée avant l'extrusion. 6. COV dans les émissions atmosphériques en grammes par tonne de produit (g/t). Les COV incluent tous les hydrocarbures ainsi que les autres composants organiques y compris les émissions fugitives. 7. Les DCO dans les émissions dans l'eau en grammes par tonne de produit (g/t). 8. Les déchets inertes (pour décharge contrôlée) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t). 9. Les déchets dangereux (pour le traitement ou l'incinération) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t).				

Tableau 3.11 : Données sur les émissions et les consommations des usines PEHD.

De plus, les informations suivantes sont communiquées par un Etat membre (Tableau 3.12).

	Unité	Emission
COV	g/tonne	640 à 670
Poussières	g/tonne	16 à 30
Déchets	kg/tonne	5

Tableau 3.12 : Données sur les émissions et les consommations des usines PEHD en Allemagne. [27, TWGComments, 2004]

3.3.4 Polyéthylène linéaire basse densité (PEBDL)

Les chiffres indiqués au Tableau 3.13 représentent les niveaux d'émission et de consommation des huit usines, qui ont communiqué les informations concernant leurs activités. L'âge moyen de ces usines est de 10 ans et leur capacité productive moyenne en 1999 s'élevait à 200 kt par an.

PEBDL Base de référence 1999	Moyenne européenne	Moyenne top 50 %	Moyenne 3^{ème} trimestre	Moyenne 4^{ème} trimestre
Consommation monomère ¹	1026	1015	1031	1043
Consommation énergie directe ²	680	580	655	890
Consommation énergie primaire ³	1150	810	1250	1720
Consommation eau ⁴	1,8	1,1	1,9	3,3
Emissions poussiéreuses ⁵	27	11	28	58
Emissions COV ⁶	730	180 à 500	970	1580
Emissions DCO ⁷	68	39	69	125
Déchets inertes ⁸	1,3	1,1	1,3	1,7
Déchets dangereux ⁹	2,7	0,8	2,2	6,9
10. Consommation de monomère en kilogrammes par tonne de produit (kg/t). 11. Energie directe en kWh par tonne de produit (kWh/t). L'énergie directe correspond à la consommation énergétique fournie en l'état. 12. Energie primaire en kWh par tonne de produit (kWh/t). L'énergie primaire correspond à l'énergie calculée par rapport au combustible fossile. Pour calculer l'énergie primaire, on a utilisé les capacités productives suivantes : électricité : 40 % et vapeur 90 %. 13. Consommation d'eau en m ³ par tonne de produit (m ³ /t) 14. Poussière dans les émissions atmosphériques en grammes par tonne de produit (g/t). La poussière inclut toutes les poussières, comme il a été communiqué par les participants. 15. COV dans les émissions atmosphériques en grammes par tonne de produit (g/t). Les COV incluent tous les hydrocarbures ainsi que les autres composants organiques y compris les émissions fugitives. Les émissions COV dépendent du type du comonomère (180 ppm pour C4 et 500 ppm pour C8) 16. Les DCO dans les émissions dans l'eau en grammes par tonne de produit (g/t). 17. Les déchets inertes (pour décharge contrôlée) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t). 18. Les déchets dangereux (pour le traitement ou l'incinération) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t).				

Tableau 3.13 : Données sur les émissions et les consommations des usines PEHDL.

3.3.5 Polypropylène (PP)

Les niveaux des émissions et des consommations concernant la production de PP n'ont pas été communiqués. En principe, ils peuvent être considérés comme étant équivalents à ceux des procédés PE.

Les procédés PP comparables sont :

- le procédé PP en suspension traditionnel (suspension épaisse) avec le procédé en suspension PEHD.
- le procédé PP en phase gazeuse avec la production de PEBDL
- le procédé PP en suspension (en masse) avec un procédé PP en phase gazeuse moderne.

En ce qui concerne le rendement énergétique des procédés PP et PE, il faudrait constater que la consommation d'énergie dépend considérablement de la nature des polymères fabriqués. Par exemple, les copolymères PP à impact ainsi que le PE bimodal exigent souvent deux ou plusieurs réacteurs, ce qui résulte en une consommation supérieure pour la section du réacteur. Les polymères à poids moléculaire élevé exigent aussi beaucoup plus d'énergie dans la section d'extrusion. Pour un procédé donné, les différences types au sein des propriétés polymère peuvent engendrer une différence dans la consommation d'énergie entre chaque usine pouvant aller jusqu'à 20 %. La consommation d'énergie des procédés PP en suspension (suspension épaisse (solvant) ou en masse (monomère liquéfié)) est comparable à celle du procédé PEHD en suspension.

Les niveaux énergétiques et des COV sont supérieurs dans le cas de production de lamelles pour condensateurs étant donné la nature spécifique du procédé et des exigences du produit.

Les données concernant la consommation de monomère du procédé PEHD sont légèrement différentes pour le procédé de production de polypropylène en raison de la pureté variable des matières premières d'un monomère utilisées par les usines de polypropylène.

De plus, la production de produits associés influe sur les émissions et les consommations d'un procédé donné.

3.3.6 Paramètres économiques pour la production de polyéthylène

Le Tableau 3.14 présente une vue d'ensemble des coûts de production des procédés décrits pour la production de polyéthylène. Toutes les données concernant les différents procédés ont été standardisées en utilisant un prix de 600 USD/t pour les intermédiaires éthylène et butène 1. Comme il est possible de constater, l'impact du prix des intermédiaires est pour tous les procédés d'environ 80 %. Toutes les données sont basées sur les informations du ChemSystem (1996/97 pour le PEBD et pour le PEBDL, 1999/2000 pour le PEHD) valables pour les nouvelles usines à grande échelle.

Produit	PEBD	PEBDL	PEBDL	PEHD	PEHD	PEHD
Technologie	Tubulaire	Phase gazeuse	Solution	Phase gazeuse	Boucle suspension	Cuve suspension
Comonomère	Aucun	Butène-1	Butène-1	Butène-1	Butène-1	Butène-1
Catalyseur / initiateur	Peroxyde	Ziegler - Natta	Ziegler - Natta	Ziegler - Natta	Ziegler - Natta	Ziegler - Natta
Capacité (kt / an)	300	250	250	200	200	200
Total capital usine (million USD)	141	105 à 114	154	90 à 97	108	121 à 138
Coûts de production (USD/t)						
Monomère + comonomère	597	603	600	603	600	600
Autres matières premières	18	36	36	30	30	30
Produits commerciaux	25	20	28	22	30	28
Coûts variables	640	659	664	655	660	658
Coûts directs	17	17	21	20	21	23
Coûts supportés	17	17	22	19	21	24
Total coûts directs d'exploitation	674	693	707	694	702	705
Dépréciation	59	55	77	59	68	81
Total coûts production	733	748	784	753	770	786

Tableau 3.14 : Paramètres économiques de la production de polyéthylène

4. POLYSTYRENE

[3, APME, 2002, 15, Ullmann, 2001]

4.1 Généralités

Le polystyrène appartient au groupe des thermoplastiques standard, qui inclut aussi le polyéthylène, le polypropylène et le polychlorure de vinyle. Le polystyrène peut, en raison de ses propriétés spéciales, être utilisé dans une gamme d'applications extrêmement large.

Le styrène fut isolé de la résine du bois de kauri (*Agathis australis*) pour la première fois en 1831 par Bonastre. En 1839, E. Simon, qui fut aussi le premier à décrire le polymère, donna son nom au monomère. Le développement d'un procédé de production industriel du polystyrène (la structure moléculaire décrite à la Figure 4.1) commença vers 1925. Ce travail de recherche obtint du succès en 1930 en Allemagne. Aux Etats-Unis, le polystyrène commença à être produit à une échelle commerciale en 1938.

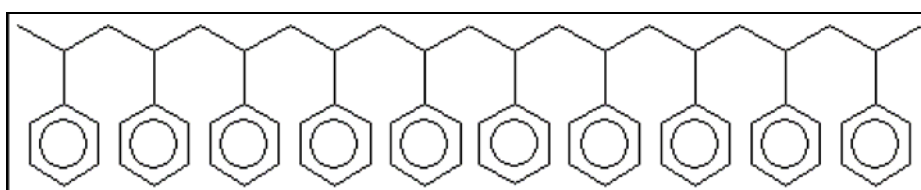


Figure 4.1 : Structure moléculaire du polystyrène

La consommation mondiale du polystyrène s'élève à 16,7 Mt/an, dont 4,2 Mt/an sont consommés en Europe. Le taux de croissance moyen de la consommation du polystyrène est de 4 % au niveau mondial et seulement de 2,4 % en Europe. L'usage annuel du polystyrène, y compris la demande à l'exportation des régions mondiales en 2000, est énuméré au Tableau 4.1.

Région / année	1980	1990	2000
Europe occidentale	1,6	2,5	3,7
Europe orientale	0,1	0,2	0,5
ALENA/NAFTA	1,3	2,3	4,1
Asie-Pacifique	1,7	3,5	6,8
Amérique du Sud	0,5	0,5	0,6
Afrique, Asie orientale et Moyenne Asie	0,1	0,3	1
Monde	5,3	9,3	16,7

Tableau 4.1 : Développement de l'usage du polystyrène au niveau mondial en Mt/an

Dans la pratique, on peut distinguer trois différents types de polystyrène. Le polymère transparent et fragile est appelé polystyrène de grade général (GPPS) et le polystyrène blanc, pas brillant mais relativement flexible, modifié au caoutchouc est appelé polystyrène à impact (IPS ou HIPS). Le polystyrène extensible ou mousse de polystyrène (EPS) représente le troisième type de polystyrène, qu'il faut toutefois différencier des autres types en raison de ses techniques de production différentes.

4.1.1 Polystyrène de grade général (GPPS)

Le GPPS est un matériel transparent, dur avec un effet d'apprêt glacé élevé. Il est décrit le plus souvent comme le polystyrène de grade général (GP) mais on utilise aussi des appellations telles que polystyrène standard, polystyrène normal, polystyrène clair ou encore homopolymère styrène. Dans cette section, la définition du polystyrène (PS) pour moulage est employée conformément à la norme ISO 1622-2. Le polystyrène (PS) pour moulage solidifie à des températures inférieures à 100°C pour créer un matériel vitreux caractérisé par une résistance mécanique appropriée, par des propriétés diélectriques satisfaisantes ainsi que par une résistance à de nombreux produits chimiques dans de nombreux domaines d'application. Au-dessus de son point de ramollissement, le polystyrène clair ramollit et permet à la résine d'être transformée par des techniques industrielles communes telles que le moulage par injection ou extrusion. Le polystyrène (PS) pour moulage peut contenir de petites quantités de lubrifiant (à l'intérieur ou à l'extérieur) pour aider le traitement de la résine à des fins d'utilisation finale. L'ajout d'agents

antistatiques, de stabilisateurs UV, de fibres de verre ou de colorants par mélange est aussi une technique habituelle.

Le GPPS offre une excellente transparence, une aptitude au moulage et une stabilité thermique avec une gravité spécifique basse, ce qui permet le moulage par injection ou l'extrusion d'espèces très économiques. Il existe différentes qualités disponibles ainsi qu'une vaste gamme de choix pour satisfaire les besoins des consommateurs. Les principaux domaines d'utilisation sont les tasses jetables, les petits conteneurs, les ustensiles de cuisine jetables, les trousse de toilette, les jaquettes pour les équipements électroniques, les films pour les papiers transparents, les plateaux de réfrigération, les boîtiers CD et pour les bijoux, les pipettes médicales, les boîtes de Pétri et les plateaux pour la viande.

4.1.2 Polystyrène à fort impact (HIPS)

Les propriétés mécaniques du polystyrène (PS) pour moulage, qui est relativement fragile, peuvent être considérablement améliorées en ajoutant des caoutchoucs, c'est-à-dire du polybutadiène. Le polystyrène à fort impact est aussi connu comme PS résistant ou comme PS – caoutchouc modifié ; la norme ISO 2897 – 2 le définit comme polystyrène à impact résistant (IPS). Les premiers procédés de production du HIPS étaient basés sur le polystyrène (PS) pour moulage mélangé avec un composant caoutchouteux. La polymérisation du styrène en présence du polybutadiène est, cependant, beaucoup plus efficace. Cette polymérisation génère un système à deux phases en raison de l'immiscibilité du polystyrène et du polybutadiène. Le polystyrène forme la phase continue (matrice) et le polybutadiène celle de dispersion (particule caoutchouteuse). Les particules de caoutchouc contiennent de petites inclusions de polystyrène et celles contenues dans le HIPS ont en général un diamètre de 0,5 à 10 µm. Elles répandent donc une lumière visible et la transparence du polystyrène (PS) pour moulage a disparu. La Figure 4.2 montre la structure du HIPS contenant les chaînes de polystyrène et de polybutadiène. Les additifs utilisés le plus souvent avec des qualités de PS de moulage peuvent aussi être mélangés au HIPS. De plus, des antioxydants sont utilisés pour stabiliser le caoutchouc et des retardateurs de combustion sont ajoutés pour des applications spéciales avec le PS.

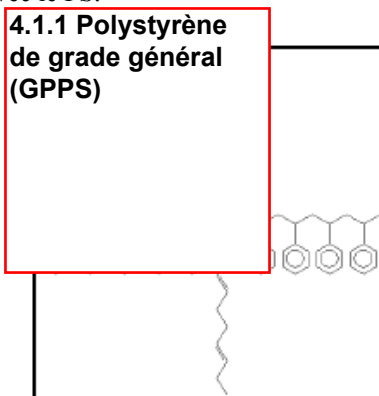


Figure 4.2 : Structure moléculaire du polystyrène HIPS

Le polystyrène à fort impact (HIPS) a plusieurs utilités et applications car, d'une part, il peut être transformé très facilement et, d'autre part, il possède un rendement élevé avec un faible coût. Il est converti en produits par moulage par injection, extrusion et thermoformage. Les utilisations finales principales incluent l'emballage, les conteneurs et les tasses jetables, les appareils électroniques grand public, les rasoirs, les cassettes audio et vidéo, les habillages de télévision, les isolants de réfrigération, les boîtiers informatiques et les jouets. Le HIPS est aussi utilisé pour fabriquer des mélanges de résine industriels avec de l'oxyde de polyphénylène pour l'industrie automobile.

Le Tableau 4.2 indique la production principale de polystyrène (GPPS et HIPS) dans l'UE-15 en 2000.

Producteur	Capacité kt/an	Pays
Entreprise A	470	FR, UK, ES
Entreprise B	602	BE, DE, ES
Entreprise C	450	DE, FR, SE
Entreprise D	630	BE, DE, ES, NL, EL, UK
Entreprise E	390	IT, BE
Entreprise F	280	UK, NL

Tableau 4.2 : Producteurs de PS (GPPS + HIPS) dans l'UE-15 en 2000

4.1.3 Polystyrène expansé (EPS)

Les techniques utilisées pour la production de billes en polystyrène expansé (EPS) ainsi que leur transformation en mousse de polystyrène expansé furent développées à la fin des années 40 par le groupe BASF, qui commercialisa la nouvelle matière première sous la marque Styropor. En raison de la cession des licences et de l'expiration des brevets, d'autres producteurs de matières premières avec des marques différentes sont apparus. Le polystyrène expansé est produit par la polymérisation en suspension du styrène en y ajoutant des gonflants et les billes de polymère générées sont ensuite passées au tamis dans différentes tailles granulométriques. Il est possible d'utiliser différents revêtements en fonction de l'utilisation finale.

Dans leur forme finale, les mousses PSE contiennent environ 95 % d'air par volume. Les propriétés les plus importantes des mousses PSE sont leur excellente isolation thermique et leur bonne résistance et absorption de choc même à faibles densités. La mousse PSE légère et rigide trouve ses applications principales en Europe dans l'industrie du bâtiment comme isolation thermique pour les murs, pour les cavités, pour les toits, pour les sols, pour les caves et pour les fondations. Les cartons, découpés en forme à partir de blocs ou moulage par contournage à des densités habituelles comprises entre 10 et 50 kg/m³, sont utilisés soit en l'état soit en combinaison avec d'autres matériaux de construction pour fabriquer des éléments laminés, des panneaux de trois couches, etc. Le succès de la mousse PSE en tant que matériel d'emballage est basé tant sur ses propriétés générales que sur sa rentabilité. Les boîtes moulées s'adaptent également aux instruments hautement sensibles pour l'emballage, au verre fragile, aux produits en céramique et aux pièces des machines à grande puissance ainsi qu'aux aliments périssables, tels que le poisson, les fruits et les légumes. L'emballage EPS a contribué à réaliser des économies considérables en réduisant les dégâts, le poids du transport et les coûts de la main d'œuvre.

Le Tableau 4.3 énumère les principaux producteurs de PSE dans l'UE-15 en 2000.

Producteur	Capacité kt/an	Pays
Entreprise A	228	DE, ES
Entreprise B	145	FR, DE
Entreprise C	40	DE
Entreprise D	90	IT, BE
Entreprise E	295	FR, NL, UK
Entreprise F	54	NL
Entreprise G	50	NL
Entreprise H	70	FI

Tableau 4.3 : Producteurs de PSE dans l'UE-15 en 2000

4.2 Procédés et techniques utilisés dans la production de polystyrène

4.2.1 Vue d'ensemble du procédé

Le procédé de production du polystyrène exige un réacteur ou une série de réacteurs contrôlés par un ensemble de paramètres, tels que la température, la pression ainsi que la vitesse de conversion. Le procédé nécessite l'ajout de nombreuses matières premières, notamment le solvant, l'initiateur (optionnel) et les agents de transfert de chaîne dans les réacteurs à certaines conditions bien définies. La chaleur de réaction est éliminée par le transfert vers la nouvelle charge d'entrée et/ou par l'évaporation du solvant et/ou par le milieu de transfert de chaleur, c'est-à-dire par l'huile de circulation.

Le produit brut sortant du train du réacteur a un contenu solide compris entre 60 et 90 %. Pour éliminer le monomère non converti et le solvant du produit brut, ce dernier est chauffé à environ 220 – 260°C et conduit à travers un vide poussé. Cela s'appelle l'étape de dévolatilisation et peut comporter une ou deux phases. En dernier lieu, le polymère nettoyé et hautement épuré est transformé en granulés. Le monomère et le solvant sont épurés dans la section de dégazage et recyclés dans le procédé.

4.2.1.1 Chimie de la production de polystyrène.

La polymérisation du styrène engendre la formation du polystyrène. La polymérisation du styrène est une réaction de croissance de la chaîne, qui est induite par n'importe quelle technique d'initiation connue,

telle que la chaleur, le radical libre, l'addition anionique ou cationique. Le polystyrène produit est un polymère blanc avec une clarté élevée et des propriétés physiques et électriques satisfaisantes.

Durant la polymérisation, la liaison vinyle de la molécule styrène disparaît et ~ 710 kJ/kg de chaleur sont évacués (ce qui équivaut à la chaleur de l'hydrogénation de la double liaison). La densité augmente de $0,905$ g/cm³ du monomère pur à $1,045$ g/cm³ du polymère pur et cette réaction est considérée comme une fonction linéaire de la conversion. Le poids moléculaire augmente de 104 g/mole du monomère à des valeurs comprises entre $200\,000$ et $300\,000$ g/mole du polymère.

Cinq réactions chimiques différentes sont responsables de la conversion d'un monomère en polymère et ces étapes sont :

- l'initiation pour former des radicaux
- l'initiation des chaînes
- la propagation ou la croissance de chaîne
- le transfert de chaînes
- la rupture des fins de chaîne actives

4.2.1.1.1 Initiation

Le styrène peut supporter une polymérisation spontanée par la chaleur. Il peut générer suffisamment de radicaux libres lorsque la réaction est réalisée en présence d'une chaleur importante. Ces radicaux participent ensuite aux étapes de propagation avec une quantité excessive de monomères de styrène pour former des polymères à poids moléculaire élevé à des vitesses de conversion élevées.

Une méthode alternative d'initiation de polymérisation du styrène dépend de l'ajout de générateurs de radicaux libres. Différents catalyseurs sont utilisés à différentes températures selon leurs vitesses de décomposition mais seuls les peroxydes sont utilisés de façon intensive dans les procédés de production industrielle. En général, les autres familles d'initiateurs sont soit difficilement disponibles, soit insuffisamment stables aux conditions de la polymérisation du styrène.

4.2.1.1.2 Propagation

La Figure 4.3 décrit le mécanisme de propagation dans une polymérisation du polystyrène radical. Lorsque la quantité de monomère est excessive, l'ajout de styrène aux extrémités de chaîne est répété et on assiste à la formation de chaînes de polymère. La composition de la chaîne de polymère dépend le plus souvent des températures et de la durée.

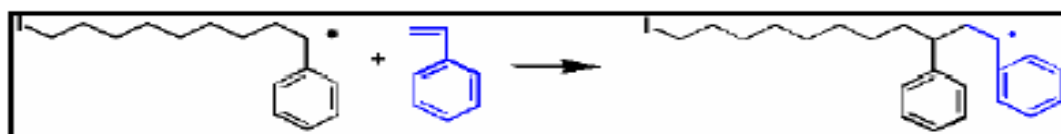


Figure 4.3 : Chaîne de propagation dans le procédé du polystyrène

4.2.1.1.3 Transfert de chaînes

Au cours du transfert de chaîne, les radicaux actifs sont échangés entre la chaîne de croissance et l'agent de transfert de chaîne. Cela résulte en la désactivation de la chaîne en croissance. Le radical est ensuite transporté par l'agent de transfert de chaîne maintenant décomposé et il amorcera une nouvelle chaîne de polymère. Les agents de transfert de chaîne sont largement utilisés dans la production de polystyrène pour réguler la longueur de la chaîne de polymère et, par conséquent, le débit de fusion du produit fini. Les agents de transfert de chaîne les plus couramment utilisés sont les différents dérivés mercaptan.

4.2.1.1.4 Rupture

Au cours de la rupture, les radicaux actifs libres disparaissent en réagissant avec un autre radical et, par conséquent, ils forment soit des entités inactives soit des liaisons insaturées en fin de chaîne. La rupture des radicaux consiste en une réaction très rapide et nécessite peut ou pas du tout d'énergie d'activation.

4.2.1.2 Matières premières

4.2.1.2.1 Styrène

Le styrène pur est clair et toute formation colorée est normalement due à la contamination, telle que la rouille métallique. Le styrène possède des capacités exceptionnelles, qui lui permettent d'être polymérisé facilement par différentes méthodes et il peut être copolymérisé avec une vaste gamme d'autres monomères (les acrylates, les méthacrylates, l'acrylonitrile, le butadiène et l'anhydride maléique). Pour cette raison, le problème le plus important, qui peut être rencontré durant le stockage du styrène, est la prévention d'une auto-polymérisation, qui représente une réaction chimique non contrôlée. Les facteurs les plus importants pour conférer au styrène une longue durée de conservation sont : les basses températures, les niveaux d'inhibiteurs appropriés, les matériaux de construction adéquats pour le stockage et les équipements de manutention ainsi qu'une bonne maintenance de base.

Pour inhiber la formation de polymère ainsi que la dégradation durant le transport et le stockage successif, il est nécessaire d'ajouter un inhibiteur TBC (4-tert pyrocatechine de butyle). Le TBC prévient la polymérisation par réaction avec les produits d'oxydation (les peroxydes formant les radicaux libres) en présence d'une petite quantité d'oxygène. Le niveau de l'inhibiteur doit être maintenu à tout moment au-dessus d'une concentration minimum de 4 à 5 ppm. Le niveau standard du TBC est de 10 à 15 ppm.

4.2.1.2.2 Initiateurs de radical libre

Les initiateurs de radicaux libres sont utilisés pour améliorer la productivité de la ligne en créant des radicaux à une température plus basse que l'initiation thermique et/ou pour améliorer la qualité de l'HIPS. Durant la polymérisation du styrène, des peroxydes organiques sont en général utilisés à une concentration inférieure à 1000 ppm.

4.2.1.2.3 Les agents de transfert de chaîne

Le procédé de transfert de chaîne est défini comme un procédé au sein duquel le centre actif est transféré d'une molécule de polymère à une autre molécule, laissant la première molécule inactive et conférant à la dernière la capacité d'ajouter, par la suite, des monomères. La molécule vers laquelle l'activité est transférée représente l'agent de transfert de chaîne. La fonction du transfert de chaîne est de réduire (« réguler ») le poids moléculaire du polymère. Les agents de transfert de chaîne les plus courants sont le TDM (le t-dodecyl mercaptan) ou le NDM (le n-dodecyl mercaptan).

4.2.1.2.4 Stabilisateurs

Les antioxydants sont en général utilisés pour protéger les polymères contre les phénomènes de dégradation (rupture de chaîne) causés par une réaction au contact de l'oxygène atmosphérique. Au cours de la méthode continue de la polymérisation en masse, il ne sera pas nécessaire d'utiliser des stabilisateurs dans la synthèse du GPPS s'il n'y a pas de caoutchouc. Lorsque l'HIPS est produit, la durée de vie des particules de caoutchouc incorporées est augmentée grâce à l'ajout d'antioxydants.

4.2.1.2.5 Lubrifiants internes et lubrifiants de moule

En raison du poids moléculaire élevé de la matrice de polystyrène, la fluidité et la possibilité de traitement du PS exige l'ajout de lubrifiants externes ou internes. Les lubrifiants internes les plus utilisés, notamment les huiles minérales, sont ajoutés soit durant la polymérisation soit au cours de la dernière phase de la section de finissage des lignes de production. La concentration des huiles minérales dans le PS est comprise entre 0 et 8 %.

Il est aussi possible d'ajouter jusqu'à 0,2 % de lubrifiants de moule dans le procédé de polymérisation. Le stéarate de zinc est le lubrifiant de moule le plus utilisé. Les lubrifiants externes peuvent être ajoutés durant ou après le procédé de finissage au cours de la production du PS. Les lubrifiants externes les plus utilisés sont le N-N'-éthylène bis-stéaramide et le polyéthylène glycol 400.

4.2.1.2.6 Colorants

Afin de contrôler la coloration du polymère, il est nécessaire d'ajouter au GPPS quelques ppm de colorant bleu. En général les colorants sont dissous dans le styrène durant la préparation de la charge et amenés vers le train de polymérisation.

4.2.1.2.7 Caoutchouc

La principale différence entre le procédé GPPS et HIPS repose en l'ajout de caoutchouc dans le système d'alimentation. Les caoutchoucs sont à l'état solide comme les matériaux incolores ou avec une coloration blanche/transparente. Plus couramment, on utilise deux qualités différentes de caoutchoucs à base de polybutadiène : les caoutchoucs présentant une teneur élevée/moyenne en cis et ceux présentant une teneur faible en cis. Le caoutchouc dissout est ajouté au démarrage du procédé de polymérisation. La concentration finale de caoutchouc dans le produit fini HIPS peut varier jusqu'à 15 %.

4.2.2 Procédé du polystyrène de grade général (GPPS)

4.2.2.1 Description du procédé

Les matières premières, telles que le styrène (potentiellement purifié) et un additif pour le traitement, sont amenées dans le(s) réacteur(s). Le train du réacteur est habituellement composé de réacteurs à agitation continue (CSTR) et / ou de réacteurs à écoulement piston (REP).

Le styrène lui-même agit comme un solvant réactif. De plus, il est possible d'ajouter jusqu'à 10 % d'éthylbenzène afin de pouvoir améliorer le contrôle de la réaction. Les températures des réacteurs sont contrôlées entre 110 et 180°C. La pression de réaction peut atteindre 1 MPa dans le cas d'un REP et une pression atmosphérique ou sous-atmosphérique dans le cas d'un CSTR.

Des produits chimiques supplémentaires sont ajoutés dans le flux d'alimentation ou dans les réacteurs. En fin de chaîne du réacteur, la conversion du styrène monomère atteint 60 à 90 % de corps solide. Ensuite, le flux de procédé s'écoule dans une unité de dévolatilisation, où il est soumis à une ou deux purges (une ou deux cuves de dévolatilisation) pour séparer le polymère des espèces inaltérées. Les dévolatiliseurs fonctionnent à des températures élevées (220 – 260°C) et à des vides poussés (< 40 mbar).

Il est possible d'intégrer une phase d'injection d'eau (stripage) entre les deux étapes de dévolatilisation pour faciliter l'élimination du monomère. Après la condensation, le styrène inaltéré et l'éthylbenzène sont recyclés vers la ligne d'alimentation, soit directement en utilisant une boucle de recyclage soit par l'intermédiaire d'un réservoir de stockage. Les composants non désirés sont purgés à l'extérieur de ce flux.

Le polymère fondu est ensuite transféré dans une tête de teinture pour obtenir des brins polymère coupés (à sec ou sous l'eau) par des granulateurs. Après la phase de séchage, les granulés sont évacués dans un transporteur pneumatique et ensuite stockés dans des silos conçus pour l'emballage et/ou le transport en vrac.

Un résumé présenté sous forme de tableau du procédé GPPS est fourni au Tableau 4.5.

Un schéma de principe du procédé GPPS est indiqué à la Figure 4.4

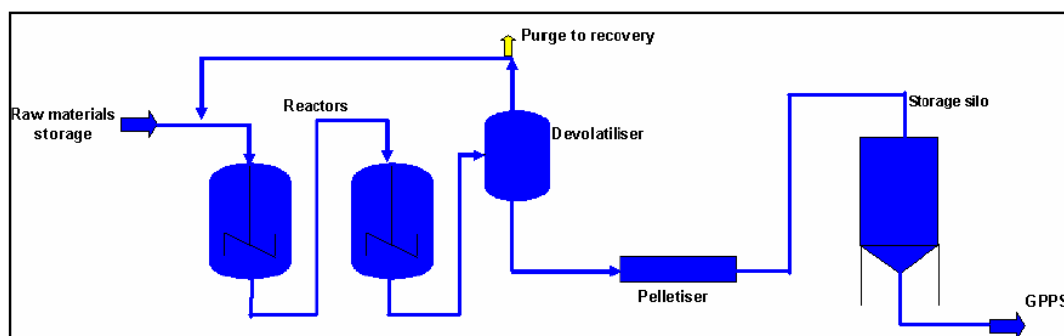


Figure 4.4: Schéma de principe du procédé GPPS

4.2.2.2 Paramètres techniques

Type de produit	Polystyrène de grade général
Type de réacteur	Réacteurs sous agitation continue et/ou réacteurs à écoulement piston
Dimensions du réacteur	5 à 120 m ³
Type de polymérisation	Polymérisation radicalaire
Pression de polymérisation	Jusqu'à 1 MPa
Température de polymérisation	110 à 180°C
Diluants	Styrène, éthylbenzène
Catalyseur	Aucun ou peroxydes organiques
Additifs	Huile blanche, agents de transfert de chaîne, agents lubrifiants
Conversion	60 à 90 %

Tableau 4.4 : Paramètres techniques du GPPS

	Etape de préparation		Etape de réaction	Etape finale			
	Stockage	Purification (optionnel)	Réacteurs	Dévolatilisation	Granulateur	Stockage	Emballage
But	Stockage de matières premières	Elimination des impuretés	Polymérisation du styrène	Récupération du styrène et du solvant inaltérés	Formation des granules de polystyrène	Stockage PS en masse	Emballage des granules PS
Entrée	Matière première	Styrène	Solution d'alimentation du procédé	PS + espèces inaltérées	PS final	Granulés finaux	Granulés finaux
Sortie	Matière première	Styrène	PS + espèces inaltérées	SM et diluant + PS	Granulés de PS	Granulés PS	Granulés PS emballés
Exploitation	-	Continu	Continu	Continu	Continu	Par lots/ continu	Par lots/ continu
Rendement	Des litres aux tonnes	2 – 5 m³	Jusqu'à 120 m³	NR	NR	NR	NR
Plus de détails	NA	Absorbant épuisé éliminé ou régénéré	CSTR et/ou REP en série. Ajout possible de produits chimiques	Séparation sous vide. Une ou deux cuves. Espèces inaltérées sont recyclées.	Granulateurs + sécheurs + classificateurs + transporteurs	NA	NA
Paramètres clés	Température	Coloration du styrène	Température et/ou contrôle de la pression	Température et contrôle de la pression. Débit d'eau si stripage	Taille granulométrique	Contrôle niveau	Poids
Abréviations							
GPPS	Polystyrène grade général	REP	réacteur à écoulement piston	NR	pas important		
CSTR	Réacteur sous agitation continue	SM	styrène monomère	NA	non applicable		
		PS	polystyrène				

Tableau 4.5 : Résumé du procédé GPPS

4.2.3 Procédé du polystyrène à fort impact (HIPS)

4.2.3.1 Description du procédé

En général, le procédé est très identique au procédé GPPS. La principale différence consiste en l'ajout d'un composant caoutchouteux. Le caoutchouc polybutadiène reçu sous la forme de balles de 35 kg est broyé en petites écailles. Les écailles de caoutchouc précipitent dans le réservoir de dissolution par gravité ou par transport pneumatique. Dans ce réservoir et grâce à un phénomène d'agitation important, les écailles sont dissoutes dans le styrène pour obtenir une solution caoutchouteuse pouvant contenir jusqu'à 15 % de caoutchouc.

L'antioxydant est, en général, aussi ajouté dans la cuve de dissolution. D'autres produits chimiques peuvent être ajoutés dans la cuve, notamment l'huile blanche, les peroxydes, le styrène recyclé, l'éthylbenzène ou les agents de transfert de chaîne. Le mélange dissous est ensuite amené en continu vers le train du réacteur, dans lequel une polymérisation en masse se produit. Les produits chimiques non ajoutés dans la cuve de dissolution sont ajoutés dans le flux d'alimentation ou directement dans les réacteurs.

Le train du réacteur est habituellement composé de réacteurs sous agitation (CSTR) et / ou de réacteurs à écoulement piston (REP). Le styrène lui-même agit comme un solvant de la réaction. De plus, il est possible d'ajouter jusqu'à 10 % d'éthylbenzène afin de pouvoir améliorer le contrôle de la réaction. Les températures des réacteurs sont contrôlées entre 110 et 180°C. La pression d'un REP peut atteindre 1 MPa alors que les réactions dans un CSTR sont réalisées sous une pression atmosphérique ou sous-atmosphérique. En fin de train de chaîne du réacteur, la conversion du styrène monomère atteint 60 à 90 % de corps solide.

Ensuite, le flux de procédé s'écoule dans une unité de dévolatilisation, où il est soumis à une ou deux purges (une ou deux cuves de dévolatilisation) pour séparer le polymère des espèces inaltérées. Les dévolatiliseurs fonctionnent à des températures élevées (220 à 260°C) et à des vides poussés (< 40 mbar).

Il est possible d'intégrer une phase d'injection d'eau (stripage) entre les deux étapes de dévolatilisation pour faciliter l'élimination du monomère. Après la condensation, le styrène inaltéré et l'éthylbenzène sont recyclés vers la ligne d'alimentation, soit directement en utilisant une boucle de recyclage soit par l'intermédiaire d'un réservoir de stockage. Les composants non désirés sont purgés à l'extérieur de ce flux.

Le polymère fondu est ensuite transféré dans une tête de teinture pour obtenir des brins polymère coupés (à sec ou sous l'eau) par des granulateurs. Après la phase de séchage, les granulés sont évacués dans un transporteur pneumatique et ensuite stockés dans des silos conçus pour l'emballage et/ou le transport en vrac.

Un résumé présenté sous forme de tableau du procédé HIPS est fourni au Tableau 4.7.

Un schéma de principe du procédé HIPS est indiqué à la Figure 4.5

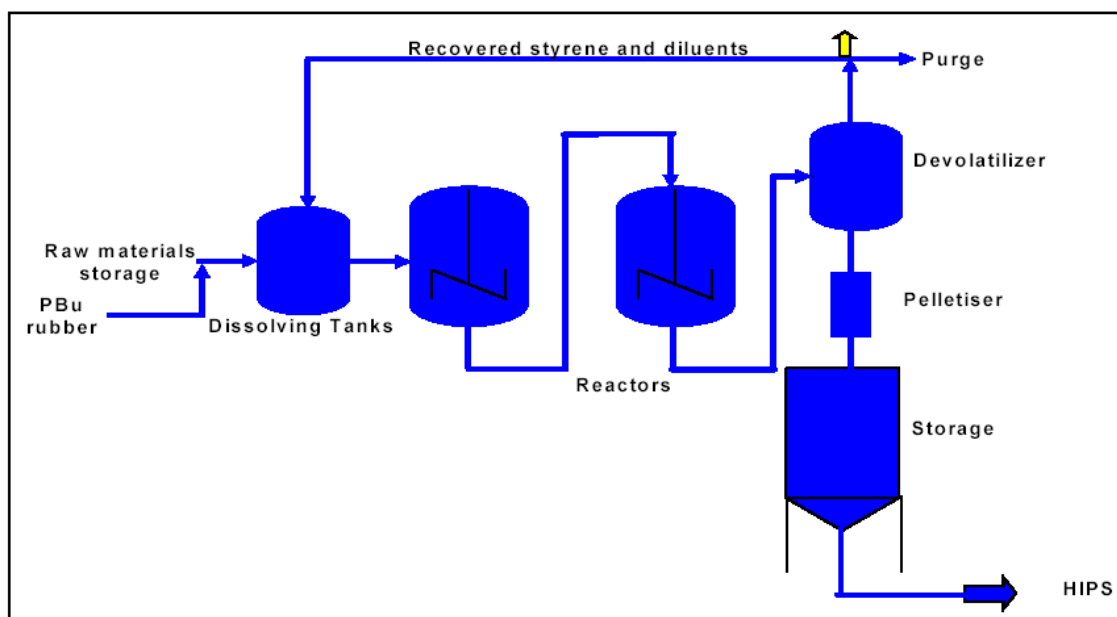


Figure 4.5: Schéma de principe du procédé HIPS

4.2.3.2 Paramètres techniques

Type de produit	Polystyrène à fort et à moyen impact
Type de réacteur	Réacteurs sous agitation continue et/ou réacteurs à écoulement piston
Dimensions du réacteur	3 à 50 m ³
Type de polymérisation	Polymérisation radicalaire
Pression de polymérisation	Jusqu'à 1 MPa
Température de polymérisation	110 à 180°C
Diluants	Styrène, éthylbenzène
Catalyseur	Aucun ou peroxydes organiques
Additifs	Polybutadiène, huile blanche, agents de transfert de chaîne, agents lubrifiants
Conversion	60 à 90 %

Tableau 4.6 : Paramètres techniques du HIPS

	Etape de préparation			Etape de réaction	Etape finale			
	Stockage	Broyeur	Système de dissolution	Réacteurs	Dévolatilisation	Granulateur	Stockage	Emballage
But	Stockage de matières premières	PBu de broyage pour la production de HIPS	Dissout le PBu en styrène	Polymérisation du styrène	Récupération du styrène et du solvant inaltérés	Formation des granulés de polystyrène	Stockage du PS en masse	Emballage des granulés PS
Entrée	Matière première	Jusqu'à 35 kg de balles	Matières premières + additifs	Solution d'alimentation du procédé	PS + espèces inaltérées	PS final	Granulés PS	Granulés PS
Sortie	Matière première	Ecailles de 1 à 2 cm	Solution d'alimentation du procédé	PS + espèces inaltérées	SM et diluant + PS	Granulés de PS	Granulés PS	Granulés PS emballés
Exploitation	-	Par lots/ continu	Par lots/ continu	Continu	Continu	Continu	Par lots/continu	Par lots/ continu
Rendement	Des litres aux tonnes	NR	Jusqu'à 120 tonnes	Jusqu'à 50 m³ par réacteur	NR	NR	NR	NR
Plus de détails	NA	Stockage de PBu + broyeur + transporteur	Solution de PBu dans le styrène, ajouts de quelques produits chimiques	CSTR et/ou REP en série. Ajout possible de produits chimiques		Granulateurs + sécheurs + classificateurs + transporteurs	NA	NA
Paramètres-clés	Température	Dimensions des écailles	Température, durée, agitation	Température et/ou contrôle de la pression		Taille granulométrique	Contrôle niveau	Poids

Abréviations								
PBu	Caoutchouc polybutadiène		REP	réacteur à écoulement piston		NR	pas important	
HIPS	Polystyrène à fort impact		SM	styrène monomère		NA	non applicable	
CSTR	Réacteur sous agitation continue		PS	polystyrène				

Tableau 4.7 : Résumé du procédé HIPS

4.2.4 Procédé du polystyrène expansé (EPS)

4.2.4.1 Description du procédé

La polymérisation en suspension représente encore le procédé le plus utilisé dans le domaine de la production à large volume de polystyrène expansé. Il s'agit d'un procédé par lots, qui permet la conversion du styrène monomère en billes de polystyrène expansé par une polymérisation radicalaire. En général, le styrène est dispersé sous agitation dans la phase aqueuse contenant quelques agents de suspension et/ou des colloïdes protecteurs ainsi que quelques ingrédients secondaires tels que des électrolytes. Il est possible d'utiliser tant les agents de suspension organiques que minéraux. Les peroxydes organiques sont mélangés au styrène avant sa dispersion dans la phase aqueuse.

Ensuite, la polymérisation respecte un processus, qui augmente la température du mélange réactif par étape vers la conversion presque totale du monomère en polymère. Le pentane, qui est un mélange de pentane normal et d'isopentane, est ajouté comme gonflant au cours de la polymérisation.

Le type et la qualité de l'agent de suspension et le profil de la température de réaction sont deux facteurs cruciaux pour garantir une stabilité correcte de la suspension, une distribution granulométrique de la bille ainsi qu'une vitesse de conversion élevée. Ces paramètres influent aussi sur les propriétés du produit final. Un composé aliphatique bromé est ajouté spécifiquement pour la production de qualités ignifuges.

A la fin de la polymérisation, la suspension est refroidie, les billes de polystyrène expansé sont séparées par essorage, elles sont ensuite lavées et séchées à une température relativement faible de 35°C.

Après cette opération, les billes sont ensuite tamisées dans de nombreuses fractions granulométriques pour répondre aux nombreuses applications ainsi qu'aux différents besoins commerciaux. Elles sont ensuite enrobées pour améliorer à la fois les caractéristiques de traitement et la capacité finale du produit à l'emploi. Puis, une dernière phase consiste à emballer et à stocker ces billes de polystyrène expansé dans des containers ou dans des silos conçus pour le transport.

Un résumé présenté sous forme de tableau du procédé PSE est fourni au Tableau 4.9.

Un schéma de principe du procédé PSE est indiqué à la Figure 4.6

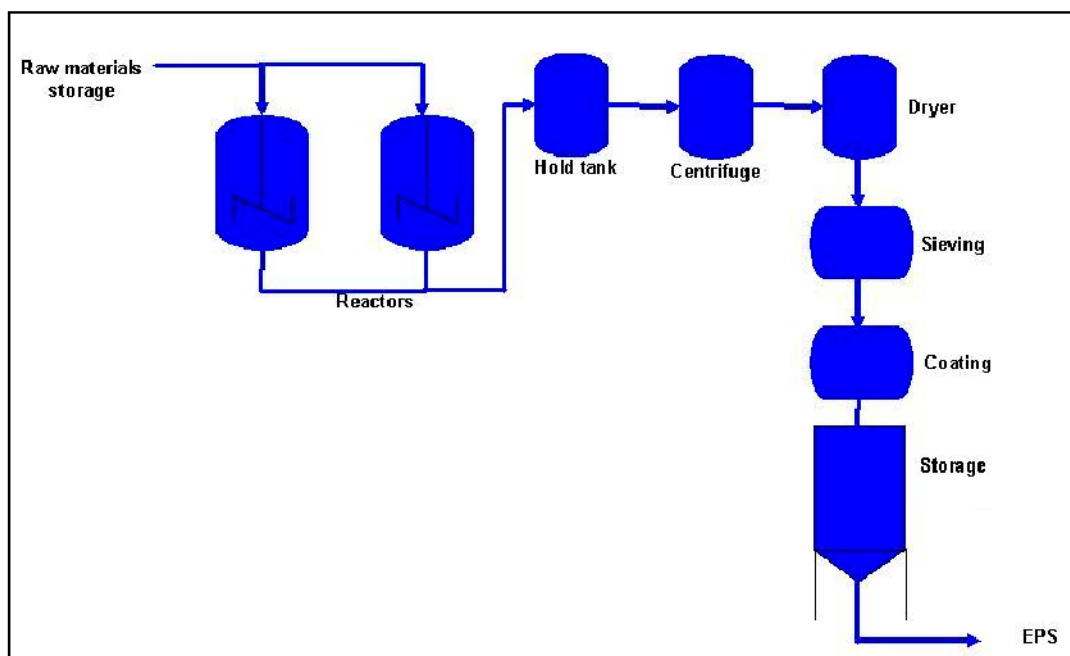


Figure 4.6 : Schéma de principe du procédé PSE

4.2.4.2 Paramètres techniques

Type de produit	Polystyrène expansé
Type de réacteur	Réacteurs par lots
Dimensions du réacteur	20 à 100 m ³
Type de polymérisation	Polymérisation radicalaire dans une suspension aqueuse
Pression de polymérisation	1 à 2 MPa
Température de polymérisation	65 à 140°C
Diluants	Styrène
Catalyseur	Peroxydes organiques
Additifs	Agents de suspension, additifs d'enrobage, composés bromés
Conversion	> 99 %

Tableau 4.8 : Paramètres techniques du PSE

		Etape de réaction	Etape finale					
	Stockage	Réacteurs	Centrifugeuse	Séchage	Tamisage	Enrobage	Stockage	Emballage
But	Stockage de matières premières	Polymérisation du styrène	Séparation de la suspension épaisse	Séchage des billes	Séparation granulométrique des billes PSE	Enrobage surface des billes	Stockage en vrac des billes	Emballage billes PSE
Entrée	Matière première	Solution d'alimentation du procédé	PSE + eau + espèces inaltérées	Billes PSE humides	Billes PSE sèches	Billes PSE sèches et séparées	Billes PSE	Billes PSE
Sortie	Matière première	PSE + eau	Billes PSE humides + eau	Billes PSE sèches	Billes PSE sèches et séparées	Billes PSE sèches, séparées et enrobées	Billes PSE	Billes PSE emballées
Exploitation	Par lots/continu-	Par lots	Continu	Continu	Continu	Par lots/ continu	Par lots/ continu	Par lots/ continu
Rendement	Des litres aux tonnes	Jusqu'à 100 m ³ par réacteur	1 à 30 m ³ /h	NR	NR	NR	NR	NR
Plus de détails	NA	CSTR Ajout possible de produits chimiques	Sépare l'eau de la suspension épaisse	Sécheur par gaz et par fluide	Nombreuses couches de tamis	CSTR	NA	NA
Paramètres-clés	Température	Température et/ou pression	Capacité, vitesse	Température, capacité et temps de séjour	Maille de tamis	Température, efficacité du mélange	Contrôle niveau	Poids

Abréviations								
SM	styrène monomère							
PSE	Polystyrène expansé	NR	non important					
CSTR	Réacteur sous agitation continue	NA	non applicable					

Tableau 4.9 : Résumé du procédé PSE

4.3 Niveaux d'émission et de consommation actuels

[3,APME,2002]

4.3.1 Polystyrène de grade général (GPPS)

Les valeurs indiquées au Tableau 4.10 ne sont pas représentatives d'une seule technologie, mais d'un grand nombre de technologies utilisées dans la fabrication du GPPS en Europe. Les différences existantes entre les usines sont dues à des différences spécifiques aux technologies, aux équipements et aux opérations industrielles à échelle réelle.

Les valeurs données se réfèrent aux niveaux d'émission et de consommation pour la production d'une tonne de produit.

	Unité	Moyenne top 50 %	Moyenne européenne	Valeur maximale
Emissions atmosphériques				
Poussière	g	2	4	7
Total COV	g	85	120	300
Emissions dans l'eau				
DCO ¹	g	30	40	100
DBO ¹	g		20	40
Solides suspendus ¹	g		10	20
Total hydrocarbures ¹	g	1,5	4	7
Eaux usées ²	t	0,8	1,1	6
Eau de purge colonne de refroidissement	t		0,5	0,6
Déchets solides				
Dangereux	kg	0,5	0,6	1,3
Non dangereux	kg	2	4	5
Entrées				
Total énergie	Gj		1,08	1,80
Styrène	t		0,985	1,020
Ethylbenzène	t		-	0,102
Huile minérale	t		0,02	0,06
Eau de refroidissement (circuit fermé)	t		50	100
Eau de procédé	t		0,596	0,600
Azote	t		0,022	0,050
Diluant	t		0,001	0,001
Additifs	t		0,005	0,010
1) Les valeurs des émissions dans l'eau sont mesurées après le traitement. Les stations d'épuration peuvent être situées soit à l'intérieur de l'usine ou dans un emplacement localisé. Ces valeurs n'ont pas nécessairement un rapport entre elles car elles correspondent aux valeurs d'émission moyennes. Chaque usine émet en respectant les autorisations locales et les dispositions concernant les usines de traitement sur le site. Le traitement de l'eau peut être exigé en fonction des règlements locaux. 2) N'inclut pas l'eau de purge de la tour de refroidissement.				

Tableau 4.10 : Données d'émission et de consommation par tonne de produit des usines GPPS

Le tableau 4.11 indique la source des émissions et des déchets durant le cycle de production GPPS

	Etape de préparation		Etape de réaction	Etape finale			
	Stockage	Purification (optionnel)	Réacteurs	Dévolatilisation	Granulateur	Stockage	Emballage
Gaz	Azote chargé en COV	Azote chargé en COV	Azote chargé en COV	Fuites	Fumées	Poussière PS	Poussière PS
Liquide	-	Styrène et évacuation d'eau	Traces d'eau	Traces d'eau. Purge du circuit de recyclage (styrène + espèces non désirées)	Eau de purge du granulateur	-	-
Déchets solides	Poussière et emballages (de produits chimiques)	Absorbant utilisé (si non recyclé)	Echantillons		Rebuts, poussière du balayage au gaz et PS	Poussière du balayage au gaz et PS	Pertes d'emballage

Tableau 4.11 : Sources des émissions générées durant le procédé GPPS

4.3.2 Polystyrène à fort impact (HIPS)

Les valeurs indiquées au Tableau 4.12 ne sont pas représentatives d'une seule technologie, mais d'un grand nombre de technologies utilisées dans la fabrication du HIPS en Europe. Les différences existantes entre les usines sont dues à des différences spécifiques aux technologies, aux équipements et aux opérations industrielles à échelle réelle. Les valeurs données se réfèrent aux niveaux d'émission et de consommation pour la production d'une tonne de produit.

	Unité	Moyenne top 50 %	Moyenne européenne	Valeur maximale
Emissions atmosphériques				
Poussière	g	2	4	7
Total COV	g	85	120	1000
Emissions dans l'eau				
DOC ¹	g	30	40	100
DBO ¹	g		20	40
Solides suspendus ¹	g		10	20
Total hydrocarbures ¹	g	1,5	4	7
Eaux usées ²	t	0,8	1,1	6
Eau de purge colonne de refroidissement	t		0,6	0,6
Déchets solides				
Dangereux	kg	0,5	0,6	1,3
Non dangereux	kg	3	4	10
Entrées				
Total énergie	Gj		1,08	1,80
Styrène	t		0,985	1,020
Ethylbenzène	t		-	0,102
Huile minérale	t		0,02	0,06
Caoutchouc	T		0,07	0,12
Eau de refroidissement (circuit fermé)	t		50	100
Eau de procédé	t		0,519	0,600
Azote	t		0,010	0,050
Diluant	t		0,001	0,001
Additifs	t		0,005	0,006
1) Les valeurs des émissions dans l'eau sont mesurées après le traitement. Les stations d'épuration peuvent être situées soit à l'intérieur de l'usine ou dans un emplacement localisé. Ces valeurs n'ont pas nécessairement un rapport entre elles car elles correspondent aux valeurs d'émission moyennes. Chaque usine émet en respectant les autorisations locales et les dispositions concernant les usines de traitement sur le site. Le traitement de l'eau peut être exigé en fonction des règlements locaux. 2) N'inclut pas l'eau de purge de la tour de refroidissement.				

Tableau 4.12 : Données d'émission et de consommation par tonne de produit des usines HIPS

Le tableau 4.13 indique la source des émissions et des déchets durant le cycle de production HIPS.

	Etape de préparation			Etape de réaction	Etape finale			
	Stockage	Broyeur	Système de dissolution	Réacteurs	Dévolatilisation	Granulateur	Stockage	Emballage
Gaz	Azote chargé en COV	Azote chargé en COV	Azote chargé en COV	Azote chargé en COV	Fuites	Fumées	Poussière PS	Poussière PS
Liquide	-	-	-	Traces d'eau	Traces d'eau. Purge du circuit de recyclage (styrène + espèces non désirées)	Eau de purge du granulateur	-	-
Déchets solides	Poussière et emballages (de produits chimiques)	Emballages PBU et produits chimiques		Echantillons		Rebuts, poussière du balayage au gaz et PS	Poussière du balayage au gaz et PS	Pertes d'emballage

Tableau 4.13 : Sources des émissions générées durant le procédé HIPS

4.3.3 Polystyrène expansé (PSE)

Les valeurs indiquées au Tableau 4.14 ne sont pas représentatives d'une seule technologie, mais d'un grand nombre de technologies utilisées dans la fabrication du PSE en Europe. Les différences existantes entre les usines sont dues à des différences spécifiques aux technologies, aux équipements et aux opérations industrielles à échelle réelle. Les valeurs données se réfèrent aux niveaux d'émission et de consommation pour la production d'une tonne de produit.

	Unité	Moyenne top 50 %	Moyenne européenne	Valeur maximale
Emissions atmosphériques				
Poussière	g	30	30	125
Pentane	g	1000	2500	8000
COV ¹	g	600	700	3500
Emissions dans l'eau				
DOC ²	g			4600
Total solides ²	g			8000
Total hydrocarbures ²	g			40
Solides dissous	g		0,3	0,4
Eaux usées ²	t		6	9
Eau de purge colonne de refroidissement	t		1,7	2,5
Phosphate comme P ₂ O ₅ ²	g			20
Déchets solides				
Dangereux	kg	3	3	12
Non dangereux	kg	6	8	17
Entrées				
Total énergie	Gj		1,8	2,5
Styrène	t		0,939	0,960
Ethylbenzène	t		-	0,096
Pentane	t		0,065	0,070
Eau de refroidissement (circuit fermé)	t		17	70
Eau de procédé	t		2,1	6,0
Azote	t		0,01	0,03
Additifs	t		0,03	0,03
1) Emissions COV des points de source mais elles ne comprennent pas le pentane. 2) Les valeurs des émissions dans l'eau sont mesurées après le traitement. Les stations d'épuration peuvent être situées soit à l'intérieur de l'usine ou dans un emplacement localisé. Ces valeurs n'ont pas nécessairement un rapport entre elles car elles correspondent aux valeurs d'émission moyennes. Chaque usine émet en respectant les autorisations locales et les dispositions concernant les usines de traitement sur le site. Le traitement de l'eau peut être exigé en fonction des règlements locaux.				

Tableau 4.14 : Données d'émission et de consommation par tonne de produit des usines PSE

Le tableau 4.15 indique la source des émissions et des déchets durant le cycle de production PSE.

		Etape de réaction	Etape finale					
	Stockage	Réacteurs	Centrifugeuse	Séchage	Tamisage	Enrobage	Stockage	Emballage
Gaz	Styrène	Pentane	Pentane	Pentane, poussière	Pentane, poussière	Pentane, poussière	Pentane, poussière	Pentane, poussière
Liquide	-	-	Eaux usées y compris les additifs	-	-	-	-	-
Déchets solides	Poussière, matériels d'emballage	-	-	Poussière	Poussière	Poussière	Poussière	Poussière et poussière du balayage au gaz

Tableau 4.15 : Sources des émissions générées durant le procédé PSE

5 CHLORURE DE POLYVINYLE

[11, EVCM, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Université de Stuttgart, 2000, 26, Italie, 2004]

5.1 Généralités

Le PVC, ou le chlorure de polyvinyle, est un des trois polymères au volume le plus élevé, juste derrière le polyéthylène et le polypropylène. Il est utilisé dans la plupart des secteurs industriels (par exemple le secteur des emballages, de l'industrie automobile, de la construction, de l'agriculture, des soins médicaux). Les propriétés typiques et intrinsèques du PVC sont :

- résistance/rigidité par coût unitaire lorsqu'il est non plastifié
- brillance
- imperméabilité
- inertie chimique et biologique
- facilité d'entretien
- durabilité
- inflammabilité naturelle faible
- rapport coût/rendement

De façon générale, il existe trois procédés différents utilisés dans la fabrication du PVC :

- le procédé en suspension
- le procédé en émulsion
- le procédé en masse (vrac)

La co-existence des procédés en suspension et en émulsion est principalement due aux caractéristiques morphologiques très différentes des particules de PVC. D'une part, les caractéristiques spécifiques du PVC en émulsion (E-PVC) sont nécessaires pour réaliser un certain nombre d'applications spécifiques et pour conférer un avantage à d'autres applications. D'autre part, le procédé en suspension est mieux adapté à la production en masse d'un nombre limité de grades. Il est par conséquent nécessaire de produire une proportion significative de PVC par le procédé en émulsion et cela afin de pouvoir fournir des marchés spécifiques ; en effet, le PVC ne convient pas, pour des raisons techniques, à toutes les structures de marché.

Le procédé en masse (en vrac) a perdu de l'importance au cours des dernières années et il ne sera donc pas traité dans ce document.

En 1999, la capacité de production totale de chlorure de polyvinyle en Europe occidentale s'élevait à 6,1 millions de tonnes, dont 800 000 tonnes fabriquées par le procédé en émulsion et le reste par les procédés en masse ou en suspension ; le procédé en suspension est de loin le plus important.

Ces chiffres concernant l'Europe occidentale peuvent être comparés par exemple à la capacité productive totale du chlorure de polyvinyle en Amérique du Nord, qui s'élève à 7,9 millions de tonnes, mais dont seulement 300 000 tonnes sont produites par le procédé en émulsion. Les raisons de cette proportion inférieure sont principalement historiques, étant donné que la première unité productive de PVC au niveau mondial fut établie en Europe plutôt qu'en Amérique du Nord et était presque exclusivement basée sur le procédé en émulsion.

Le PVC est principalement produit comme un homopolymère. Les volumes les plus larges de copolymères PVC sont les copolymères greffés utilisés pour des applications à fort impact et ces derniers sont intégrés aux objectifs de ce document. Les autres copolymères PVC sont les copolymères de spécialité à bas volume et ils ne sont, par conséquent, pas traités dans ce document.

Les autres zones principales de production de PVC sont : l'Asie (10,1 millions de tonnes, dont 2,6 sont produites au Japon et 2,5 en Chine continentale), l'Europe de l'Est (2,2 millions), l'Amérique du Sud (1,3), le Moyen-Orient (0,9) et l'Afrique (0,4). La productivité mondiale totale estimée s'élevait en 1999 à 28,7 millions de tonnes.

Les chiffres de production de l'Europe occidentale sont indiqués au Tableau 5.1.

Année	2000	2001	2002
Production	5569 kt	5704 kt	5792 kt

Tableau 5.1 : Production de PVC en Europe occidentale

En Europe Occidentale, les principales unités de production de E-PVC sont situées en France, en Allemagne, en Italie, en Norvège, au Portugal, en Espagne, en Suède et au Royaume-Uni. De plus, le polymère en suspension (S-PVC) est aussi fabriqué en Belgique, en Finlande, en Grèce et aux Pays-Bas.

Dans les nouveaux Etats membres, les principales unités de production de S-PVC sont situées en République Tchèque, en Pologne, en Hongrie et en Slovaquie [27, TWGComments, 2004].

Le Tableau 5.2 énumère les unités de production européennes de PVC y compris leurs productivités pour l'année 1999. Toutes les valeurs sont exprimées en kt/an.

Pays	Site	S-PVC	E-PVC	PVC masse	Copolymère
Belgique	Antwerpen	120			
	Jemappes	300			
Finlande	Porvoo	95			
France	St Auban	40	55		30
	Balan	180			
	Brignoud	90	30		
	St – Fons			200	
	Mazingarbe	220			
	Berre	220			
	Tavaux	230	60		
Allemagne	Ludwigshafen	170	15		
	Schkopau	90	45		
	Wilhelmshaven	330			
	Rheinberg	140	40		
	Marl	140	110	50	
	Burghausen	96	59		25
	Gendorf	10	88		25
	Hurth	114			
	Merkenich	110	43		
Italie	Porto Marghera	180			
	Porto Torres		55		
	Ravenne	205			
Pays Bas	Beek	215			
	Pernis	300			
Norvège	Porsgrunn	85	20		
Portugal	Estarreja	135	10		
Espagne	Vilasec + Monzon	199*	199*		
	Hernani	35*	35*		
	Martorell	240*	240*		
Suède	Stenungsund	120	50		
Royaume-Uni	Barry	125			
	Hillhouse		40		
	Runcorn	105			
	Aycliffe	175			
République Tchèque	Neratovice	130			
Hongrie	Kazincbarcika	330			
Pologne	Wloclawek	300			
	Oswiecim		37		
Slovaquie	Novaky	30	55		
Total		5604	1286	250	80
Remarque : La production de PVC dans l'usine de Antwerpen a été arrêtée en 2001					
* production totale, E-PVC + S-PVC					

Tableau 5.2 : Sites de production européens et capacités en kilotonnes pour 1999

La majorité écrasante des polymères en suspension sont utilisés dans des applications de traitement de matières en fusion, au cours desquelles le polymère est fondu et ensuite transformé, par extrusion ou moulage par injection par exemple. Ces applications permettent de produire des articles tels que les pipes, les accessoires pour la pluie, les profilés des fenêtres et les protections pour les câbles. Les polymères en émulsion à usage général sont utilisés dans ces mêmes procédés de fusion, en particulier pour les profils

rigides qui nécessitent un effet d'apprêt glacé élevé de la superficie, comme par exemple pour les stores roulants des fenêtres et les rampes des escaliers. Au contraire, les polymères pâteux sont dispersés, avant l'utilisation, dans un plastifiant tel que le diéthylhexylphthalate (DEHP) pour produire un mélange à étaler et à vaporiser connu sous le nom de plastisol. Ce plastisol est étalé ou vaporisé à froid avant d'être thermdurci. Des applications typiques sont les coussins de sol, les revêtements muraux et les vernis des dessous de caisse des véhicules. Un très faible volume de polymères en émulsion de spécialité est utilisé pour le frittage dans les séparateurs de batterie pour les accumulateurs au plomb.

5.2 Procédés et techniques utilisés dans la production de chlorure de polyvinyle

5.2.1 Matières premières

5.2.1.1 Chlorure de vinyle monomère (CVM)

Le PVC est issu de la polymérisation du chlorure de vinyle monomère (CVM), qui à son tour est produit par le craquage thermique du dichloréthane (DCE). Le chlore utilisé dans la fabrication du DCE (dichloréthane) est dérivée du sel commun (NaCl) par électrolyse, et ainsi 43 % en poids de PVC provient du pétrole brut.

Différentes impuretés en traces se forment dans le chlorure de vinyle, dont certaines impuretés telles que le butadiène-1.3 et l'acétylène de mono vinyle peuvent avoir des effets défavorables sur la cinétique de la polymérisation, même à des niveaux très faibles (mg par kg) ; pour cette raison, ces impuretés doivent être soumises à un contrôle rigoureux. Tout liquide inaltéré ayant, d'une part, un point d'ébullition considérablement plus élevé que le chlorure de vinyle tel que le DCE et, d'autre part, restant dans le CVM, sera retrouvé dans l'effluent aqueux, car les techniques développées pour éliminer le CVM ne réussiront pas à éliminer ces liquides.

5.2.1.2 Utilités en contact avec les fluides de procédé

- l'azote : utilisé pour le rinçage et la méthode de traitement dit « inertage »
- la vapeur : pour l'eau et le stripage de la suspension et du latex, pour le préchauffage de la réaction et pour la purge des équipements
- l'air utilisé pour le séchage
- l'eau

5.2.1.3 Produits chimiques de procédé

- l'eau de procédé utilisée pour disperser le CVM durant la polymérisation, pour diluer la suspension ou le latex et pour rincer les équipements si nécessaire.
- les agents de surface, les émulsionnants et les colloïdes protecteurs utilisés pour préparer et stabiliser la dispersion du monomère et du PVC dans l'eau de procédé, en général la teneur est d'environ de 1 kg/t dans la suspension et d'environ 10 kg/t dans l'émulsion [27, TWGComments, 2004].
- les initiateurs de polymérisation, tels que les peroxydes organiques ou les peresters, en général à raison de moins de 1 kg/t de CVM
- les produits chimiques pour arrêter la réaction, tels que les phénols bloqués en général à raison de moins de 1 kg/t de CVM
- les agents imputrescibles utilisés pour limiter la formation de polymère sur les parois du réacteur
- les produits chimiques utilisés pour modifier les caractéristiques du produit final, notamment les copolymères pour améliorer l'effet utile de l'impact

5.2.2 Fourniture du CVM, stockage et déchargement

Pour fournir des usines de PVC isolées et lorsque la distance est courte, le gaz CVM peut être transporté par des canalisations spécifiques. Les navires, les trains et les camions sont utilisés pour effectuer des distances plus longues. La plupart des usines PVC disposent d'installations de stockage et de déchargement pour le CVM. Le CVM peut être stocké dans des cuves sous pression ou réfrigérées à la pression atmosphérique environ. Pour les installations de déchargement, des dispositifs de plan incliné à contrepoids seront utilisés entre la phase de stockage et le transport afin de réduire les émissions.

5.2.3 Polymérisation

5.2.3.1 Caractéristiques communes

Tant pour le procédé en émulsion que pour le procédé en suspension, le gaz CVM est polymérisé dans un milieu aqueux.

Au démarrage de chaque étape de polymérisation, le réacteur est chargé avec de l'eau et quelques autres additifs. Si la phase gazeuse contient de l'air atmosphérique, il faudra le décharger des gaz dans l'air. Le besoin de purge peut être réduit en utilisant certaines technologies telles que le bouchoir de fourneau fermé [27, TWGComments, 2004]. Une pompe à vide est souvent utilisée pour garantir des niveaux d'oxygène résiduel bas. Il est aussi possible de purger le gaz contenu dans l'espace libre avec un gaz inerte (azote). Ensuite, le monomère est ajouté dans le réacteur.

Les réactions de polymérisation sont exothermiques, ainsi les réacteurs peuvent être équipés avec des installations de refroidissement. La pression dans le réacteur est généralement située dans une fourchette de 0,4 à 1,2 MPa et la température de réaction dans une fourchette de 35 à 70°C. A la fin de la réaction, environ 85 à 95 % du CVM est converti en PVC.

Le CVM non converti est déchargé dans un réservoir à gaz ou directement dans une unité de récupération CVM avant les opérations de stripage, l'objectif étant de réduire la pression au niveau le plus proche de la pression atmosphérique. En raison de la présence d'agents de surface ou d'émulsifiants dans le mélange eau/PVC, les contenus du réacteur risquent de mousser durant ce procédé de mise à l'air libre, plus particulièrement dans le procédé en émulsion. Cette élimination de monomère non converti peut être réalisée soit directement dans la cuve de polymérisation, soit dans un réservoir de purge. Certains types de cuve seront équipés pour récupérer tout débordement, au cas où cela se produirait.

5.2.3.2 Le procédé de PVC en suspension

Le procédé en suspension PVC (S-PVC) génère une suspension de particules de PVC ayant une dimension particulaire moyenne comprise entre 50 et 200 µm. Outre la dimension particulaire, les différences principales entre les grades de S-PVC résultent de la longueur moyenne des chaînes de polymère et de la porosité des particules. La suspension PVC est toujours produite par lots dans un bac à agitation.

Le monomère est dispersé dans une eau déminéralisée par la combinaison de l'agitation mécanique et des agents de surface. Les polyacétates de vinyle partiellement hydrolysés représentent le type d'agent de suspension le plus couramment utilisé. La polymérisation se déroule à l'intérieur des gouttelettes de CVM sous l'influence des initiateurs solubles de CVM, tels que les peresters, les percarbonates ou les peroxydes. Une phase de particules primaires de PVC se forme. Les particules de PVC présentes à la fin du procédé de polymérisation résultent du phénomène complexe d'agrégation de telles particules primaires conférant au S-PVC son aspect caractéristique de « chou-fleur » sous un microscope optique.

L'étape de polymérisation a aussi tendance à provoquer une accumulation de polymères sur la paroi du réacteur. De nos jours, des améliorations technologiques limitent tellement cette formation qu'il n'est plus utile d'ouvrir le réacteur après chaque lot pour effectuer une inspection visuelle et un nettoyage mécanique si nécessaire. Dans cette soi-disant technologie "réacteur fermé", la fréquence des ouvertures du réacteur peut être réduite à moins d'une fois tous les 100 lots selon le grade.

Les réacteurs, fonctionnant avec l'ancienne technologie du « réacteur ouvert », sont ouverts après chaque lot pour procéder à l'inspection et aux opérations de nettoyage si nécessaire ainsi que pour ajouter des additifs.

Un schéma de principe d'un procédé en suspension PVC est indiqué à la Figure 5.1.

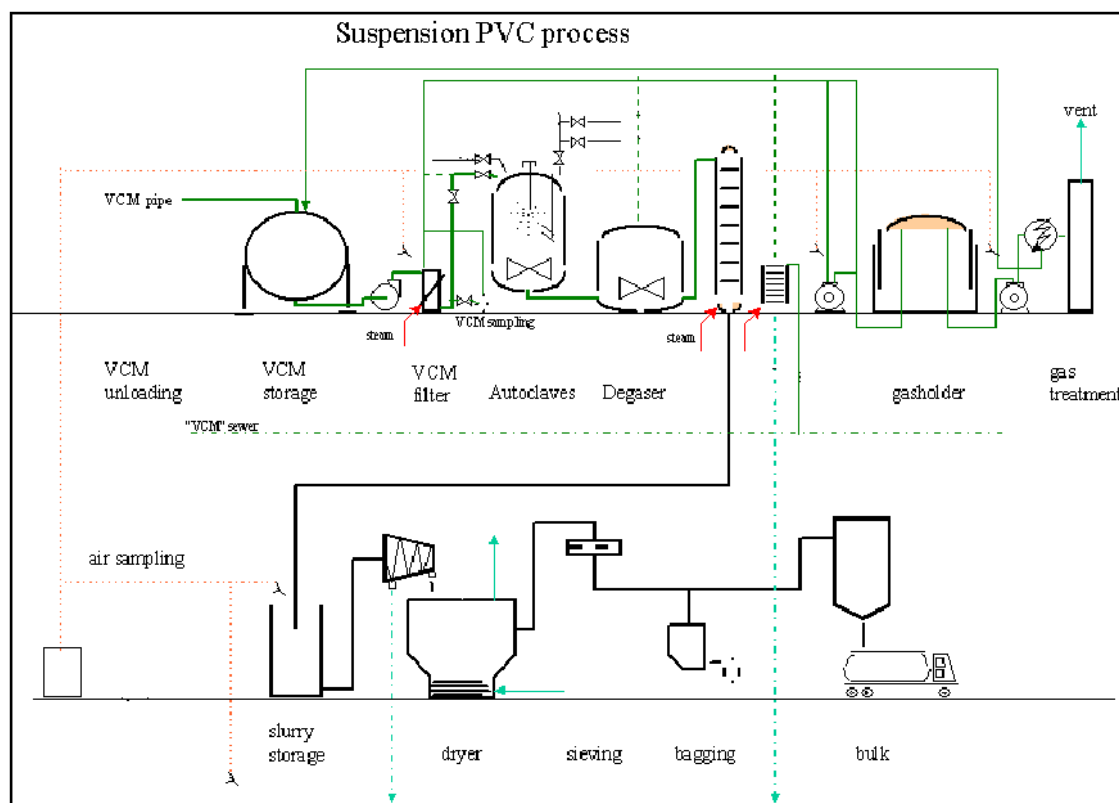


Figure 5.1: Schéma de principe d'un procédé S-PVC

5.2.3.3 Le procédé de PVC en émulsion

Les procédés en émulsion génèrent du latex aqueux avec du PVC ayant une dimension particulaire moyenne (en poids) comprise entre 0,1 et 3 micromètres. Pour les applications à base de polymère plastisol ou pâteux, la distribution granulométrique exacte du latex obtenue durant le procédé de polymérisation déterminera fortement la rhéologie du plastisol, lorsque le polymère sera à nouveau dispersé dans le plastifiant. Des distributions très étroites donneront naissance à des plastisols pseudoplastiques (la viscosité diminue avec le gradient de vitesse), d'autres distributions peuvent former des profils de rhéologie de type dilatant (la viscosité augmente avec le gradient) ou Newtonien (la viscosité n'est pas affectée par le gradient).

L'E-PVC est produit principalement par trois procédés de polymérisation : émulsion par lots, émulsion continue et microsuspension. Tous ces procédés sont utilisés pour produire une gamme de distributions granulométriques du latex et, par conséquent, des rhéologies de plastisol. Différentes applications pâteuses exigent différents profils de rhéologie. Le procédé en microsuspension produit de façon intentionnelle des latex avec un contenu important en particules plus grossières.

Dans le procédé en émulsion par lots, le CVM est dispersé en utilisant un émulsifiant, en général l'alkyle de sodium, l'aryl sulfonate ou le sulfate d'alkyle. La polymérisation se déroule à l'interface VCM-eau en utilisant un initiateur soluble dans l'eau, tel que le persulfate de métal alcalin. On fait souvent appel à un système d'oxydoréduction incluant le cuivre et un agent de réduction. Ce type de procédé produit un latex unimodal d'une largeur étroite de petite dimension (environ 0,2 μm). Un tel latex, si séché à une température proche de sa température de transition vitreuse pour produire une poudre dure à écoulement libre, présente d'excellentes qualités pour une utilisation générale et pour des polymères de séparateur de batterie. Cependant, lorsqu'ils sont séchés à des températures plus basses pour produire des polymères pâteux, les plastisols générés présentent une viscosité élevée et une nature nettement pseudoplastique. Ces caractéristiques sont notamment appropriées pour le revêtement par projection des dessous de caisse des véhicules ainsi que pour le revêtement en tissus, mais ils ne conviennent pas à la plupart des applications à base de plastisol. Ces applications exigent des plastisols à faible viscosité avec une rhéologie Newtonienne ou des plastisols de type faiblement pseudoplastique. Dans la polymérisation en émulsion par lots, ces derniers types de polymères sont produits en alimentant le réacteur avec des billes de latex fabriquées au cours d'un lot précédent au démarrage du procédé. Un deuxième procédé de polymérisation permet à ces billes de latex de se développer et de former de nouvelles particules, ce qui résulte en une distribution granulométrique bimodale. La rhéologie peut être contrôlée en réglant la quantité et les tailles correspondantes des deux familles.

Dans une variante à la polymérisation en émulsion, le procédé peut être exploité en continu, au cours duquel le réacteur est alimenté avec du CVM frais, des émulsionnants et un initiateur et le PVC latex est extrait continuellement. De tels procédés ont tendance à exiger des quantités d'émulsionnants plus importantes que pour le procédé par lots. Ils produisent des latex caractérisés par une distribution granulométrique importante et, par conséquent, par des viscosités de plastisol faibles répondant à une vaste gamme d'applications. Mais, du fait de ces quantités d'émulsionnant excessives, les latex ne pourront pas être utilisés dans des applications, pour lesquelles l'absorption d'eau ou la transparence du revêtement final est importante.

Une approche alternative à la fabrication de latex à distribution granulométrique importante réside dans la polymérisation en microsuspension. Ce procédé utilise un initiateur tel que le peroxyde de lauroyle, qui est très soluble dans le CVM mais qui est tout à fait insoluble dans l'eau. Par conséquent, la polymérisation se déroule au sein des gouttelettes de CVM dispersées. L'insolubilité de l'initiateur dans l'eau permet de stabiliser les gouttelettes de CVM et il peut s'avérer possible d'utiliser des niveaux inférieurs d'émulsionnant, comparé aux procédés en émulsion par lots et en émulsion continue. L'utilisation d'émulsionnant en quantité inférieure peut représenter un avantage, notamment pour des applications au contact avec les aliments, dans lesquelles l'absorption d'eau et la transparence sont des paramètres importants et aussi en matière d'impact environnemental du procédé. De tels latex produisent des polymères, qui génèrent des viscosités du plastisol très faibles, mais qui présentent un caractère dilatateur dans la nature. Cela peut être surmonté en modifiant le procédé pour obtenir une deuxième distribution granulométrique en parallèle à la première.

Le procédé de microsuspension n'est pas approprié à la production de polymères générant des plastisols faiblement pseudoplastiques.

Un schéma de principe d'un procédé en émulsion de PVC est indiqué à la Figure 5.2.

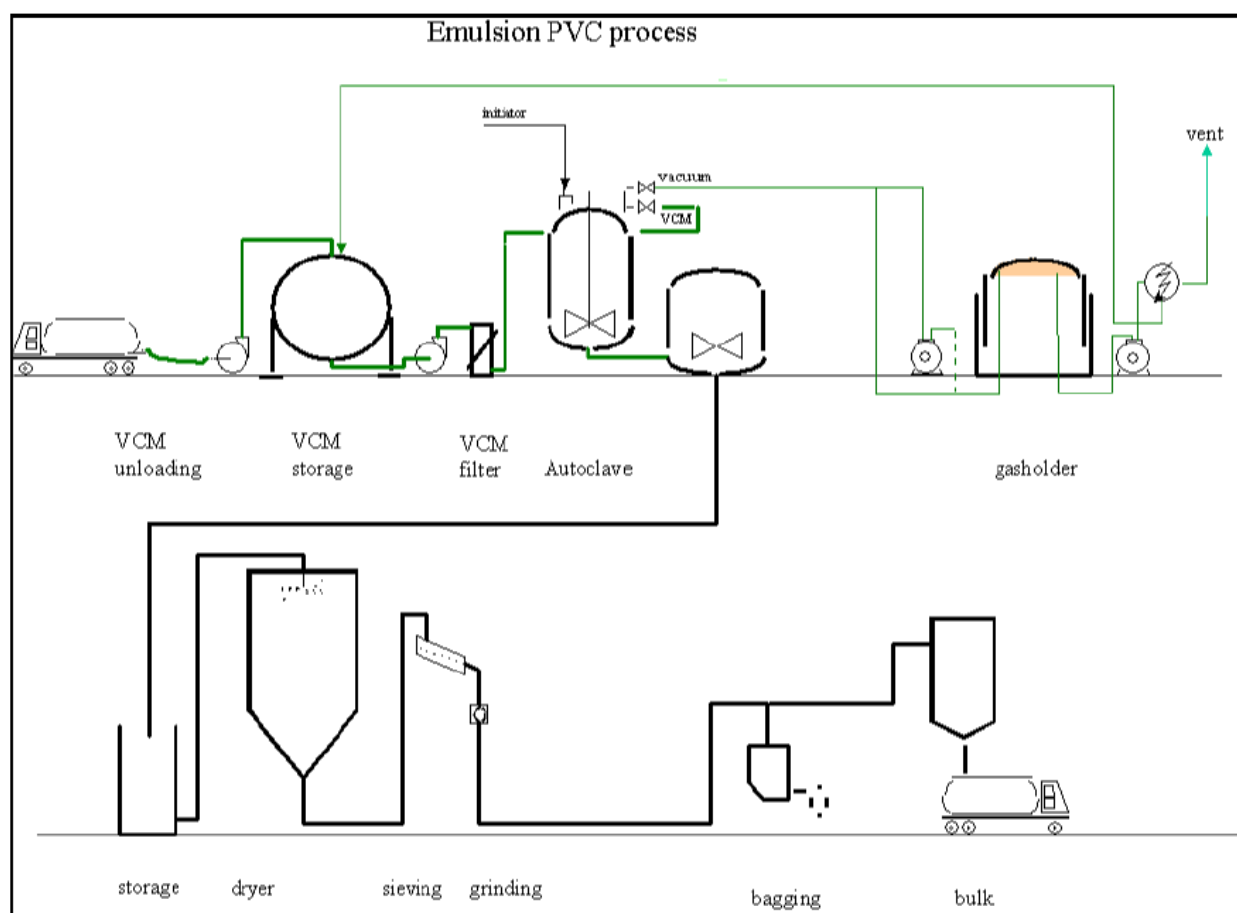


Figure 5.2: Schéma de principe d'un procédé E-PVC

Le Tableau 5.3 décrit les caractéristiques typiques des différents procédés de PVC en émulsion.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Emulsion par lots	Capacité de produire des polymères caractérisés par une pseudoplasticité élevée. Capacité de fournir une gamme d'autres rhéologies. Simplicité et flexibilité.	Les niveaux d'émulsifiant résiduels sont trop élevés pour fournir des revêtements caractérisés par une absorption d'eau et une transparence très faibles.
Emulsion continue	Capacité de produire des polymères caractérisés par des viscosités du plastisol faibles. Stabilité du produit. Rendement élevé.	Revêtements avec une faible absorption d'eau et transparence (émulsifiant résiduel élevé). Ce type d'émulsion ne peut pas produire des polymères pseudoplastiques. Aucune flexibilité. Coûts des émulsifiants.
Microsuspension	Capacité de produire des polymères caractérisés par des viscosités du plastisol très faibles. Les polymères peuvent fournir des revêtements avec une absorption d'eau et une transparence très faibles et avec des propriétés organoleptiques excellentes (niveaux d'émulsifiant faible). Stabilité du produit. Une consommation d'émulsifiant inférieure peut aussi être un avantage en matière d'impact environnemental du procédé.	Incapacité de produire des polymères pseudoplastiques. Complexité supérieure.

Tableau 5.3 : Caractéristiques typiques des procédés E-PVC

5.2.4 Stripage

Le CVM résiduel est éliminé par stripage de la suspension de polymère ou du latex. Cette section inclut le(s) réservoir(s) de stockage du latex / suspension non épurée. En général, il s'agit d'un stripage – vapeur utilisant les effets de l'azote, du vide (seul ou en combinaison) et de la température. Le procédé peut être exploité selon différentes façons :

- par lots, soit directement dans le réacteur soit dans une cuve séparée.
- en continu, à l'extérieur du réacteur.

Le stripage du latex doit être réalisé de façon à ce que le latex reste stable et ni ne coagule ni ne flocule. Le latex est sensible à la température, à l'agitation et à la durée.

Le contenu en CVM du PVC en suspension est, après le stripage, normalement très bas. Dans le cas des latex, l'opération de stripage est plus difficile et le contenu résiduel en CVM dépend d'un ensemble de paramètres, notamment : le contenu en émulsifiant et le type, la distribution particulière du latex, la stabilité du latex, la formulation et les exigences des propriétés finales de la résine. Lorsqu'on réalise un stripage-vapeur, la vapeur de haut de colonne contenant le CVM récupéré est condensée. Le condensat peut être recyclé dans l'unité de stripage ou transféré vers l'unité de stripage d'eau du traitement de l'effluent ou vers d'autres sections du procédé ; ce qui permettra de récupérer le CVM contenu et ainsi de prévenir les émissions de CVM à partir de cet effluent. Dans tous les cas, le gaz de haut de colonne non condensé et contenant du CVM épuré est récupéré dans une unité de récupération.

La suspension épurée ou le latex est généralement stocké dans des cuves tampon, qui alimentent en continu la section de séchage. A ce stade, il est possible de réaliser des opérations de gestion du latex, telles que le tamisage du latex et le stockage des billes. Cette section inclut les tamis utilisés pour éliminer les particules grossières, les pompes à filtres, etc. De nombreux latex se déposeront si les cuves ne sont pas agitées de façon continue ou si on ne fait pas circuler le contenu à travers une pompe. Bien que les PVC latex, une fois épurés, sont beaucoup plus stables qu'avant le stripage, il faut faire attention pour éviter tout phénomène de floculation.

Avant la phase de séchage, il est possible de concentrer la suspension ou les latex. Dans le cas de suspension, cela est réalisé en général par égouttage mécanique dans un séparateur centrifuge. Dans le cas du latex, cela dépendra de sa stabilité et de son degré de concentration à la sortie des réacteurs. La concentration peut être obtenue en utilisant une membrane ou un évaporateur. Lorsqu'on utilise des membranes, il peut s'avérer nécessaire d'ajouter un émulsifiant supplémentaire pour préserver à la fois la stabilité du latex et les propriétés de la résine ; cela permettra aussi d'accroître la DCO potentielle de l'effluent de l'usine. Si la concentration en CVM de l'effluent à partir du séparateur centrifuge ou de la membrane est inférieure à 1 mg/l, il ne sera pas utile de l'amener dans l'unité CVM d'épuration et de séparation des eaux usées.

5.2.5 Séchage

Le séchage est obtenu par une combinaison de la température et du débit d'air dans des unités de séchage de différentes conceptions. La première étape de séchage pour le PVC en suspension consiste souvent en l'égouttage mécanique par essorage en formant une masse humide. La dernière phase de séchage du PVC en suspension est obtenue par différentes méthodes telles que le séchage sur lit fluidisé, le séchage par cyclone ou encore le séchage par dégazage [27, TWGComments, 2004]. En ce qui concerne le PVC en émulsion, les petites distributions particulières du latex, d'une part, et l'impossibilité pour la plupart des particules d'être séparées de la phase aqueuse, d'autre part, rend nécessaire l'évaporation de l'eau, à l'exception de quelques procédés spéciaux, dans lesquels les latex sont coagulés et essorés. Ainsi, le latex est généralement séché par projection. Durant la phase de séchage par projection, l'eau s'évapore et est éliminée.

Le séchage par projection provoque l'agglomération des particules de latex en particules secondaires avec une distribution particulière moyenne d'environ 30 micromètres. Ces particules peuvent être successivement cassées par l'utilisation d'un procédé de broyage mécanique, qui permet de récupérer certaines ou toutes les distributions granulométriques du latex original.

Les conditions de séchage ont un impact important sur la morphologie des particules et elles peuvent être utilisées pour produire soit des polymères pâteux soit des polymères en émulsion à partir du même réacteur. Durant la phase de séchage par projection, les particules de latex d'une dimension d'environ 0,5 μm se collent les unes aux autres pour former des particules secondaires d'un diamètre moyen d'environ 30 μm .

5.2.6 Tamisage et broyage

Après le séchage, le PVC en suspension est généralement tamisé pour éliminer les particules grossières, qui pourraient causer des problèmes durant la transformation. Le PVC en émulsion est classifié et broyé, si cela est requis par l'application finale. Les polymères pour les « applications pâteuses » sont normalement broyés ; les polymères pour les applications « en émulsion générale » ne le sont pas. La fracturation des particules secondaires formées dans le sécheur permet à ces dernières d'être cassées plus facilement dans le plastisol et de retrouver leur distribution granulométrique du latex original.

Les installations de broyage peuvent être équipées d'un certain type de marteau ou d'un classificateur et d'un rotor rotatif avec des barres d'induit et une cheville. Le classificateur peut être séparé ou être intégré directement à l'installation de broyage.

Le produit final généré à partir du PVC en émulsion ou en suspension est ensaché ou transféré dans des silos de stockage pour être emballé ou transporté en vrac.

5.2.7 Récupération du CVM

Les flux contenant du CVM, déchargés des autoclaves après la réaction, rejetés pendant le stripage du latex ou de la suspension, déchargés des réservoirs de stock de latex ou de suspension non épurée et ceux rejetés par l'unité d'épuration des eaux usées, sont transférés vers la section de condensation du système de récupération du CVM. L'eau déversée dans l'usine de récupération doit d'abord être séparée. Il est aussi important que les flux ne contiennent pas d'oxygène et que le pH ainsi que la température du CVM récupéré soient contrôlés afin de limiter la formation de polypéroxydes. Les condenseurs du système de récupération peuvent être refroidis par une combinaison à plusieurs étapes du processus traditionnel industriel de réfrigération et de refroidissement par eau. L'efficacité de la récupération du CVM est déterminée par la combinaison adéquate d'une basse température et d'une pression augmentée. Dans les procédés de polymérisation par lots, le débit gazeux vers l'usine de récupération du CVM variera et il est souvent nécessaire de faire appel à un réservoir à gaz pour tamponner ces débits.

Afin de limiter les émissions, les événements rejetés par l'usine de récupération traversent une unité d'absorption ou d'adsorption chimique CVM, un tamis moléculaire, un incinérateur ou une unité de traitement catalytique. Au cas où il soit utilisé un incinérateur, ce dernier doit être conçu et fonctionné de façon à ce que toute substance de dioxine générée pendant le processus d'incinération soit détruite et ne puisse pas se reformer.

Après la récupération, le CVM est conservé dans un réservoir de retenue sous pression ou sous réfrigération. Un inhibiteur chimique, tel que le phénol bloqué, est parfois ajouté pour prévenir la

formation de polypéroxydes. Normalement, chaque polypéroxyde formé est dissous dans le CVM, où il réagira lentement et sûrement pour donner naissance au PVC. Toutefois, si le liquide CVM contenant des polypéroxydes est évaporé, ces derniers peuvent précipiter. De tels polypéroxydes précipités peuvent se décomposer par réaction exothermique en entraînant un risque d'explosion.

Le CVM récupéré est soit recyclé au sein de la même usine ou dans une usine de proximité pour être utilisé dans le procédé de polymérisation avec un CVM vierge. Lorsque les installations de traitement des procédés de polymérisation pour l'E-PVC et le S-PVC sont implantées côte à côte, il est courant que le monomère récupéré soit utilisé exclusivement dans l'usine S-PVC, étant donné que ce procédé est moins sensible à la qualité du CVM.

5.2.8 Traitement de l'eau

Lorsque les usines de transformation pour la polymérisation du E-PVC et du S-PVC sont implantées côte à côte, elles utilisent souvent les mêmes stations d'épuration.

Tout écoulement d'eau, qui peut être contaminé par le CVM, comme par exemple les eaux utilisées pour le nettoyage des réacteurs contenant du CVM, les eaux circulant à l'intérieur des canalisations de transfert et des réservoirs de latex ou de suspension, doivent être traitées dans une unité d'épuration spécifique pour les eaux usées afin d'éliminer toute trace de CVM. Ce traitement peut être effectué soit par procédé continu, s'appuyant sur une colonne garnie ou sur une colonne équipée de plateaux, soit par procédé discontinu. L'élimination du CVM est optimisée par une combinaison adéquate du temps de résidence et de la température. Le CVM éliminé est envoyé vers une usine de récupération et l'effluent aqueux vers une station d'épuration.

L'effluent contenant du PVC à l'état solide est envoyé vers une station d'épuration afin d'éliminer les solides présents en quantité excessive. De telles usines exploitent souvent des procédés à deux étapes. Dans la première étape, le PVC présent dans l'eau est floculé par l'utilisation d'agents de coagulation brevetés. L'eau purifiée est soit utilisée comme eau de drainage soit recyclée dans l'usine ; les solides coagulés sont éliminés soit par gélification et sédimentation dans une deuxième chambre soit par procédé de flottation par air dissous. L'eau purifiée, s'écoulant de la deuxième chambre, est souvent réacheminée vers la première chambre pour subir un traitement additionnel. De tels procédés réduisent aussi le contenu organique total (DCO) de l'effluent. La sédimentation des fines particules peut être plus difficile.

Quelques sites utilisent aussi un système de filtration avec filtre moléculaire pour récupérer le produit et pour recycler l'eau. Le PVC séparé des eaux usées est principalement vendu, peut-être comme un produit de qualité inférieure [27, TWGComments, 2004].

5.3 Niveaux d'émission et de consommation actuels

[11, EVCM, 2002]

Les émissions fugitives, qui sont incluses dans les émissions totales de CVM dans l'air, sont calculées dans cette section conformément aux méthodes de référence de l'ECVM :

- identification, mesure et contrôle des émissions fugitives issues des fuites d'équipements du procédé [9, EVCM, 2004]
- évaluation des émissions atmosphériques issues des réservoirs à gaz (révision 2) [10, EVCM, 2001]

5.3.1 Critères industriels

[9, EVCM, 2002, 10, ECVM, 2001]

Le Conseil européen des producteurs de vinyle (ECVM) ont émis deux chartres industrielles :

- La chartre industrielle pour la production de CVM et de PVC (procédé en suspension) élaborée en 1994
- La chartre industrielle pour la production de PVC en émulsion élaborée en 1998.

La Convention OSPAR (Oslo/Paris) a émis une « recommandation sur les valeurs limites d'émission et de rejet applicables à la fabrication du E-PVC (2000/3) » et une « décision sur les plafonds d'émission et

de rejets applicables à la fabrication du S-PVC (98/5) ». Cette Commission a aussi émis une « recommandation sur les MTD pour la fabrication du E-PVC (99/1) ».

Conformément aux chartres mentionnées, les critères suivants furent publiés :

Critère (valeur maximale)	PVC en suspension	PVC en émulsion	Emulsion PVC avec installation de traitement en commun avec le S-PVC
Emission totale de CVM dans l'air	80 g/tonne de PVC (OSPAR) 100 g/tonne de PVC y compris les émissions fugitives (ECVM)	1000 g/tonne de PVC y compris les émissions fugitives (ECVM) 900 g/tonne PVC pour les installations existantes (OSPAR) 500 g/tonne PVC pour les installations nouvelles (OSPAR)	
Emission de CVM dans les effluents aqueux	1 g/m ³ et 5 g/tonne de PVC (OSPAR) 1 g/m ³ (ECVM)	1 g/m ³ et 10 g/tonne de PVC (OSPAR)	1 g/m ³ ou 5 g/tonne e+S-PVC (OSPAR)
Concentration de CVM dans le produit fini	5 g/tonne de PVC à usage général et 1 g/tonne de PVC pour les domaines alimentaire et médical (ECVM)	1 g/tonne de PVC (ECVM)	
Demande chimique en oxygène	Pour les usines seules: 125 mg DCO par litre Pour les usines intégrées: 250 mg DCO par litre (OSPAR)	250 mg DCO par litre d'eau (OSPAR)	
Solides suspendus	30 mg solides suspendus par litre (OSPAR)	30 mg solides suspendus par litre d'eau (OSPAR)	
Remarque : les émissions de CVM dans l'eau (OSPAR) réfèrent à l'évacuation de l'unité de stripage avant le deuxième traitement.			

Tableau 5.4 : Emissions CVM selon OSPAR et ECVM

5.3.2 Emissions

5.3.2.1 Le procédé en suspension PVC

Emissions en g/tonne	Top 25 % usines	Valeur moyenne	Moyenne pondérée de la production
Total émissions CVM y compris les émissions diffuses	18	43	45
Poussière PVC		40	82
CVM dans l'eau**		3,5	2,3
DCO***		480	770
Déchets dangereux*		55	120
*Il s'agit des déchets solides contenant plus de 0,1% de CVM. Les données concernent les déchets dangereux sortant de l'usine. ** Après le stripage, avant le traitement dans la station d'épuration *** Après le traitement final dans la station d'épuration			

Tableau 5.5 : Données concernant les émissions du S-PVC en g/tonne comme indiqué par l'ECVM

L'Allemagne a communiqué, que pour les usines allemandes les eaux usées issues du procédé S-PVC ont une teneur en PVC de 1 à 4 m³/t, l'eau réfrigérante de 100 à 200 m³/t et le DCO après le prétraitement de 150 –à 750 g/t. Toutefois, ces valeurs peuvent être supérieures au cas où le prétraitement s'avèrerait moins efficace.

L'Allemagne a aussi rendu compte des données d'émission dans l'air suivantes (voir Tableau 5.6) :

	Total CVM (g/t)	Poussière (g/t)
Usine de référence 1	6	0,01
Usine de référence 2	4	15

Tableau 5.6 : Emissions de poussière et de CVM issues des usines de référence allemandes S-PVC

5.3.2.2 PVC en émulsion

Emissions en g/tonne	Top 25% usines	Valeur moyenne	Moyenne pondérée de la production
Total émissions CVM y compris les émissions diffuses	245	813	1178
Poussière PVC		200	250
CVM dans l'eau**		10	80
DCO***		340	1000
Déchets dangereux*		74	1200
*Il s'agit des déchets solides contenant plus de 0,1% de CVM. Les données concernent les déchets dangereux sortant de l'usine. ** Après le stripage, avant le traitement dans la station d'épuration *** Après le traitement final dans la station d'épuration			

Tableau 5.7 : Données concernant les émissions du E-PVC en g/tonne comme indiqué par l'ECVM

La différence des émissions de CVM dans l'air, qui caractérisent les usines de PVC en émulsion et de PVC en suspension, proviennent du stripage de la suspension par opposition au procédé par émulsion et cela en raison des différentes propriétés physiques du mélange, qui doit être épuré.

L'Allemagne a aussi rendu compte des données d'émission dans l'air suivantes (voir Tableau 5.8) :

	Total CVM (g/t)	Poussière (g/t)
Usine de référence 3	300	11
Usine de référence 4 (PVC microsuspension)	170	2

Tableau 5.8 : Emissions de poussière et de CVM issues des usines de référence allemandes E-PVC

5.3.3 Consommation d'énergie

L'énergie est principalement utilisée sous forme de vapeur (pour les sécheurs et les réacteurs, pour le stripage, etc.) et sous forme d'électricité (pour activer les unités de réfrigération, les pompes, les mélangeurs-agitateurs, les compresseurs). Dans certains procédés, le gaz naturel est utilisé pour chauffer les sécheurs mais les données de consommation typiques, indiquées ci dessous (données 1999), supposent que le gaz naturel n'est pas utilisé. La consommation d'énergie typique des deux procédés S-PVC et E-PVC est indiquée au Tableau 5.9.

	S-PVC	E-PVC
Energie thermique (GJ/t de PVC)	2 – 3	6 – 9
Energie électrique (GJ/t de PVC)	0,7 – 1,1	1,4 – 2,2

Tableau 5.9 : Consommation d'énergie typique des procédés PVC

5.3.4 Données d'émission d'une installation de référence de fabrication du S-PVC

L'installation de référence a communiqué, en 2003, les chiffres de consommation suivants (voir Tableau 5.10).

Eau (m ³ /t de PVC)	Vapeur (t/t de PVC)	Electricité (kWh/t de PVC)
3,1	0,879	139
Remarque : l'électricité n'inclut pas les installations extérieures et les utilités		

Tableau 5.10 : Données de consommation d'une usine S-PVC

Les émissions COV furent fortement réduites en optimisant le système de stripage et en utilisant une couche d'huile sur le réservoir à gaz (réservoir CVM). Les émissions totales de COV par tonne de PVC s'élevaient en 2003 à 51 grammes, dont 37 g/t provenaient du procédé de stripage, 8 g/t du réservoir à gaz et 6 g/t étaient des émissions fugitives, comme indiqué au Tableau 5.11.

Total (g/t)	Stripage (g/t de PVC)	Réservoir à gaz (g/t de PVC)	Fugitives (g/t de PVC)
51	37	8	6

Tableau 5.11 : Emissions CVM des différents points sources

En raison du remplacement des filtres usés par des nouveaux filtres dans les silos de stockage et dans les sècheurs, la moyenne des émissions poussiéreuses a été réduite à :

$$\text{poussière} < 1 \text{ mg/Nm}^3.$$

L'usine ne possède pas de station d'épuration biologique mais elle utilise un bassin de décantation. Les émissions suivantes ont été indiquées pour 2003 (voir Tableau 5.12). Les niveaux d'émission respectent les critères (OSPAR) concernant la production de S-PVC.

DCO (mg/l)	Solides suspendus (mg/l)	CVM (mg/l)	CVM (g/t de PVC)
222	23	0,66	0,15

Tableau 5.12 : Emissions dans l'eau de l'usine S-PVC

6 POLYESTER INSATURE

[5, CEFIC, 2003]

6.1 Généralités

Les résines de polyester insaturé sont répertoriées comme thermodurcissables. Le producteur livre au client un produit intermédiaire liquide et réactif. Cela diffère du marché des thermoplastiques, qui fournit un polymère prêt à l'emploi. L'intermédiaire liquide est transféré dans le produit final dans l'usine du client en le durcissant avec des renforts et des catalyseurs.

Le polyester insaturé (UP) est la dénomination générique pour une variété de produits thermodurcissables principalement issus de la polycondensation d'un anhydride ou un diacide (le monomère) avec un diol (le réactant). La Figure 6.1 décrit le principe de la réaction d'un glycol avec un acide dicarboxylique. Ces produits de condensation sont dissous dans le monomère réactif, qui est en général le styrène. Lorsque ce mélange est durci par le client, il se forme une polymérisation tridimensionnelle. Le procédé de durcissement de la résine rentre dans l'objectif de la Directive IPPC, quand il répond aux critères d'inclusion en tant qu'une activité associée.

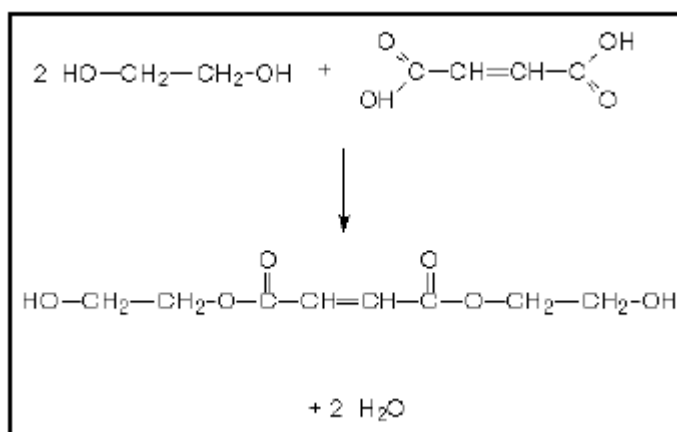


Figure 6.1: Schéma d'une réaction de condensation de base pour la production de résines de polyester insaturé

Les propriétés des résines insaturées durcies peuvent être très différentes pour répondre à des besoins spécifiques en fonction du choix des acides dicarboxyliques spécifiques (à la fois insaturés et saturés) et des diols et aussi en fonction de leur mode de dissolution dans des monomères réactifs différents. En utilisant une combinaison appropriée des matériaux de démarrage, il est possible d'influer sur de nombreuses propriétés de la résine, telles que :

- la résistance thermique
- la résistance hydrolyse
- la résistance à la flexion par choc
- la flexibilité
- les propriétés électriques.
- les propriétés d'auto-extinction

Le marché de consommation des polyesters insaturés regroupe une vaste gamme de formulations. La raison pour cela est l'importante variété des marchés de l'utilisation finale ainsi que l'emploi de nombreuses et différentes technologies de conversion par l'entreprise de transformation. Dans l'ensemble, des centaines de formulations différentes sont mises sur le marché. Les différences de formulation mises à part (composition des matières premières), les procédés peuvent se différencier en fonction des spécifications désirées et ciblées et du rendement du produit.

La production de l'Europe occidentale des résines de polyester insaturé s'élevait en 2002 à 471 kilotonnes. Le Tableau 6.1 fournit un résumé des données de production pour les années 2000-2002.

2000	2001	2002
484 kilotonnes	484 kilotonnes	471 kilotonnes

Tableau 6.1 : Production de UP en Europe occidentale en 2000 - 2002

En tout, on peut recenser 43 usines de production de UP en Europe. Les pays possédant le plus d'usine de production de polyester insaturé sont le Royaume-Uni (8), l'Espagne (6), l'Italie (5) et la France (5). Un résumé de ces usines est fourni au Tableau 6.2.

Producteur	Nombre de sites de production en Europe	Pays & ville
Société A	1	Valdarno, Italie
Société B	3	Benicarlo, Espagne Porvoo, Finlande Sauveterre, France
Société C	1	Tarragona, Espagne
Société D	1	Barcelone, Espagne
Société E	1	Vathi, Grèce
Société F	4	Drocourt, France Stallingborough, Royaume-Uni Sant Celoni, Espagne Miranda de Ebro, Espagne
Société G	1	Belvedere, Royaume-Uni
Société H	4	Schönebeck, Pays-Bas Ellesmere Port, Royaume-Uni Compiègne, France Filago, Italie
Société I	1	Harlow, Royaume-Uni
Société J	1	Zagreb, Croatie
Société K	1	Attikis, Grèce
Société L	1	Rubezhnoye, Ukraine
Société M	1	Grodno, Belarus
Société N	1	Arezzo, Italie
Société O	1	Copenhague, Danemark
Société P	1	Barreiro, Portugal
Société Q	6	Fredrikstad, Norvège Micham, Royaume-Uni Etain, France Parme, Italie Vienne, Autriche
Société R	1	Burgos, Espagne
Société S	1	Lisbonne, Portugal
Société T	1	Dunstan, Royaume-Uni
Société U	1	Come, Italie
Société V	1	Wellingborough, Royaume-Uni
Société W	1	Macherio, Italie
Société X	1	Neratovice, République Tchèque
Société Y	1	Brabant, Pays-Bas
Société Z	1	Drogenbos, Belgique

Tableau 6.2 : Sites de production de UP en Europe

6.2 Procédés et techniques utilisés dans la production de polyesters insaturés

6.2.1 Matières premières

Comme il existe un très grand nombre de différents produits répertoriés sous la dénomination de polyesters insaturés fabriqués eux-mêmes avec une vaste gamme de matières premières, le Tableau 6.3 fournit une vue d'ensemble des principales matières premières utilisées dans la fabrication de l'UP.

Dénomination	Fonctionnalité	CAS
1, 1, 1 -triméthylolpropane	glycol/alcool	77-99-6
2-éthylhexanol	glycol/alcool	104-76-7
Diéthylèneglycol	glycol/alcool	111-46-6
Dipropylène glycol	glycol/alcool	110-98-5
Monoéthylène	glycol/alcool	107-21-1
Alcool isobutylique	glycol/alcool	78-83-1
Propylène glycol	glycol/alcool	57-55-6
Néopentyl glycol	glycol/alcool	126-30-7
Acide adipique	anhydride/alcool	124-01-9
Acide fumarique	anhydride/alcool	110-17-8
Acide chlorendique	anhydride/alcool	115-28-6
Acide isophthalique	anhydride/alcool	121-91-5
Anhydride maléique fondu/solide	anhydride/alcool	108-31-6
Anhydride phthalique	anhydride/alcool	85-44-9
Anhydride tétrahydrophthalique	anhydride/alcool	85-43-8
Anhydride tétrabromophthalique	anhydride/alcool	632-79-1
2,4'/4,4' MDI	réactant	26447-40-5
Toluène diisocyanate	réactant	26471-62-5
époxy-novolac de type bisphénol	réactant	1321-74-0/7525-62-4
Acide méthacrylique	réactant	97-41-4
dicyclopentadiène	réactant	77-73-6
Divinylbenzène	monomère réactif	1321-74-0
α -méthyl styrène	monomère réactif	98-83-9
Styrène	monomère réactif	100-42-05
Phthalate de diallyle	monomère réactif	131-17-9
Méthacrylate de méthyle	monomère réactif	80-62-6
Oxyde d'étain dibutyle	catalyseur	818-08-6
N,N diméthyle p-toluidine	additif/promoteur	99-97-8
N,N-diéthylaniline	additif/promoteur	91-66-7
N,N-Bis-(2 hydroxypropyl)-p-toluidine	additif/promoteur	38668-48-3
N,N-diméthylaniline	additif/promoteur	121-69-70
Polyester insaturé	matière première/intermédiaire	100-42-5
Résine époxyde	matière première/intermédiaire	25068-38-6
Orthoxylène	solvant	95-47-6
Acétone	solvant	67-64-1
Isododécane (2,2,4,6,6-pentaméthylheptane)	solvant	13475-82-6
Méthanol	solvant	67-56-1
p-Benzoquinone	inhibiteur	106-51-4
Paracrésol de 2,6-di-tributyle	inhibiteur	128-37-0
Hydroquinone	inhibiteur	123-31-9
Mono-tributyle hydroquinone	inhibiteur	1948-33-0/88-58-4
4-tributyle pyrocatechol	inhibiteur	98-29-3
Tri-méthyle hydroquinone	inhibiteur	700-13-00
Nitrate de potassium	additif	7757-79-1
Aérosil/silice fumée	additif	7631-86-9

Tableau 6.3 : Résumé des matières premières utilisées dans les procédés de production UP

6.2.1.1 Monomères

Les acides dicarboxyliques insaturés les plus couramment utilisés sont l'anhydride de l'acide maléique et l'acide fumarique. Les acides carboxyliques saturés les plus couramment utilisés sont l'anhydride phtalique, l'acide orthophtalique, l'acide isophthalique et l'acide téréphtalique. Les types de diols habituellement utilisés sont l'éthylène-glycol, le diéthylène glycol, le propylène glycol, le butanédiol, l'hexanédiol, le dipropylène glycol et le néopentylglycol.

Le dicyclopentadiène est un autre monomère important utilisé pour les polyesters insaturés.

Les esters vinyliques représentent une famille spéciale de résines insaturées, qui sont basées sur le bisphénol A et l'acide méthacrylique.

6.2.1.2 Monomères réactifs

La plupart des polyesters insaturés sont dissous dans un monomère réactif. Le monomère le plus souvent utilisé est le styrène mais, pour des applications spécifiques, il est possible d'utiliser aussi d'autres monomères, tels que le méthacrylate de méthyle, l'acétate de butyle tertiaire ou encore le phtalate de diallyle.

6.2.1.3 Les renforts et les accélérateurs

Les résines ont besoin de renforts pour durcir. Ces renforts (peroxydes) amorcent la copolymérisation du monomère et du polyester ou de l'ester de vinyle. Ce durcissement peut se produire à température ambiante (durcissement à froid), à des températures élevées (durcissement à chaud) ou à la lumière. En fonction du mécanisme de durcissement, la formulation de la résine sera intensifiée par des accélérateurs, tels que les sels de cobalt, les amines pour la décomposition du peroxyde à température ambiante ou, elle pourra contenir un initiateur léger.

6.2.1.4 Inhibiteurs

Les polyesters dissous dans les monomères doivent être protégés contre le risque de polymérisation prématurée. A cet effet, les inhibiteurs tels que les hydroquinones ou les benzoquinones sont contenus dans les résines.

6.2.1.5 Additifs et matières de remplissage

Les additifs et les matières de remplissage peuvent être incorporés dans les résines avant le durcissement afin, d'une part, de faciliter la transformation et, d'autre part, d'obtenir des propriétés du produit final spécifiques. En combinant avec synergie les résines, les fibres de renfort, les matières de remplissage et des additifs, il sera possible de formuler un composite, qui convienne d'un point de vue pratique à tous les types d'application.

Les matières de remplissage et les additifs les plus importants sont :

- les stabilisateurs UV pour retarder le jaunissement
- les agents de laminage, c'est-à-dire pour réduire l'émission de monomère non durci au cours de la phase de durcissement
- le dioxyde de silicium pour influencer sur le comportement de la transformation (thixotropie)
- les agents de gélification (tel que l'oxyde de magnésium) procurant à la résine la même consistance que le cuir
- colorants ou pigments
- les propriétés d'auto-extinction
- d'autres matières de remplissage, telles que la craie et les silicates pour prévenir le rétrécissement au cours de la phase de durcissement

6.2.2 Problèmes de sécurité du procédé

Dans l'industrie de fabrication des résines, il faut faire attention aux problèmes de sécurité inhérents au procédé en raison des risques engendrés par l'utilisation des matières premières. Les scénarios de danger potentiels les plus importants concernent :

- les mélanges inflammables dans les cuves de stockage (le styrène et le DCPD, notamment)

- les explosions des poussières des matières premières (les anhydrides solides, les acides, le bisphénol A et certains inhibiteurs)
- les réactions de décomposition et réactions chimiques non contrôlées des matières premières pures (DCPD) et des mélanges de réactifs
- les dangers en cas de contact avec les yeux, de contact avec la peau ou les dangers d'inhalation des matières premières (comme les acides), des intermédiaires ou des produits finis
- la pression, bien que les niveaux de pression utilisés varient de faible (niveau de procédé) à modéré (vapeur).

6.2.3 Disposition de l'usine et exploitation

La production de résine est réalisée dans les usines de fabrication, qui peuvent soit être intégrées dans des installations à grande échelle soit fonctionner en totale autonomie. Dans certains cas, les résines UPES sont produites dans des usines polyvalentes aménagées, qui fabriquent aussi d'autres résines, telles que les alkydes et les polyesters saturés. Les demandes du marché dans le domaine des résines sont très vastes afin de pouvoir satisfaire la vaste gamme d'applications destinées au marché final ainsi que les technologies de conversion utilisées. Cette situation se reflète dans la capacité des installations de production des résines à fabriquer une variété de produits en fonction des différentes matières premières (formulations) et des différentes conditions de procédés ; ces produits sauront cibler des spécifications finales. Le volume des commandes et les conditions d'emballage (vrac, conteneur et tonneau) sont des paramètres qui rendent encore plus complexe les installations de fabrication.

En général, l'unité centrale d'une usine de fabrication de résine consistera en un nombre de réacteurs discontinus d'une dimension de 10 à 40 m³. En fonction du degré de spécialisation d'une telle installation, il sera possible de fabriquer environ 100 à 200 produits différents basés sur 100 à 150 matières premières différentes. Le rapport livraison vrac / livraison conteneur – fût de stockage peut varier de 40 : 60 à 60 : 40 avec des volumes de commande pouvant aller d'une quantité inférieure à 1 tonne à des chargements complets de citernes routières.

La production de la résine affiche une tendance vers un niveau d'automation supérieur, mais elle exige encore de nombreuses interventions de l'exploitant. En dehors du contrôle du procédé, cette automation concerne le pesage et la préparation des matières premières, le métrage matières premières en petites quantités, l'échantillonnage et les analyses des échantillons, le filtrage du produit et ensuite le remplissage des fûts de stockage, des conteneurs et des camions-citernes.

La Figure 6.2 décrit un schéma fonctionnel du procédé de production UP

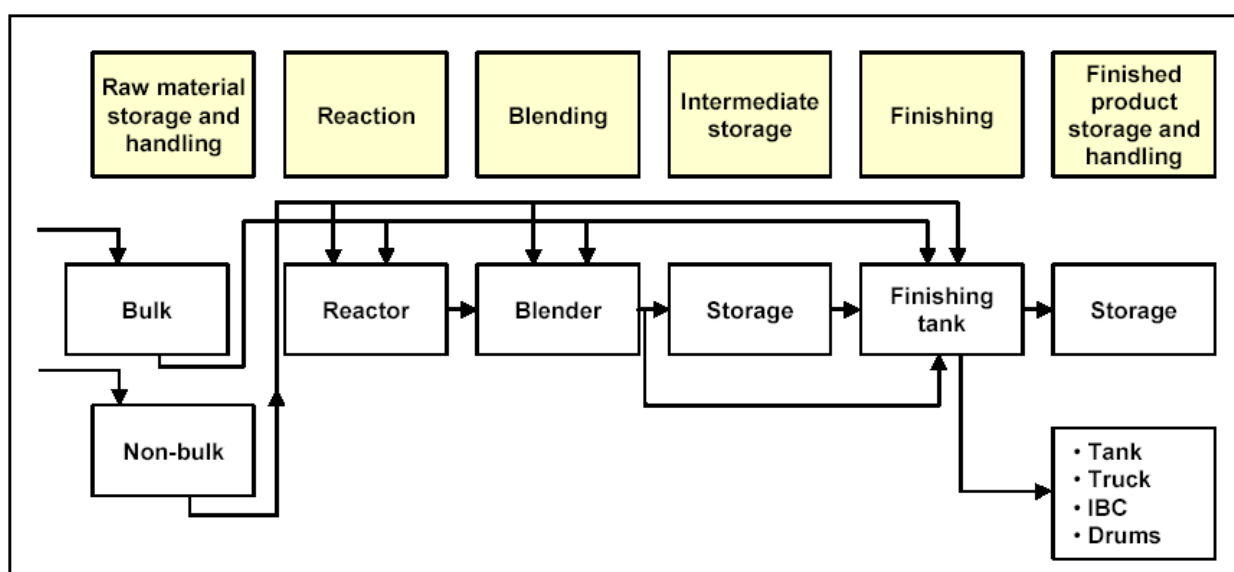


Figure 6.2 : Schéma de principe d'un procédé de production UP

6.2.4 Stockage

Les matières premières principales sont en général stockées dans des réservoirs de stockage en vrac ou dans des silos puis, transférées automatiquement et métrées pour les cuves de procédé. D'autres matières premières, emballées dans des sacs, de grands sacs (conteneurs souples), des fûts de stockage et dans des grands récipients pour vrac (GRV), sont stockées sur le site dans des zones de stockages ou entrepôts conçus à cet effet. Si nécessaire, les usines sont équipées d'installations de stockage conditionné ou d'équipements conçus spécifiquement à cet effet (stockage du peroxyde).

Avant d'être utilisées dans le procédé, certaines matières premières doivent être fondues et préchauffées dans des fours. Certaines installations sont équipées de silos chauffés pour maintenir les matières premières en l'état liquide et prêtes à l'emploi et aussi pour éviter les émissions de poussières issues de la zone de stockage.

6.2.5 Polycondensation

Le procédé de polycondensation est réalisé dans un réacteur discontinu, généralement d'un volume compris entre 15 et 50 m³ et qui utilise des profils (sous vide) prédéterminés de chauffage, de refroidissement et de pression ; l'eau est éliminée durant cette réaction. L'eau de condensation est séparée du mélange réactif par distillation et est ensuite récupérée en tant qu'eau de réaction. Ce flux aqueux et riche est traité avant d'être évacué dans l'environnement, avec une récupération possible de l'énergie ou de matériel. Bien que la production d'eau de réaction soit propre au procédé, la technologie peut influencer sur la composition (concentration de matériel organique).

Après la réaction, le produit satisfait aux spécifications requises (en termes de viscosité et de fonctionnalité) ; il est refroidi et mélangé dans un monomère réactif, qui est dans la plupart des cas, le styrène. Cette étape se déroule généralement dans les réservoirs de dilution équipés de système d'agitation. La résine standard est finie, directement ou après le stockage intermédiaire, et respecte la formulation finale et les exigences techniques, dans les réservoirs de finissage.

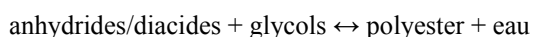
En fonction de la disposition de l'usine, des équipements de stockage sont disponibles pour le stockage intermédiaire et pour le stockage du produit fini. Les produits seront filtrés en utilisant des filtres d'auto-nettoyage et/ou des cartouches et des filtres à manche jetables.

Bien que cette description de procédé générique soit utilisée pour tous les UP, le procédé présentera quelques différences en fonction de la chimie principale utilisée. Cela est illustré dans les brèves descriptions du traitement concernant les groupes de produit principaux, c'est-à-dire le polyester orthophthalique, isophthalique, les polyesters dicyclopentadiènes (DCPD) et les esters vinyliques.

6.2.5.1 Production du polyester orthophthalique et isophthalique

6.2.5.1.1 Réaction

Les glycols et les diacides ou les anhydrides sont dosés dans un réacteur discontinu à une température ambiante et sous une pression atmosphérique inerte. La chaleur générée entraîne une réaction d'estérification.



La réaction exige un léger réchauffement initial. Les vitesses de chauffage sont généralement de 70 à 90°C par heure à l'amorçage de la réaction suivies ensuite d'une phase au cours de laquelle la distillation démarre tout en poursuivant le chauffage à des vitesses d'environ 15 à 25°C par heure. Le chauffage est continu jusqu'à ce qu'une température de lot prédéterminée et supérieure à 200°C soit atteinte. L'équilibre est déplacé vers la droite par un système de retrait de l'eau de réaction. A cet effet, le réacteur est équipé d'une colonne de distillation (pour séparer l'eau de réaction et les glycols), un condenseur et un réservoir en eau pour récupérer l'eau de réaction. Le retrait de l'eau est facilité par l'emploi de l'azote comme gaz inerte ou d'un vide. En alternative à cette méthode, on peut appliquer un procédé de distillation azéotropique. Un solvant est utilisé pour le retrait de l'eau, comme par exemple le xylène. A l'intérieur du séparateur, le mélange eau-xylène est séparé, le xylène est renvoyé dans le réacteur et l'eau de réaction est récupérée dans le réservoir en eau.

Le procédé d'estérification est contrôlé par le monitoring de viscosité et des valeurs acides. En général, ces valeurs sont mesurées en effectuant un échantillonnage et des analyses en laboratoire. Si cela s'avère

nécessaire, les conditions opérationnelles peuvent être modifiées et adaptées pour pouvoir interrompre la réaction aux valeurs ciblées et appropriées de viscosité et aux valeurs de l'acidité. Dès que le produit satisfait les exigences techniques requises, il est refroidi et transféré dans un mélangeur. Les temps habituels de lot varient entre 15 et 25 heures.

Dans le cas de polyesters isophthaliques, le processus d'estérification s'effectue en deux phases. Au cours de la première phase, l'acide isophthalique à réaction lente est chauffé et polycondensé en présence d'une quantité excessive de glycols. Puis, dans une deuxième phase, les autres acides / anhydrides (l'anhydride de l'acide maléique et l'anhydride phthalique) sont métrés dans le réacteur.

6.2.5.1.2 Mélange

Le polyester est refroidi jusqu'à une température inférieure à 200°C et ensuite évacué dans un monomère réactif (en général le styrène). Au cours du processus de mélange, la température doit être contrôlée à $\pm 70^\circ\text{C}$ afin de prévenir une réaction prématurée. Des niveaux adéquats d'inhibiteurs (toujours dans le but de prévenir une polymérisation successive) et d'autres additifs sont dosés au cours de cette phase du procédé. Les niveaux typiques du styrène dans le produit fini se situent aux environs de 30 à 50 %. Après le filtrage, la solution claire, contenant le polyester et le styrène monomère, est prête pour la livraison au client ou elle est utilisée à d'autres fins de finissage.

Le produit peut être stocké dans des équipements de stockage intermédiaires.

6.2.5.1.3 Finissage

Au cours de cette étape du traitement, le polyester est fini pour pouvoir satisfaire aux exigences des utilisations spécifiques. Les étapes de mélange sont réalisées à des températures ambiantes. Les opérations typiques, qui seront effectuées à ce stade sont :

- le mélange de différents polyesters intermédiaires
- l'ajout de dioxyde de silicium pour produire des résines thixotropiques
- l'ajout de dioxyde de titane pour les résines pigmentées.
- l'ajout de matières de remplissage minérales pour les soi-disant résines à remplissage

On peut faire appel à un ensemble de méthodes de test pour procéder à des finitions sur le produit afin de lui conférer les spécifications désirées, notamment le contenu en matières solides, la viscosité, la réactivité, le temps de gélification.

6.2.5.2 Procédé de production du polyester dicyclopentadiène (DCPD)

Le DCPD est utilisé en tant que matière première dans la fabrication des soi-disant résines de polyester insaturé (UP) à base de DCPD, qui nécessitent à la fois des grades de pureté et de résine élevés. Cette classe de produits présente des caractéristiques spéciales comparées aux résines IP standards basées sur l'anhydride orthophthalique, l'acide isophthalique, etc., qui comprennent notamment :

- un poids moléculaire inférieur / une viscosité réduite
- une meilleure réactivité (état de durcissement augmenté après un temps donné)
- des propriétés de mouillage (liquide – solide) améliorées
- une résistance thermique augmentée
- un rétrécissement réduit
- une meilleure résistance au solvant

Le procédé diffère seulement du procédé de traitement du polyester orthophthalique et isophthalique en ce qui concerne la production elle-même ; les opérations de mélange et les travaux de finition sont effectués de la même façon que pour les deux procédés.

6.2.5.2.1 Réaction

La production de résines UP à base de DCPD respecte de nombreuses et différentes méthodes utilisant des formulations et des conditions opérationnelles tout autant différentes. Il existe deux méthodes principales pour la production de résines DCPD. La première méthode, qui est aussi la plus importante, consiste en la fermeture de l'extrémité du squelette du polymère avec du DCPD. Cette chimie est basée sur l'hydrolyse de l'anhydride de l'acide maléique en acide maléique et sur l'ajout du DCPD à l'acide maléique. Cette réaction d'end-capping résulte dans un poids moléculaire inférieur et dans des résines à plus faible viscosité.

La deuxième méthode est basée sur la formation de l'anhydride nadique et sur une extension de chaîne des molécules. Cela réagit par l'intermédiaire de la réaction de Diels-Alder. Le DCPD est fractionné en deux molécules cyclopentadiènes, qui réagissent au contact de l'anhydride de l'acide maléique pour former de l'anhydride nadique. L'anhydride nadique poursuit la réaction chimique dans une réaction de condensation, comme il est décrit pour les polyesters orthophthaliques (voir Section 6.2.5.1).

Etant donné que les acides forts réagissent beaucoup plus vite que les acides faibles en présence de DCPD, les conditions doivent favoriser l'utilisation de l'acide fort de l'anhydride de l'acide maléique ou de l'acide avant la réaction en mode d'estérification. La première étape consiste dans le chargement du réacteur avec de l'anhydride de l'acide maléique et de l'eau dans lequel le DCPD est amené graduellement.

Cette étape de réaction par ajout *in situ* présente un caractère exothermique. Si la température excède 140 à 160°C, la molécule liquide DCPD se décompose en deux molécules gazeuses de cyclopentadiène ; ces molécules provoqueront une augmentation de la pression à l'intérieur de la cuve de réaction et, au cas où l'augmentation n'est pas contrôlée, il y a un risque d'explosion.

Il est donc essentiel de maintenir la température à un niveau bien inférieur à ce maximum durant la production. Par conséquent, tous les paramètres concernés inclus dans la production de résine DCPD (formulation de la résine, traitement de la résine, systèmes de réacteur et de procédé) doivent être conçus, contrôlés et entretenus soigneusement afin de prévenir les risques d'une « réaction chimique non contrôlée » durant le procédé de production. Une conception appropriée des formulations de résine ainsi qu'une définition correcte des paramètres de traitement permettent de contrôler la réaction exothermique.

Il est aussi indispensable de concevoir et d'installer des systèmes de sécurité de qualité caractérisés par :

- des niveaux à haute fiabilité en termes d'alimentation et de métrage de matière première
- des contrôles de température à haut niveau d'intégrité à la fois pour le réacteur de chauffage et de refroidissement.
- une capacité de refroidissement du réacteur développée ainsi qu'une capacité de refroidissement de réserve.

Lorsque cette première étape de la réaction est terminée, le maléate dicyclopentadiène formé est estérifié, mélangé et fini selon la procédure de traitement normal, comme il est décrit pour les polyesters orthophthaliques. La polycondensation générera, comme il est propre à un procédé correctement géré et contrôlé, une eau de réaction contenant des matières premières inaltérées et des impuretés issues de la matière première DCPD utilisée. Il s'agit là de produits dérivés possédant des caractéristiques dangereuses et une très forte odeur. La production des résines DCPD est effectuée, pour cette raison, dans un système fermé et comprend le traitement de tous les gaz et émissions liquides. Pour traiter les effluents gazeux, on fait appel habituellement aux techniques suivantes :

- oxydation thermique régénérative (oxydation thermique avec récupération de l'énergie)
- adsorption de carbone actif, plus particulièrement des les petites usines de production.

En dehors de l'odeur, les principaux problèmes environnementaux concernant la production de résines DCPD sont :

- un stockage ainsi qu'une manipulation corrects et en sécurité des matières premières afin de pouvoir garantir une stabilité chimique (température de stockage < 30°C) et faire en sorte que les acides et les agents d'oxydation ne puissent entrer en contact avec les matières premières.
- la concentration du DCPD est considérée comme ayant une action négative sur le milieu et elle est caractérisée par une faible solubilité dans l'eau. Le stockage doit donc se faire dans un lieu sûr afin de prévenir les émissions dans l'eau, dans l'air et dans les sols.
- tous les produits gazeux et l'eau de réaction provenant des réacteurs doivent être récupérés et traités en toute sécurité, notamment en employant une unité d'oxydation thermique régénérative, principalement en raison de la forte odeur mais aussi en raison de la quantité supérieure de matières organiques contenues dans l'eau de réaction.

Une résine à base de DCPD typique consomme 20 à 35 wt-% de matières premières DCPD (le reste est généralement composé d'acide maléique, de glycols et de styrène), ce qui génère une eau de réaction de 6 à 10 % et d'autres produits dérivés, qui sont récupérés et traités.

6.2.5.3 Procédé de production de la résine vinyle ester

Les résines de vinyle ester sont basées sur la réaction générée entre une résine époxyde et un acide carboxylique à base d'éthylène insaturé, qui résulte en un état insaturé terminal. On peut utiliser différentes résines époxydes, telles que le diglycidyle éther de bisphénol A ou des homologues plus élevés et de la résine phénol-formaldéhyde époxy-novolaque. Les acides les plus couramment utilisés sont les acides méthacryliques ou les acides acryliques.

La réaction acide-époxyde est directe et elle est catalysée par des amines tertiaires, des phosphines ou des sels d'ammonium. Les résines de vinyle ester sont diluées avec un monomère réactif tel que le styrène, le vinyltoluène ou le dicyclopentadiène acrylate. La production des esters vinyliques est, comme pour les autres polyesters insaturés, réalisée dans des réacteurs discontinus. Les étapes de base du procédé sont :

- réaction, saturation des groupes époxy
- mélange, dissolution dans le monomère réactif.

6.2.5.3.1 Saturation des groupes époxy

La saturation des groupes époxy se déroule dans un réacteur discontinu agité en ajoutant l'acide méthacrylique à la résine époxyde. La résine époxyde est amenée dans le réacteur et la température est augmentée jusqu'à 115°C. Le catalyseur et l'inhibiteur sont ajoutés au mélange réactif.

L'acide méthacrylique est progressivement versé dans le réacteur. La réaction est exothermique et, au cours de cette phase, la température de la masse doit être maintenue en-dessous de 120°C. La chaleur de réaction est éliminée de façon continue au moyen de la circulation d'eau de refroidissement au travers des serpentins de la cuve du réacteur.

Le procédé est contrôlé par le monitoring de l'indice d'acidité du mélange réactif. Contrairement aux procédés UP décrits précédemment, le procédé de l'ester vinylique représente une réaction par ajout et non pas une réaction de condensation. Pour cette raison, cette phase ne génère pas d'eau de réaction contaminée en tant que produit dérivé.

Un contrôle insuffisant peut entraîner une polyaddition excessive et une formation de gel et ces deux conséquences pourraient à leur tour engendrer une interruption momentanée du procédé ainsi que des pertes en matières premières. En ce qui concerne le contrôle des réactions exothermiques non désirées, la polymérisation de l'acide méthacrylique représente un risque particulier.

6.2.5.3.2 Mélange

Après que la réaction entre la résine époxyde et l'acide ait été achevée, le styrène et les additifs sont mélangés pour obtenir les caractéristiques requises pour le produit fini. Après la dissolution dans le styrène, la température de la masse doit être abaissée rapidement à moins de 30°C pour prévenir le durcissement du produit.

6.2.5.4 Finissage

Le produit fini est un intermédiaire réactif, qui a une durée de vie normale d'environ six mois. Les temps de stockage et les conditions industrielles opérationnelles, les conditions de transport et celles d'entreposage au dépôt du client doivent être contrôlées pour éviter un durcissement non prévu.

6.2.6 Durcissement

Le durcissement de la résine rentre dans l'objectif de la Directive IPPC, quand il répond aux critères d'inclusion en tant qu'une activité associée.

6.3 Niveaux d'émission et de consommation actuels

[5, CEFIC, 2003]

Les niveaux d'émission et de consommation maximums actuels sont résumés au Tableau 6.4.

Entrée / paramètre	Unité	Valeur actuelle maximum	Définition
Energie	GJ/t	5,80	Energie exprimée en giga joules par tonne de produit vendable. L'électricité est incluse en ce qui concerne sa valeur énergétique directe. Les pertes d'efficacité des installations extérieures sont exclues.
Eau	m³/t	13	Eau exprimée en mètres cubiques par tonne de produit vendable. La consommation se réfère à presque 100 % d'eau de refroidissement.
COV dans l'air	g/t	1000	Composés organiques volatils exprimés en grammes par tonne de produit vendable. Inclut les pertes fugitives.
CO dans l'air	g/t	120	CO exprimé en grammes par tonne de produit vendable.
CO ₂	kg/t		CO ₂ exprimé en kilogrammes par tonne de produit vendable. Est exclue toute trace de CO ₂ concernant la génération d'électricité externe.
NO _x dans l'air	g/t	250	NO _x exprimé en grammes par tonne de produit vendable.
SO ₂	g/t	100	SO ₂ exprimé en grammes par tonne de produit vendable. Dépend du contenu en soufre de la source énergétique.
Particules dans l'air	g/t	40	Particules exprimées en grammes par tonne de produit vendable. Les sources sont les combustibles et les procédés de mélange à sec / manipulation de solide.
Eaux usées (DCO) (après le traitement d'épuration)	g/t	140	
Déchets solides dangereux mis à la décharge contrôlée	kg/t	13	
Déchets dangereux pour traitement externe	kg/t	20	Déchets solides exprimés en kilogrammes par tonne de produit vendable. Le chiffre inclut la production de routine et exclut les situations spéciales ou accidentelles résultant d'une fausse manœuvre et d'un rejet de matériel.

Tableau 6.4 : Niveaux maximums d'émission et de consommation actuels

Les valeurs d'émission et de consommation de la bonne pratique industrielle sont résumées au Tableau 6.5. Pour certains paramètres, il existe une valeur minimum et une valeur maximum définies, qui montrent la fourchette des données.

Entrée / paramètre	Unité	Valeur minimum	Valeur maximum	Définition
Energie	GJ/t		3,5	Energie exprimée en giga joules par tonne de produit vendable. La valeur maximum s'applique normalement à une usine autonome, qui génère sa propre vapeur/huile surchauffée d'une source énergétique primaire (gaz naturel ou pétrole). On prend l'électricité en compte par rapport à sa valeur énergétique directe. Les pertes d'efficacité des installations extérieures sont exclues.
Eau	m ³ /t	1	5	Eau exprimée en mètres cubiques par tonne de produit vendable du système de fourniture hydrique.
Azote	Nm ³ /t	30	60	Utilisé pour l'inertie et l'élimination de l'eau
COV dans l'air	g/t	40	100	Composés organiques volatils exprimés en grammes par tonne de produit vendable. Inclut les pertes fugitives. Se réfère à l'utilisation de l'oxydation thermique.
CO dans l'air	g/t		50	CO exprimé en grammes par tonne de produit vendable. Les émissions CO ne sont très faibles que si l'installation n'utilise pas l'oxydation thermique et seulement si le gaz naturel est utilisé comme source d'énergie.
CO ₂	kg/t	50	150	CO ₂ exprimé en kilogrammes par tonne de produit vendable. Le CO ₂ concernant la génération d'électricité externe est exclu.
NO _x dans l'air	g/t	60	150	NO _x exprimé en grammes par tonne de produit vendable.
SO ₂	g/t	~ 0	100	SO ₂ exprimé en grammes par tonne de produit vendable. La valeur dépend fortement des sources de combustibles locales.
Particules dans l'air	g/t	5	30	Particules exprimées en grammes par tonne de produit vendable. Les sources sont les combustibles et les procédés de mélange à sec / manipulation de solide.
Eaux usées (DCO) (après le traitement d'épuration)	g/t			Les usines doivent respecter les règlements et les dispositions locales à tout moment.
Déchets solides dangereux mis à la décharge contrôlée	kg/t		0	
Déchets dangereux pour traitement externe	kg/t		7	Déchets solides exprimés en kilogrammes par tonne de produit vendable. Le chiffre inclut la production de routine et exclut les situations spéciales ou accidentelles résultant d'une fausse manœuvre et d'un rejet de matériel. Le flux aqueux envoyé hors de l'installation dans une station d'épuration ou dans un incinérateur est exclu.

Tableau 6.5 : Valeurs industrielles des bonnes pratiques concernant les niveaux d'émission et de consommation

6.3.1 Données d'émission et de consommation d'une installation de référence

Les données de consommation suivantes ont été communiquées par trois usines (voir Tableau 6.6) :

Entrée / paramètre	Unité	Usine 1	Usine2	Usine 3
Energie	GJ/t	2,19	4,32	4,0*
Eau	m ³ /t	1	1	-

* Consommation énergétique combinée pour la résine et une production d'un enduit gélifié auxiliaire. L'usage de l'énergie de la résine est présumé être d'environ 3,2 à 3,6 GJ/tonne.

Tableau 6.6 : Données de consommation d'eau et d'énergie pour les usines UP

Le Tableau 6.7 indique les valeurs des émissions dans l'air

Entrée / paramètre	Unité	Usine 1	Usine2	Usine 3
COV dans l'air	g/t	31****	144**	<100
CO dans l'air	g/t	27	45	22
CO ₂ dans l'air	kg/t	80	55	76
NO _x dans l'air	g/t	105	26***	80
SO ₂ dans l'air	g/t	12	29	80
Particules dans l'air	g/t	30-35	150***	30-35

** Inclut les émissions fugitives des pompes, des vannes et des points d'échantillonnage. Les émissions des points sources ne représentaient que 40 g/t.
 *** Cette usine ne dispose pas de chaudière ; la vapeur est acheminée d'une usine située à proximité. La seule source d'émission est un oxydant catalytique, qui a été récemment amélioré pour brûler seulement des vapeurs (alors que précédemment il brûlait de l'eau et de la vapeur) – ainsi la consommation énergétique est considérablement inférieure maintenant.
 **** Les valeurs actuelles sont présumées être supérieures à cause d'un nouveau mélange de produit.

Tableau 6.7 : Valeurs des émissions dans l'air

6.3.2 Sources d'impact sur l'environnement

Les procédés de production du polyester génèrent les sources d'impact sur l'environnement suivantes :

- fuites de liquide et pertes de matières premières (dangereuses pour l'environnement), d'intermédiaires et de produits finis à partir des systèmes fermés et des confinements secondaires
- eau de réaction contaminée et son traitement (traitement sur place ou à l'extérieur)
- gaz résiduels et leur traitement
- émissions fugitives (brides, joints, vannes)
- eaux usées issues des étapes de nettoyage et de rinçage et leur traitement
- déchets solides et leur traitement. Un certain pourcentage de produits ne répondront pas aux critères et ils ne seront pas appropriés pour des applications du client ; la plupart de ces produits seront recyclés à l'intérieur de l'usine dans le procédé de production bien que de faibles quantités devront être gérées comme des déchets dangereux. Les autres déchets dangereux proviennent du matériel d'emballage, des cartouches de filtrage, des sacs et des échantillons.
- consommation d'énergie. L'énergie consommée pour produire le polyester dépend du mélange de produits et des économies d'échelle (à la fois les opérations unitaires et la taille de l'usine dans son ensemble). L'utilisation d'énergie principale est l'énergie thermique pour le conditionnement des matières premières, pour les immeubles / installations, pour le procédé de production (chauffage, refroidissement, distillation) et, si applicable, pour le traitement de l'eau de réaction ; une autre source principale d'utilisation est l'électricité pour activer les nombreuses pompes, les agitateurs, les compresseurs et les autres équipements électriques.

7 CAOUTCHOUCS BUTADIENE – STYRENE POLYMERISES EN EMULSION

[13, Institut international des producteurs de caoutchouc synthétique, 2002]

7.1 Généralités

Le copolymère styrène-butadiène (CSB) fut développé en Allemagne dans les années 30 et, plus tard dans les années 1940 aux Etats-Unis d'Amérique, comme une alternative au caoutchouc naturel. Le caoutchouc butadiène-styrène polymérisé en émulsion (ESBR), comparé au caoutchouc naturel et mis en concurrence directe avec ce dernier, présente des avantages et des inconvénients. Cependant, dans de nombreuses applications, les deux caoutchoucs sont complémentaires, étant utilisés dans des mélanges pour conférer au produit des propriétés supérieures. L'ESBR est souvent considéré comme un caoutchouc synthétique multi-usage.

Les usines de production ESBR s'appuient sur des monomères déjà disponibles, notamment le styrène et le butadiène ; pour cette raison, les usines sont souvent intégrées à des raffineries ou à des complexes chimiques ou reliées à ces complexes. Une vaste gamme d'autres produits chimiques, tels que les émulsionnants, les catalyseurs, les agents modifiants, les agents d'arrêt, les antioxydants et les huiles de charge, sont aussi exigés pour le procédé.

L'ESBR est le caoutchouc synthétique à plus grand volume représentant environ 30 % du total. La Figure 7.1 indique une valeur de 43 % pour le CSB. Il faut noter, que ce pourcentage comprend à la fois le caoutchouc en émulsion (ESBR) et le caoutchouc en solution polymérisée (SSBR). La solution CSB est produite par un procédé nettement différent et possède des propriétés technologiques et des domaines d'application différents.

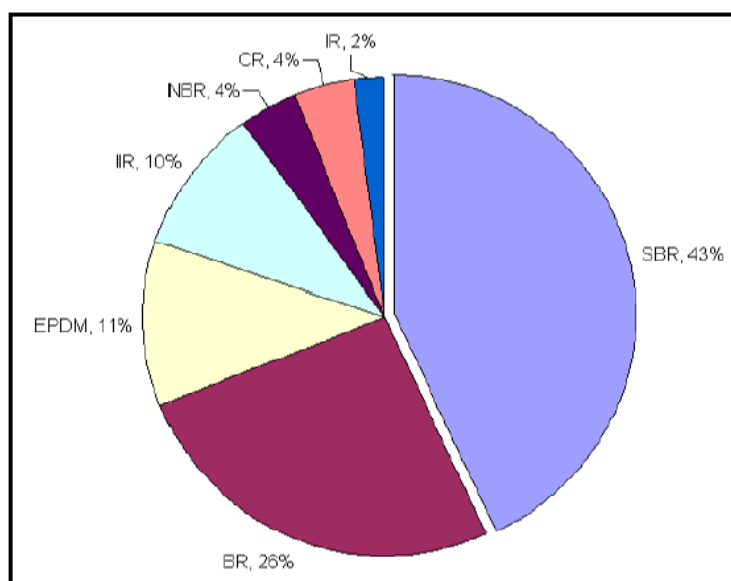


Figure 7.1: Répartition de la production des caoutchoucs synthétiques

Avec :

CSB	Caoutchouc styrène-butadiène
CB	Caoutchouc butadiène
EPDM	Terpolymère d'éthylène-propylène-diène
IIR	Caoutchouc isobutène-isoprène (butyle)
NBR	Caoutchouc nitrile
CR	Polychloroprène
IR	Polyisoprène

En tout, on peut dénombrer dix usines, qui produisent de l'ESBR en Europe (en excluant la Russie) avec une capacité nominale combinée de 820 000 tonnes par an. Parmi ces dix usines, cinq sont situées en UE-15 avec une capacité nominale combinée de 466 000 tonnes par an. Le Tableau 1.7 fournit un aperçu général des producteurs européens d'ESBR. Rapporté au niveau de l'industrie européenne des polymères, cela représente 1,3 % de la production totale des polymères.

La Russie a une capacité nominale supérieure à 600 000 tonnes, mais il n'existe aucune information précise sur la quantité réelle opérationnelle à ce jour. Ainsi, avec une consommation générale d'environ 470 000 tonnes par an ou 610 000, si on inclut l'Europe Centrale, cela représente une surcapacité nette pour l'Europe.

Pays & villes	Capacité nominale en tonnes / an
Ravenne, Italie	120 000
Southampton, Royaume-Uni	90 000
La Wantzenau, France	80 000
Schkopau, Allemagne	91 000
Pernis, Pays-Bas	85 000
Oswiecim, Pologne	104 000
Kralupy, République Tchèque	90 000
Zrenjanin, Serbie et Monténégro	40 000
Burgas, Bulgarie	20 000 *
Onesti, Roumanie	100 000 *
Total	820 000
* Chiffres estimés par l'IISRP, l'Institut international des producteurs de caoutchouc synthétique	

Tableau 7.1 : Producteurs européens d'ESBR, emplacements et capacité

L'industrie ESBR européenne atteint un chiffre d'affaires d'environ 460 millions EUR. Elle fait partie d'une industrie mondiale avec des usines de production dans la plupart des pays industrialisés et développés. L'ESBR est un produit exploitable avec cinq catégories principales, qui sont souvent commercialisées comme marchandise.

Le coût le plus important dans la fabrication d'ESBR consiste en l'achat de monomères. Le prix du monomère est fonction du prix du pétrole brut mais il peut fluctuer assez largement pour d'autres raisons. L'ESBR est une matière première (un caoutchouc brut), qui est vendu aux producteurs d'articles en caoutchouc. Chez les producteurs, il est mélangé avec des matières de remplissage de renfort, des produits chimiques à base d'huile et de vulcanisation afin de produire des mélanges de caoutchouc. Le mélange de caoutchouc est ensuite façonné et vulcanisé sous l'effet de la chaleur et de la pression pour produire l'article en caoutchouc fini. Souvent, l'ESBR est mélangé à d'autres types de caoutchouc brut, tels que le caoutchouc naturel ou le polybutadiène, afin de modifier les propriétés du produit fini.

Environ 70 % de l'ESBR est utilisé pour la fabrication des pneus de voiture, en particulier dans la conception de la chape, car il confère un bon équilibre entre la résistance à l'usure et l'adhérence en conditions humides. L'ESBR est aussi utilisé pour fabriquer les bandes de manutention, la sous-couche du tapis et du sol, les tuyaux à eau, les joints, les films et feuilles, les articles chaussants ainsi qu'un grand nombre d'autres marchandises en plastique. Les principales applications de l'ESBR sont indiquées à la Figure 7.2.

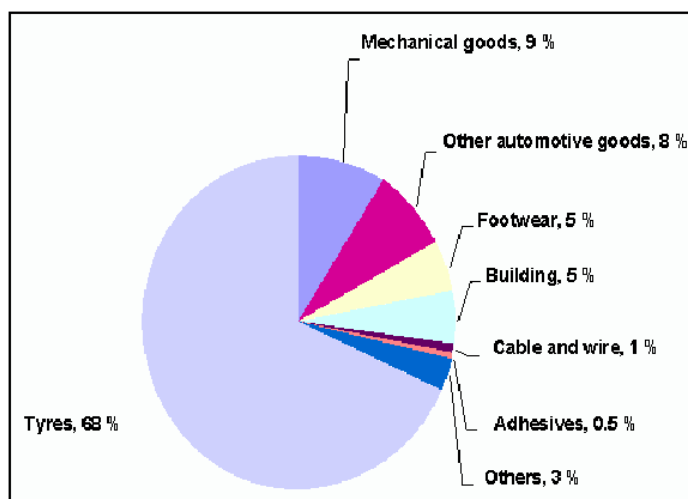


Figure 7.2: Principales applications de l'ESBR

Malgré le fait qu'il soit considéré comme une marchandise, l'ESBR est un produit à haute performance. Il est fabriqué en respectant un haut niveau de qualité en raison de son application principale dans des produits qui présentent un problème de sécurité. Dans d'autres domaines d'application, tels que les bandes de manutention, on s'attend à ce que les produits fonctionnent correctement à des conditions exigeantes pendant de nombreuses années. Les producteurs d'articles en caoutchouc doivent appliquer des spécifications très strictes s'ils veulent pouvoir atteindre la performance exigée et exploiter des procédés de fabrication faciles et stables.

La production de l'ESBR est une production à forte densité de capitaux, et pour cette raison, l'industrie emploie en Europe seulement environ 1200 personnes ; cependant 300 000 autres personnes sont impliquées dans la fabrication des pneus et d'articles industriels en caoutchouc.

7.2 Les procédés et les techniques utilisés dans la production du caoutchouc de styrène-butadiène en émulsion

Le procédé de production est décrit de façon succincte dans le schéma fonctionnel de la Figure 7.3.

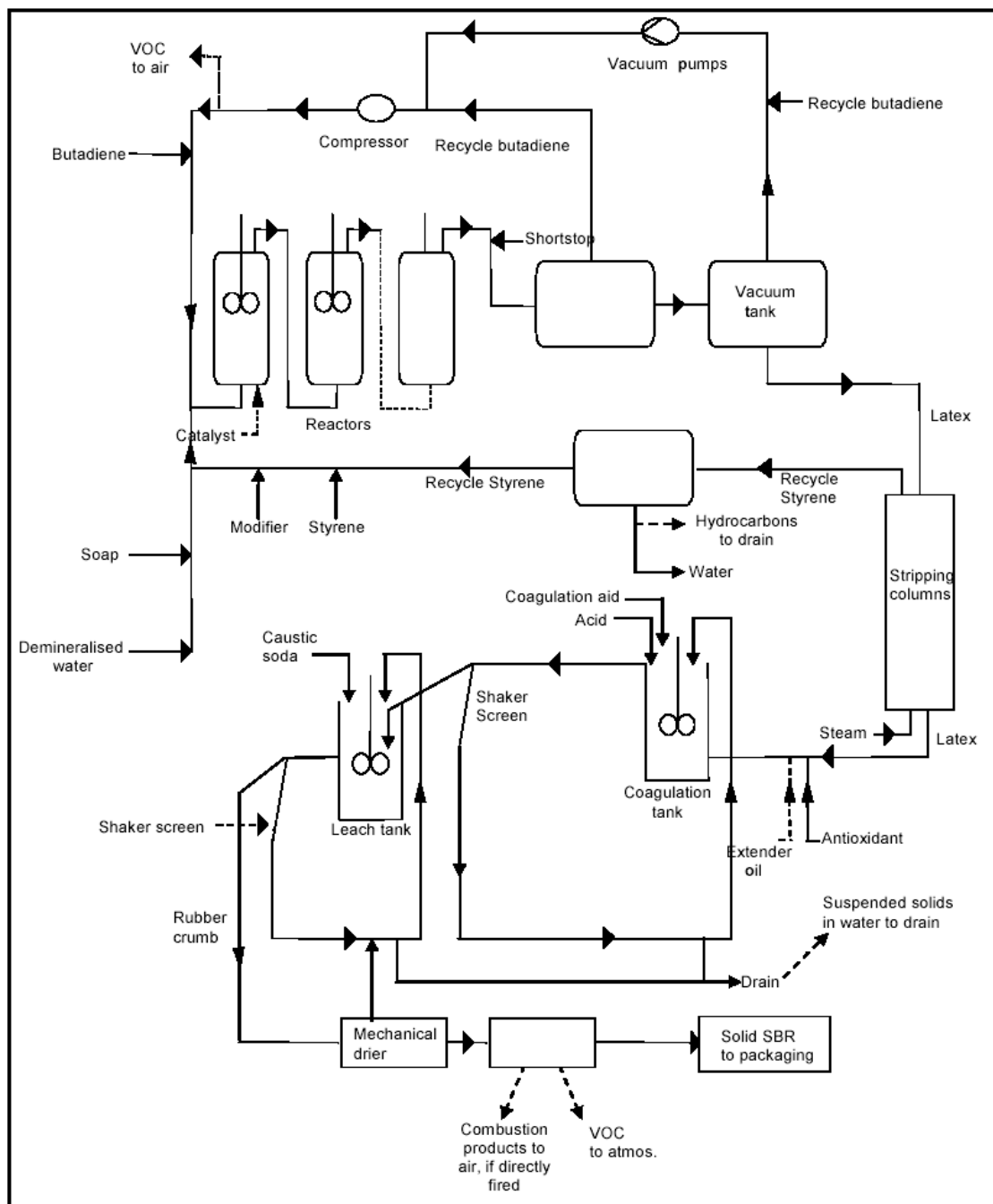


Figure 7.3 : Schéma fonctionnel du procédé de production de l'ESBR

Au-delà d'une concentration critique, les molécules tensioactives forment des agrégats appelés micelles. Un exemple de ce phénomène est une solution de sels potassiques bruts ou de sels de sodium des acides résiniques ou gras. Ils sont généralement connus sous l'appellation de savon. Un ajout de monomères insolubles dans l'eau, tels que le styrène ou le butadiène, dans la solution savonneuse agitée se traduit par la formation de gouttelettes de monomère stabilisées par les molécules de savon en formation. Ces gouttelettes ont un diamètre d'environ 1000 nm.

Malgré le fait qu'il soit fortement insoluble, le monomère est capable de se répandre dans l'eau jusqu'aux micelles de savon pour pénétrer l'intérieur de la micelle riche en hydrocarbure. L'ajout d'un catalyseur

produisant des radicaux libres provoque une réaction de polymérisation à l'intérieur de la micelle qui, à son tour, forme et finit rapidement un polymère d'un poids moléculaire élevé. La polymérisation est alimentée par une quantité supérieure de monomères qui se diffusent des gouttelettes jusqu'à, ce qui est appelé maintenant, la particule de latex en croissance.

La particule de latex est stabilisée par les molécules de savon adsorbées sur la surface. La quantité de savon exigée par la réaction est d'autant plus importante que la particule se développe ; le savon sera prélevé des micelles inactives. Une conversion du monomère en polymère d'environ 10 à 20 % élimine toute trace de micelle en raison de la chute de la concentration de savon en dessous de la concentration micellaire critique. Une conversion d'environ 60 % facilitera l'élimination des gouttelettes de monomère.

Le processus de polymérisation est achevé avant la conversion totale afin d'éviter des effets indésirables, tels que la formation de branchements longs et de gel. La fin de la polymérisation est facilitée par l'ajout de produits chimiques, notamment un agent d'arrêt, qui tue immédiatement tous les radicaux libres.

Il y a dix ans environ, toutes les usines ESBR ont modifié leurs procédés dans le but d'éliminer la présence de nitrosamines volatiles. Ces produits chimiques potentiellement cancérigènes étaient présents dans les concentrations en parties par billions. Les modifications apportées ont éliminé l'utilisation de nitrite de sodium et d'un composant du système d'arrêt, le diméthyl dithiocarbamate de sodium.

Le poids moléculaire des molécules de polymère est régulé par l'ajout d'un agent de transfert de chaîne ou d'un agent modifiant. Cette réaction a un effet de terminaison pour une molécule en croissance et d'amorçage pour une autre molécule. Plus on ajoute des agents modifiants, plus le poids moléculaire du produit final sera bas.

La réaction se déroule en continu dans une série de réacteurs sous agitation (CSTR) continue à une pression modérée. Le latex est ensuite épuré des monomères inaltérés. Le butadiène est éliminé dans les collecteurs de purge, un premier à une pression atmosphérique et un second en option sous vide. Le latex passe ensuite dans des colonnes de stripping vapeur, dans lesquelles le styrène est éliminé.

Le latex réactionnel contient environ 10^{15} particules/cm³ et chaque particule a un diamètre d'environ 60 nm. La teneur en matières sèches se situe généralement entre 20 et 25 %. La technologie de base de la polymérisation en émulsion est restée plus ou moins inchangée depuis les années 40, lorsque l'introduction du système de catalyseur d'oxydoréduction permit la production du soi-disant « CSB froid ». Le système d'oxydoréduction facilite la production de radicaux libres à une basse température de 5°C au lieu de 50°C (CSB chaud), ce qui résulte en un contrôle plus approprié de la réaction et en un caoutchouc, qui présente des caractéristiques de mélange améliorées et des propriétés finales meilleures.

7.2.1 Préparation de balles de caoutchouc

Le latex épuré est mélangé avant la coagulation à une émulsion anti-oxydante. En modifiant le pH du latex de l'état alcalin à l'état acide, le savon est converti en acide organique après quoi le latex coagule immédiatement. L'acide organique reste dans le caoutchouc. La concentration typique de l'acide organique dans le produit final est d'environ 5,5 %. La coagulation, causée par l'ajout d'acide sulfurique et d'acides de coagulation, transforme le caoutchouc en petites granules suspendues dans l'eau.

Après une phase de lavage destinée à éliminer l'acide, la suspension de caoutchouc granulaire passe au-dessus de tamis, ce qui facilite l'élimination de la plus grande quantité d'eau ; cette eau est recyclée dans le procédé de coagulation. Les granules humides sont évacuées dans une unité d'égouttage, qui réduit le contenu en eau jusqu'à environ 10 %. Ensuite, ces mêmes granules sont envoyées dans une unité de séchage, dans laquelle le contenu en eau est ultérieurement réduit jusqu'à moins de 1,0 %. Les granules sèches sont pressées dans des balles qui sont emballées avec du film de polyéthylène ou d'éthylène-acétate de vinyle (EVA) et chargées automatiquement dans des caisses à claire-voie.

L'antioxydant est ajouté, d'une part, pour protéger le caoutchouc durant la phase de séchage et durant le procédé de mise en paquets et, d'autre part, pour conférer au produit une durée de stockage adéquate. La concentration typique d'antioxydant se situe dans une fourchette de 0,5 à 2,0 %. Si les conditions normales de stockage sont respectées (endroit sec, température douce et soleil indirect), l'ESBR aura une durée de stockage d'au moins un an à condition toutefois que l'emballage reste intact.

7.2.2 Extension à l'huile

Un autre développement important fut la découverte de l'huile de dilution en 1951. Cette technique permet à un caoutchouc à poids moléculaire très élevé de voir sa viscosité se réduire considérablement par l'ajout d'environ 28 % d'huile compatible. Une émulsion à base d'huile est préparée et elle coagule avec le caoutchouc latex. Lorsque la réaction est rompue, l'huile est transférée quantitativement dans le caoutchouc – à aucun moment l'huile n'est combinée. Le caoutchouc étendu à l'huile permet aux composés chimiques à charge élevée d'être mélangés facilement tout en maintenant les propriétés finales à un niveau élevé.

7.2.3 Latex ESBR

Certaines usines d'ESBR fabriquent aussi du latex sous forme de produit fini. Les usines de polymérisation sont utilisées pour fabriquer du latex de base, qui a une faible teneur en matières sèches et une faible dimension particulaire. Pour des raisons pratiques et économiques, il s'avère nécessaire d'augmenter la teneur en matières sèches du latex. Une évaporation directe du latex de base permet d'obtenir une teneur en matières sèches d'environ 50 % seulement, avant que le degré de viscosité ne soit trop élevé. Ce problème peut être surmonté en augmentant la dimension particulaire par un procédé d'agglomération. Une évaporation successive du latex aggloméré permet d'obtenir une teneur en matières sèches supérieure à 60 %, tout en maintenant une viscosité pratique. Ces latex fortement solides sont utilisés principalement pour produire des sommiers et des oreillers en mousse, des tapis renforcés en mousse, des substances adhésives et des matériaux d'étanchéité.

Les usines, qui fabriquent le latex ESBR sous forme de produit fini, devraient pouvoir utiliser différents paramètres techniques et différents procédés outre ceux décrits au Tableau 7.2 et à la Figure 7.3 [27, TWGComments, 2004].

7.2.4 Paramètres techniques

Type de produit	ESBR
Type de réacteur	Réacteurs sous agitation continue en série
Dimension du réacteur	10 – 40 m ³
Nombre de réacteurs utilisés	jusqu'à 15
Pression polymérisation	jusqu'à 0,5 Mpa
Température polymérisation	5 – 10°C (une température de 50°C est utilisée pour produire le soi-disant « CSB chaud »)
Agent émulsionnant	De nombreux agents de surface anioniques, en général des savons à base d'acides résiniques ou gras. Les phénols nonyliques sont utilisés dans certaines installations (voir remarque en bas du tableau)
Agent modifiant	Ter-dodécyl-mercaptan
Agents d'arrêt	Polysulfide de sodium
	Hydroxylamine d'isopropyle, hydroxylamine diéthylique
Catalyseurs / initiateurs	Hydro peroxydes / fer
	Sels de peroxyde pour le CSB chaud
% en matières sèches à la fin de la réaction	15 – 30 %
Conversion monomère en polymère	50 – 70 %
Antioxydant	Dérivés de p-phénylènediamine, types phénoliques, types phosphites
Huile de dilution	Fortement aromatique, naphtéénique, extrait aromatique traité et distillé (TDAE) ou extrait doux de solvat (MES)
Capacité par ligne de réacteur	En général 30 000 – 60 000 t/an
Remarque : Le phénol nonylique est dangereux pour les écosystèmes aquatiques, et il a été reconnu comme une « substance dangereuse prioritaire » dans le cadre de la Directive-cadre sur l'eau ; cela signifie que toute décharge dans l'eau devra être arrêtée au plus tard en 2015.	

Tableau 7.2 : Paramètres techniques du procédé ESBR

7.3 Niveaux de consommation et d'émission actuels

Les données fournies au Tableau 7.3 ont été communiquées par six usines en Europe. Chaque catégorie d'émission ou de consommation est exprimée dans un intervalle de valeurs obtenu après avoir éliminé la valeur la plus basse et la valeur la plus élevée. Toutes les valeurs se réfèrent aux niveaux d'émission et de consommation par tonne de produit.

Entrée / paramètre	Unité	Valeur minimum	Valeur maximum
Consommation d'énergie et d'eau :			
Vapeur	GJ	3	8
Electricité	GJ	1	2
Eau	m ³	5	50
Emissions dans l'air :			
Total COV	g	170	540
Décharge du traitement de l'eau :			
Volume eaux usées	m ³	3	5
Niveaux autorisés sur le site :			
DCO			
Déchets industriels :	g/t	150	200
Dangereux	kg	3,0	5,0
Non dangereux	kg	0,24	3,6
Déchets de caoutchouc	kg	1,5	5,2

Tableau 7.3 : Données d'émission et de consommation des usines ESB

8 CAOUTCHOUC POLYMERISE EN SOLUTION CONTENANT DU BUTADIENE

[42, Institut international des producteurs de caoutchouc synthétique, 2004]

8.1 Généralités

Les caoutchoucs polymérisés en solution sont en général des homopolymères de butadiène ou des copolymères de styrène et de butadiène. Ils peuvent présenter une variété de comportements et de propriétés en fonction de la structure moléculaire. Toutefois, ils sont répertoriés dans un même groupe, du fait qu'ils ont en commun une caractéristique de la réaction de polymérisation, à savoir les monomères, le catalyseur et d'autres ingrédients sont tous dissous dans un solvant organique.

Le groupe est constitué, en termes de volume du marché, du polybutadiène (ou caoutchouc butadiène, CB), du caoutchouc styrène-butadiène en solution (SSBR) et des copolymères blocs de styrène (SCB). Une autre classification peut être faite au sein de ces polymères, entre ceux qui exigent le processus de vulcanisation (BR, SSBR) et ceux qui ne le nécessitent pas (SBC). Les derniers sont aussi connus comme caoutchoucs thermoplastiques car, au-dessous d'une certaine température, les propriétés d'un thermoplastique sont combinées à celles du caoutchouc, c'est-à-dire qu'ils se ramollissent et qu'ils peuvent être traités comme des thermoplastiques.

Le Tableau 8.1 indique la répartition du volume de production des principaux types de caoutchoucs synthétiques y compris l'ESBR.

ESBR	caoutchouc butadiène-styrène en émulsion	28 %
SSBR	caoutchouc butadiène-styrène en solution	12 %
CB	caoutchouc butadiène (polybutadiène)	24 %
SCB	copolymères blocs de styrène	5 %
EPDM	éthylène – propylène-diène monomère	9 %
IIR	caoutchouc isobutène-isoprène (butyle/halobutyle)	7 %
IR	caoutchouc isoprène (polyisoprène)	7 %
NBR	caoutchouc butadiène acrylonitrile	5 %
CR	caoutchouc chloropène (polychloroprène)	3 %

Source : Statistiques mondiales sur le Caoutchouc 2002, IISRP Houston

Tableau 8.1 : Répartition du volume de production des principaux types de caoutchoucs synthétiques.

Les applications de ces caoutchoucs sont les suivantes :

- l'utilisation principale du CB concerne la fabrication des pneus de voiture, qui exploite le CB mélangé à d'autres caoutchoucs synthétiques pour accroître la résistance à l'usure et pour améliorer les propriétés dynamiques. On peut aussi le trouver dans les bandes de manutention, le planchéage, les films et feuilles, les tuyaux, les joints et de nombreux autres articles. En dehors de l'industrie de fabrication de caoutchouc, le CB est aussi utilisé à grande échelle comme un matériel améliorant l'impact dans les thermoplastiques, notamment le polystyrène, afin de produire du polystyrène à fort impact (HIPS) et du polystyrène ABS.
- le SSBR est utilisé dans la fabrication des pneus, plus particulièrement pour la fabrication de la chape des pneus, car il procure une bonne combinaison de résistance en conditions humides, à l'usure et au roulage inférieur. Il est aussi largement utilisé dans le planchéage, les films et les feuilles et les semelles des chaussures. Certains types trouvent une application dans la fabrication d'adhésifs.
- le SBC est un caoutchouc thermoplastique et n'a pas besoin d'être vulcanisé. Il joue aussi un rôle important dans la fabrication des articles chaussants, des adhésifs, des bitumes modifiés et des matériaux d'étanchéité. Sa nature thermoplastique lui permet d'être recyclé. Les bitumes modifiés possèdent des propriétés élastiques et sont utilisés pour les couvertures de toiture et pour les routes.

Les caoutchoucs en solution représentent environ 42 % de la production totale des caoutchoucs synthétiques. La production mondiale annuelle s'élève environ à 5 millions de tonnes.

Il existe 15 usines en Europe (y compris la Russie), qui produisent du caoutchouc en solution avec une capacité nominale combinée de 1,3 millions de tonnes par an. Parmi ces usines, 12 sont situées en UE-15

avec une production annuelle d'environ 1 million de tonnes. Comparé à la situation de l'industrie européenne des polymères, il en ressort que cette production représente 1,3 % de la production totale des polymères. Cette production représente 1,3 % de la production totale. Un aperçu général des producteurs européens est fourni au Tableau 8.2

Producteur	Ville	Pays	Capacité nominale en tonnes / an
Société A	Ravenne	Italie	150
Société A	Grangemouth	Royaume-Uni	110
Société B	Dormagen	Allemagne	55
Société B	Port Jerome	France	120
Société C	Schkopau	Allemagne	110
Société C	Berre	France	65
Société D	Santander	Espagne	110
Société E	Antwerpen	Belgique	80
Société F	Berre	France	65
Société F	Wesseling	Allemagne	60
Société F	Pernis	Pays-Bas	20
Société G	Bassens	France	75 ⁽¹⁾
Société H		Roumanie	60
Société I		Russie	126
Société J		Russie	120
Total			1326
(1) chiffre estimé par IISRP			
Source : Statistiques mondiales sur l'industrie du caoutchouc 2002, IISRP Houston			

Tableau 8.2 : Sociétés et capacités productives des 15 usines de caoutchouc en solution en Europe

Les usines de polymérisation en solution s'appuient sur le butadiène et le styrène déjà disponibles ainsi que sur le solvant de réaction. Pour cette raison, les usines sont souvent intégrées à des raffineries ou à des complexes chimiques ; elles peuvent également être reliées à ces complexes. Une vaste gamme d'autres produits chimiques, tels que les catalyseurs, les agents modifiants, les agents d'arrêt, les antioxydants et les huiles de dilution sont aussi exigés pour le procédé.

Deux types de systèmes de catalyseur sont employés : les catalyseurs de type Ziegler-Natta et les catalyseurs à base d'alkyle de lithium. Les usines utilisant le dernier type sont souvent des usines polyvalentes produisant du polybutadiène, du CSB en solution et des copolymères blocs de styrène en quantités définies en fonction des demandes du marché. Cette polyvalence ne facilite pas l'évaluation avec exactitude des capacités de production de chaque type. Pour cette raison, les capacités productives de l'usine sont, d'une façon générale, exprimées en termes de caoutchouc en solution.

8.1.1 Polybutadiène (caoutchouc butadiène, CB)

Le CB a été polymérisé pour la première fois en Russie en 1910. Il est le deuxième caoutchouc synthétique en volume le plus important et représente environ 24 % du total de tous les types de caoutchouc. La consommation au sein de l'UE s'élève environ à 340 000 tonnes/an.

Le CB est une matière première (un caoutchouc brut), qui répond à deux marchés principaux : les producteurs des articles industriels en caoutchouc et les producteurs de matières plastiques. Les premiers le mélangent avec d'autres types de caoutchouc et ajoutent des matières de remplissage de renfort, des produits chimiques à base d'huile et des produits de vulcanisation afin de fabriquer des mélanges de caoutchouc. Ce mélange de caoutchouc est ensuite façonné et vulcanisé sous l'effet de la chaleur et de la pression pour produire l'article en caoutchouc fini. Les derniers incorporent une petite quantité de CB (5 à 8 %) au cours des procédés de polymérisation de sorte à accroître la résistance à la flexion par choc du produit en plastique fini. Le matériel le plus couramment fabriqué est le polystyrène à fort impact, HIPS.

Environ 70 % du CB est utilisé dans la fabrication des pneus, en particulier pour l'épaule du pneu car ce dernier améliore la résistance de la zone de flexion et la résistance d'endurance, ainsi que pour la chape en améliorant la résistance à l'usure. La fabrication des articles industriels, tels que les bandes de manutention, les blindages de broyeur, le planchéage, les tuyaux à eau, les joints, les films et feuilles, les articles chaussants, les balles de golf ainsi qu'un grand nombre d'autres marchandises en plastique représentent aussi 10 % du CB.

Environ 20% est utilisé dans l'industrie des matières plastiques.

Le CB est un produit à haute performance. Sa fabrication doit résulter du plus haut niveau de qualité en raison de son application principale dans des produits critiques en matière de sécurité. Dans d'autres domaines d'application, tels que les bandes de manutention, on s'attend à ce que les produits fonctionnent correctement à des conditions exigeantes pendant de nombreuses années. Les producteurs d'articles en caoutchouc et les industriels du plastique doivent se conformer à des spécifications très strictes s'ils veulent pouvoir atteindre la performance exigée et exploiter des procédés de fabrication faciles et stables.

La production du CB est une production à forte densité de capitaux, et pour cette raison, l'industrie n'emploie en Europe qu'environ 650 personnes ; cependant 300 000 autres personnes sont impliquées dans la fabrication des pneus, d'articles industriels en caoutchouc ainsi que des plastiques à fort impact.

8.1.2 Caoutchouc butadiène-styrène en solution (SSBR)

La production du SSBR remonte aux années 60 successivement à la découverte du catalyseur de polymérisation à base de lithium d'alkyle. Il est le troisième caoutchouc synthétique en volume le plus important et représente environ 12 % du total de tous les types (voir Tableau 8.1). La consommation au sein de l'UE s'élève environ à 190 000 tonnes/an.

Le SSBR peut être divisé en deux catégories :

- les copolymères aléatoires (80 %). Le marché des copolymères aléatoires est totalement dominé par l'industrie du pneu (95 %). Ces types sont en général allongés avec de l'huile compatible. Ils sont mélangés avec d'autres types de caoutchouc, y compris le caoutchouc naturel, en ajoutant des charges renforçantes (le noir de carbone et/ou le dioxyde de silicium), des produits chimiques de vulcanisation et à base d'huile afin de produire un composé pour les chapes ; domaine dans lequel ils intensifient l'adhérence en conditions humides et diminuent la résistance au roulage, permettant ainsi d'améliorer la consommation de combustible.
- types de bloc partiels (20 %). Les types de block partiels sont utilisés dans le planchéage en caoutchouc, les thibaudes de tapis, les articles chaussants et dans de nombreuses autres applications. On peut aussi les trouver généralement dans les bitumes modifiés et dans l'adhésif.

Le SSBR est un produit à haute performance. Sa fabrication doit résulter du plus haut niveau de qualité en raison de son application principale dans des produits critiques en matière de sécurité. Les producteurs d'articles en caoutchouc et les autres industries concernées doivent se conformer à des spécifications très strictes s'ils veulent pouvoir atteindre la performance exigée et exploiter des procédés de fabrication faciles et stables.

La production du SSBR est une production à forte densité de capitaux, et pour cette raison, l'industrie n'emploie en Europe qu'environ 500 personnes ; cependant 300 000 autres personnes sont impliquées dans la fabrication d'articles industriels contenant du SSBR.

8.1.3 Copolymères blocs de styrène (SBC)

Les SBC ont été développés aux Etats-Unis d'Amérique au milieu des années soixante. Ils représentent les élastomères thermoplastiques en volume les plus importants, étant des polymères avec des propriétés identiques à celles du caoutchouc mais pouvant aussi être exploités comme des thermoplastiques. Ils présentent deux avantages par rapport aux types traditionnels en raison de ces propriétés : le processus de vulcanisation n'est pas nécessaire et les rebuts peuvent être traités à nouveau. Les SBC représentent environ 5 % de la production totale du caoutchouc synthétique (voir Tableau 8.1). La consommation au sein de l'UE s'élève environ à 280 000 tonnes/an.

Les SBC sont fabriqués par des techniques de polymérisation catalysée de façon anionique. Ils sont composés de polystyrène bien structuré et de blocs de poly- et dioléfines. Il est possible de produire deux types de configuration de base : la configuration linéaire ou ramifiée (ou en croix). Les blocs de polystyrène et de polydiène sont chimiquement incompatibles, ce qui génère un système à deux phases. Les domaines durs du polystyrène (îlot) sont reliés avec la phase du polydiène caoutchouc et agissent comme des réticulations multifonctionnelles. Au-dessous de la température de transition vitreuse du polystyrène, les SBC agissent comme un caoutchouc vulcanisé, alors qu'au-dessus de cette température, ils se comportent comme des thermoplastiques.

Il existe trois types principaux de SBC :

- les copolymères séquencés de styrène-butadiène-styrène (SBS) (80 %)
- les copolymères séquencés de styrène-isoprène-styrène (SIS) (11 %)
- les versions hydrogénées du SBS et SIS (9 %), étant un copolymère styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS) ou un copolymère styrène/éthylène-propylène-/styrène (SEPS).

En général, les composés des SBC sont mélangés en continu dans une extrudeuse simple ou à deux vis. Les SBC sont livrés sous forme de granules ou de caoutchouc granulaire. Le composé sec est prémélangé et ensuite introduit dans l'extrudeuse pour amorcer le processus de mélange et d'homogénéisation des ingrédients. Les SBC sont mélangés à des thermoplastiques, tels que le polystyrène et à des matières de remplissage inorganiques, notamment les argiles et la craie lèvigée (aussi appelée blanc de Meudon). Si nécessaire, les composés peuvent être plastifiés avec des huiles paraffiniques et naphténiques. Certains types de SBC sont livrés sous forme d'huile étendue. Les types hydrogénés sont résistants à l'ozone et, d'une façon générale, plus résistants à l'environnement.

Les SCB sont utilisés pour produire du bitume modifié pour la toiture et les routes (43 %), des articles chaussants (43%), des adhésifs (11 %) ainsi qu'une vaste gamme d'articles techniques (3 %).

En général, les élastomères thermoplastiques ne peuvent pas concurrencer les mélanges de caoutchouc vulcanisés, qui exigent des propriétés physiques du niveau le plus élevé. Le SBC souffre aussi du fait d'avoir une température opératoire maximum relativement faible d'environ 70°C. Malgré cela, il a réussi à pénétrer de façon considérable le marché.

8.2 Procédés et techniques utilisés

Les usines de caoutchouc en solution sont généralement intégrées à des larges sites de production, qui fournissent les intermédiaires nécessaires (solvant et monomères), l'électricité, la vapeur, l'eau traitée et récupèrent les solvants à des fins de purification ou de combustion. Cependant, certaines usines produisent leur propre vapeur, traitent leurs eaux et importent les monomères et le solvant.

Habituellement, un procédé de production du caoutchouc – diène en solution peut être divisé dans les étapes suivantes :

- purification des monomères et du solvant
- polymérisation
- hydrogénation (si applicable)
- section de mélangeage
- élimination du solvant et isolation du produit
- emballage

Les produits chimiques utilisés sont :

- les monomères (le styrène, le butadiène et l'isoprène)
- le catalyseur (en général les catalyseurs lithium n- ou s-butyle ou Ziegler-Natta basés sur les métaux transitoires, tels que le néodyme, le titane et le cobalt).
- les solvants (les plus courants sont le cyclohexane, l'hexane, l'heptane, le toluène, le cyclopentane, l'isopentane ou les mélanges à base de ces solvants)
- les additifs de procédé comme les agents de pontage, les agents modifiants structurels, l'huile de dilution, les agents neutralisants et les stabilisateurs de produit.

La Figure 8.1 décrit l'organigramme général d'une usine de production du caoutchouc en solution. Une description générale de chaque étape de procédé est aussi présentée ci-après.

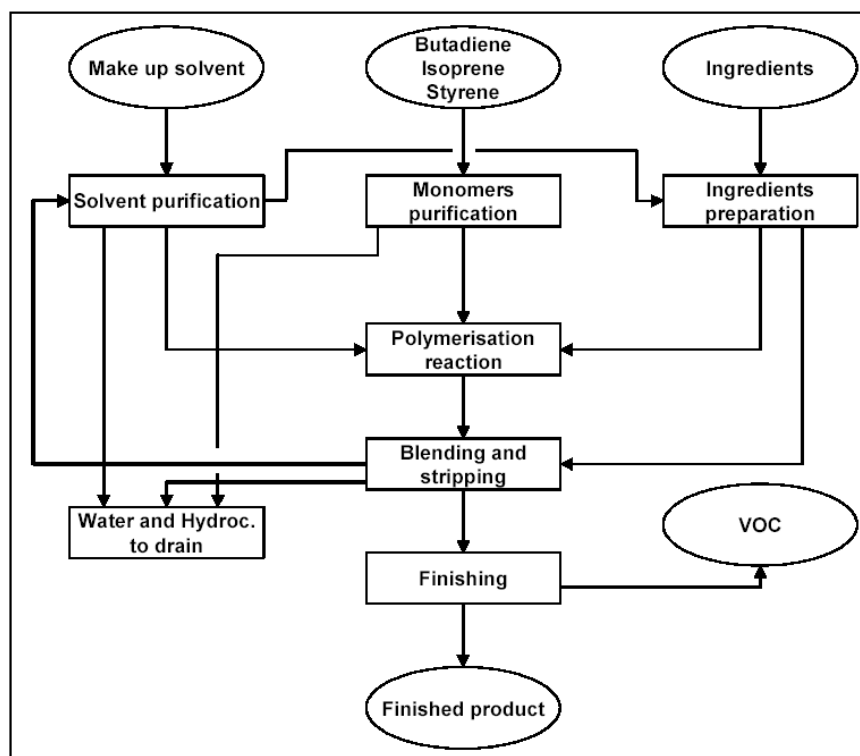


Figure 8.1 : Organigramme principal d'un procédé de polymérisation en solution

L'émission principale de COV provient de la phase de finissage mais des émissions diffuses (fugitives) peuvent avoir lieu durant toutes les étapes du procédé. Si applicable, une phase d'hydrogénation aurait lieu dans une étape séparée entre le procédé de polymérisation et celui de mélangeage.

8.2.1 Section de purification

Les procédés en solution comprennent souvent un procédé de polymérisation catalysé de façon anionique. Le catalyseur est très sensible à la présence d'impuretés polaires dans le flux d'alimentation, en particulier l'eau. Par conséquent, il est indispensable d'éliminer de tels poisons du catalyseur du solvant et des monomères. Même les catalyseurs moins sensibles, tels que les catalyseurs de type Ziegler-Natta, exigent une étape de purification de l'intermédiaire avant que ne se produise la réaction.

En général, l'étape de purification se déroule en mode continu. Les solvants recyclés et d'appoint sont filtrés par des tamis moléculaires sur lit. Il est possible d'utiliser, comme solution alternative, des colonnes d'oxyde d'aluminium emballé ou des colonnes de distillation.

Les monomères sont en général purifiés en continu pour éliminer les terminateurs de chaîne, telles que l'eau, l'oxygène, les stabilisateurs notamment le p-tert-butylcatéchol et les composés polaires. La purification est habituellement réalisée sur des lits d'oxyde d'aluminium ou dans des colonnes de distillation.

8.2.2 Section de polymérisation

La polymérisation se déroule en mode discontinu ou en mode continu en fonction du procédé spécifique (détails dans la Section 8.2). Le réacteur est alimenté avec du solvant et un catalyseur. Selon le polymère ciblé, les monomères sont ajoutés simultanément ou en séquence. Lorsqu'un copolymère aléatoire est requis, un agent modifiant de structure, en général un éther, est ajouté durant la réaction. Ces produits chimiques présentent un avantage supplémentaire, qui est celui de pouvoir augmenter le taux de la polymérisation en chaîne 1,2 du butadiène, c'est-à-dire qu'ils augmentent la teneur en vinyle.

La chaleur de réaction est en partie éliminée par les serpentins ou les chemises de refroidissement, par les échangeurs thermiques dans une pompe autour du circuit ou par un refroidissement de tête au moyen de la condensation du solvant évaporé. S'il n'est pas possible de procéder à l'évacuation de la chaleur, la réaction est adiabatique. La réaction peut être réalisée dans un seul réacteur mais la plupart du temps on utilise une série de réacteurs. En fonction de la molécule ciblée, un agent de pontage est ajouté durant la réaction. En absence d'un agent de pontage, il faut ajouter un composé polaire pour éliminer toute trace d'espèce vivante.

Afin de fabriquer la chaîne de polymère ciblée, et pour des raisons de sécurité, il est indispensable de respecter le dosage du monomère (le rapport monomère/solvant) en le couplant à une gamme de température et de pression bien contrôlée. Très souvent les réacteurs de la polymérisation sont équipés d'un soi-disant "système neutralisant" afin de prévenir des situations incontrôlées. Cela constitue l'addition d'un composant polaire capable de réagir avec les espèces actives en interrompant ainsi la réaction. Dans certains cas, des stabilisateurs sont ajoutés durant le déchargement du réacteur vers des réservoirs de mélange (à l'exception des grades hydrogénés du SBC).

8.2.3 Section d'hydrogénation

Pour la production de caoutchoucs en solution hydrogénés, la solution polymère est introduite dans un réacteur. Le réacteur est capable de fonctionner à des températures et à des pressions élevées afin de permettre une hydrogénation rapide. Les réactions sont généralement réalisées en mode discontinu, semi-continu ou continu. Les catalyseurs les plus couramment utilisés sont ceux de types Ti et Ni, quelques fois combinés avec les catalyseurs à base d'alkyles d'aluminium.

8.2.4 Section de mélangeage

La solution polymère est par la suite acheminée dans une section de mélangeage comprenant des cuves de stockage de différentes tailles. Des lots sont mélangés en respectant les règles de mélangeage spécifiques aux usines. Evidemment les analyses des produits représentent des outils indispensables dans ce procédé, car elles permettent de vérifier la conformité des lots. Il est aussi possible d'ajouter dans cette section des additifs, notamment des stabilisateurs et des huiles de dilution.

8.2.5 Evacuation du solvant et récupération

Il existe deux techniques principales pour éliminer le solvant de la solution caoutchouc :

- le stripping-vapeur
- l'extrusion par dévolatilisation

La décision de s'appuyer sur la technique de stripping-vapeur ou sur la technique d'extrusion par dévolatilisation pour éliminer le solvant est dictée principalement par les propriétés du caoutchouc ainsi que par les exigences de procédé émises par le client. Par exemple, certaines applications finales exigent une particule de caoutchouc sous forme de granule expansée et poreuse (possible uniquement par stripping vapeur et séchage mécanique), alors que d'autres exigent une granule solide ou un produit mis en balles.

8.2.5.1 Stripping-vapeur

Lors du transfert de la solution caoutchouc des réservoirs de mélange vers les strippers, il peut s'avérer utile dans certains cas d'ajouter de l'huile de dilution et de mélanger l'ensemble avec des mélangeurs situés dans les tuyaux. Les strippers sont généralement composés de deux ou trois cuves de contact de distillation par vapeur équipées de mélangeurs fonctionnant en série. Dans le premier stripper, la solution caoutchouc est pompée dans la cuve agitée au travers des nombreuses tuyères ; cette technique permet de générer des petites granules facilitant une bonne évacuation du solvant. Afin de contrôler la taille des granules et les empêcher de coller à la fois aux parois de la cuve et les unes aux autres, il est possible d'ajouter un agent de surface anionique à l'eau du stripper avec un sel soluble inorganique. Le pH est contrôlé, de temps en temps, par l'injection d'un acide (par exemple, l'acide sulfurique) et/ou une base (par exemple, la soude caustique) pour améliorer la capacité de séchage dans les unités de séchage du caoutchouc en amont.

Dans le premier stripper, la quantité du solvant est réduite de 85 –à 70% en poids, qui correspond à la valeur typique <10 % en poids. Dans le but d'optimiser la consommation d'énergie, la température est sélectionnée dans le premier stripper de sorte à ce que le solvant puisse s'évaporer avec un entraînement d'eau limité au minimum. La vapeur injectée dans le premier stripper est généralement un mélange de vapeur fraîche et de vapeur plus les vapeurs de solvant provenant du(es) stripper(s) situé(s) en amont. Le processus d'évaporation du solvant, se déroulant dans le premier stripper, est soumis à un contrôle thermodynamique.

Le mélange de vapeur et de solvant rejeté du premier stripper est condensé et récupéré dans les cuves à décanter, dans lesquelles l'eau et le solvant se séparent. Le solvant est recyclé dans les réservoirs de stockage de solvant humide pour une réutilisation et la phase aqueuse est recyclée dans les strippers. Le processus de décantation est contrôlé par un système de détecteur d'interface basé sur la différence de densité entre l'eau et le solvant.

La vapeur fraîche est injectée dans le deuxième stripper, ce qui permet de réduire ultérieurement la teneur en solvant des granules de caoutchouc jusqu'à une quantité typique de 0,3 à 0,5 % en poids. L'élimination du solvant est contrôlée par diffusion. La température du deuxième stripper est généralement supérieure de 20°C à la température du premier stripper et cela afin d'accélérer le processus de diffusion.

Dans certains cas, un troisième stripper fonctionne en série par rapport aux deux cuves de séparation installées en amont afin d'intensifier la réduction des teneurs en solvant résiduel.

Outre les strippers, le procédé emploie un réservoir à suspension granulaire comme tampon entre les opérations de stripping en amont (continu) et les équipements de séchage/d'emballage ; cela pour éviter des interruptions de fonctionnement des strippers causées par de brefs (< 30 minutes) arrêts sur les chaînes de séchage en amont. La concentration granulaire dans les réservoirs à suspension granulaire est généralement de 5 à 10 % en poids. Les vapeurs générées dans ces réservoirs par vaporisation des suspensions granulaires provenant du deuxième (ou troisième) stripper sont soit condensées et recyclées dans les cuves à décanter, soit évacuées au moyen d'un jet de vapeur sur le deuxième (ou troisième) stripper.

8.2.5.2 Extrusion par dévolatilisation

Une technique alternative au stripping vapeur consiste en l'élimination du solvant par la technique d'extrusion par dévolatilisation. Cette technique est utilisée pour les types de caoutchouc, caractérisés par un indice de fusion élevé et par une forte tendance à coller ou encore qui peuvent être facilement agglomérés en boulette. Les produits agglomérés en boulette présentent l'avantage de pouvoir être traités

facilement par des systèmes de manipulation automatisés et/ou pneumatiques des matériaux solides car ils ont tendance à être libérés sans effet de pontage pour l'équipement opérationnel du client.

La solution caoutchouc est, après avoir été évacuée des réservoirs de mélangeage, d'abord pré-concentrée de généralement 15 à 30 % en poids à 50 à 85 % en poids au moyen d'un pré-concentrateur. Ce résultat peut être obtenu soit par une phase de préchauffage suivie d'une phase de vaporisation dans la cuve conçue à cet effet et ainsi en condensant les vapeurs du solvant vaporisé, soit en utilisant des pré-concentrateurs mécaniques (des évaporateurs pelliculaires balayés, par exemple).

La solution caoutchouc concentrée est ensuite traitée ultérieurement par une extrudeuse, équipée d'évents pour permettre l'évacuation du solvant résiduel. Les cylindres de l'extrudeuse sont chauffés au moyen d'huile surchauffée ou d'enveloppes à vapeur. Une certaine quantité d'énergie nécessaire pour faire évaporer le solvant est générée dans les soi-disant « zones de chauffage » à l'intérieur de l'extrudeuse. Ces zones sont aussi équipées d'éléments à vis à rotation antagoniste provoquant localement un frottement supplémentaire. Ces zones sont aussi utilisées pour séparer les différents événements issus de l'extrusion au moyen d'un joint polymère et, par ce moyen, cela facilite une diminution progressive de la pression de vapeur. Le caoutchouc, en actionnant sur la descente de(s) vis de l'extrudeuse, provoque une diminution de la pression et une évacuation graduelle du solvant.

Certains additifs sont ajoutés au caoutchouc fondu dans l'extrudeuse pour éviter que les granules ne collent en amont au cours du processus d'agglomération ou de la phase de stockage (par exemple, une cire).

Le caoutchouc est évacué, à la sortie de l'extrudeuse, au travers d'un plateau matrice et il est ensuite aggloméré en granules. Les granules sont refroidies par vaporisation d'eau ou en utilisant des granulateurs sous-eau. De cette manière, il est possible d'éviter le collage des granules.

Les niveaux de solvant résiduel typiques pour les granules de caoutchouc sont inférieurs à 0,3 % en poids. Les vapeurs du solvant, provenant des dômes de dégazage de l'extrudeuse, sont comprimées et condensées. Les dômes de dégazage fonctionnent entre une pression presque atmosphérique (premier événement) et une pression de 60 mbar (dernier événement).

Les granules sont séchées grâce à une unité de séchage par centrifugation et ensuite elles sont soit emballées soit stockées temporairement dans des silos.

8.2.5.3 Elimination de l'eau des caoutchoucs par stripping vapeur

Un ensemble de techniques sont employées pour séparer l'eau des granules de caoutchouc à la sortie des réservoirs de suspension granulaire. En général, ce procédé de séparation se déroule en trois phases : un premier traitement consiste dans le séchage par compression des suspensions de caoutchouc en utilisant les extrudeuses avec des cylindres perforés, puis d'une phase de chauffage mécanique et de séchage ultra rapide dans une deuxième extrudeuse et en dernier lieu d'une phase de séchage par air chaud et du refroidissement sur une courroie à vibrations ou sur un élévateur hélicoïdal.

La teneur typique en matière volatile après le processus de séchage est <1 % en poids. Un agent anti-blocage est ajouté aux granules et aux produits agglomérés en boulette avant la phase d'emballage pour empêcher le caoutchouc de coller durant la phase de stockage. Cela est obtenu au moyen d'une phase de mélangeage mécanique. Les caoutchoucs mis en balles sont entourés d'un film polyéthylène avant d'être emballés.

8.2.5.4 Emballage

Les options d'emballage sont dictées par la forme du produit final en caoutchouc et par les installations de manipulation, dont l'usine du client est équipée. Le caoutchouc peut être emballé dans des balles dans des boîtes, sous forme de granules dans des boîtes, sous forme de granules dans des sacs en papier sur des palettes, sous forme de granules dans des grands sacs, sous formes de pastilles dans des boîtes ou encore sous forme de pastilles en vrac.

Encore une fois, il n'est pas possible d'identifier chaque « meilleure » technique de production pour cette partie du procédé ; elles sont adaptées aux combinaisons spécifiques des applications finales du caoutchouc.

8.2.6 Paramètres techniques pour des usines typiques de production du caoutchouc en solution

Le Tableau 8.3 décrit les paramètres techniques pour des usines typiques de production du caoutchouc en solution

Type d'usine	Usine de polybutadiène	Usine SBR en solution	Usine copolymère séquencé styrène
Type de produit	Polybutadiène à haute teneur en cis Polybutadiène à faible teneur en cis	SSBR, discontinu ou continu selon les caractéristiques exigées	Caoutchoucs styrène butadiène et styrène isoprène thermoplastique
Type et taille du réacteur	Réacteurs sous agitation continue en série, 10 – 100 m ³	Réacteurs sous agitation continue en série ou en discontinue 10 – 100 m ³	Réacteurs sous agitation discontinue en série ou en continu, 10 – 50 m ³
Addition de monomère	Butadiène	Addition simultanée du styrène et butadiène	Séquentielle
Nombre de réacteurs utilisés	jusqu'à 10	jusqu'à 10 en fonction des procédés	jusqu'à 5
Pression polymérisation		jusqu'à 0,5 Mpa	
Température polymérisation et système de contrôle température		5 – 10°C (une température de 50°C est utilisée pour produire le soi-disant « CSB chaud »)	
Catalyseurs / initiateurs		De nombreux agents de surface anioniques, en général des savons à base d'acides résiniques ou gras. Les phénols nonyliques sont utilisés dans certaines installations (voir remarque en bas du tableau)	
Agents modifiants de structure	Aucun agent modifiant n'est utilisé	Différents éthers, le THF et TMEDA par exemple	Différents éthers, le THF et TMEDA par exemple
Agents d'arrêt	Eau et/ou acides gras	Eau et/ou acides gras	Eau et/ou acides gras
Conversion monomère en polymère	95 – 99 %	95 – 99 %	95 – 99 %
Antioxydant	Dérivés de p-phénylènediamine, types phénoliques, types phosphites	Dérivés de p-phénylènediamine, types phénoliques, types phosphites	Types phénoliques, types phosphites
Huile de dilution	Fortement aromatique, naphénique, extrait aromatique traité et distillé (TDAE), extrait doux de solvat (MES)	Fortement aromatique, naphénique, extrait aromatique traité et distillé (TDAE), extrait doux de solvat (MES)	Huiles paraffiniques et huiles naphéniques
Capacité par ligne de réacteur	En général 30 000 t/an	En général 30 000 t/an	En général 30 000 t/an

Tableau 8.3 : Paramètres techniques pour des usines de production en solution

8.3 Niveaux d'émission et de consommation réels

Les données indiquées au Tableau 8.4 ont été communiquées par 16 usines au sein de l'UE et présentent les niveaux d'émissions réels. Chaque usine opérationnelle est soumise aux autorisations locales.

Données par tonne de production du caoutchouc	Min	Max
Consommation d'énergie et d'eau :		
Vapeur, (GJ)	9,0	21,6
Electricité, (GJ)	1,3	2,7
Total rejet d'eau (m3)	5,8	21,3
Eau de procédé, (m3)	0,05	7,0
Emissions dans l'air :		
Total COV, (kg)	0,31	30,3
Rejet d'eau de traitement :		
DCO, (kg/t produit)	0,43	1,25
Sortie déchets :		
Déchets caoutchouc, kg	1,2	5,8

Tableau 8.4 : Niveaux d'émission communiqués par 16 usines au sein de l'UE

9 POLYAMIDES

[4, APME, 2004, 16, University de Stuttgart, 2000]

9.1 Généralités

Les polyamides se caractérisent par une structure chimique macromoléculaire dont le groupe d'amides (-NH-CO-) est constitué par la réaction d'un groupe d'acides carboxyliques avec un groupe d'acides aminés formant l'unité fonctionnelle récurrente qui confère aux produits finaux leurs propriétés chimiques spécifiques. Les polyamides linéaires, communément appelés « nylons » et brevetés à l'origine par la marque commerciale DuPont, constituent la catégorie la plus répandue de cette famille de composés.

D'une manière générale, on distingue deux procédés chimiques permettant de former ce groupe d'amides. Les polyamides linéaires se répartissent donc en deux groupes :

Les polyamides de type AB

Ces polyamides résultent de la polymérisation de lactames ou acides ω -aminés, où A est le groupe d'acides aminés et B le groupe d'acides carboxyliques ; les deux appartenant à la même molécule de monomère. Le polyamide 6 (PA6) constitue le principal produit de ce groupe, où « 6 » correspond au nombre d'atomes de carbone du monomère d'origine (dans ce cas, le ϵ -capro-lactame). Les polyamide 11 et 12 appartiennent également à ce groupe. La réaction de base (ouverture de l'anneau et polyaddition de ϵ -capro-lactame) est présentée à la Figure 9.1.

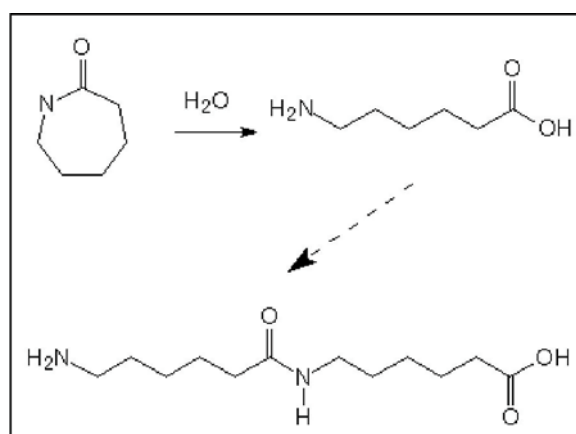


Figure 9.1 : Réaction de base des polyamides de type AB

- Les polyamides de type AA-BB.

Les polyamides de type AA-BB résultent de la polymérisation de diamine (AA) et d'acide dicarboxylique (BB). Le polyamide 66 est le plus produit de ce type le plus répandu. « 66 » correspond ici aux 6 atomes de carbone des deux groupes d'acides aminés de la diamine et aux 6 atomes de carbone de l'acide dicarboxylique. La réaction de base 1.6 - hexanediamine et acide adipique est présentée à la Figure 9.2.

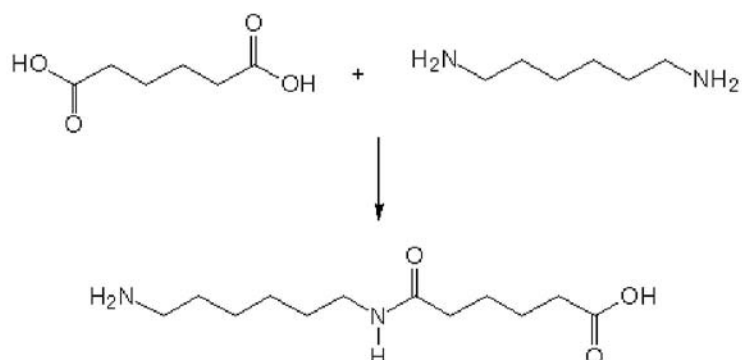


Figure 9.2 : Réaction de base des polyamides de type AA-BB

Les nylons ont constitué les premiers plastiques synthétiques semi-transparents, les premières fibres synthétiques et les premières matières plastiques industrielles. De nos jours, les polyamides ont des applications très variées (voir Figure 9.3).

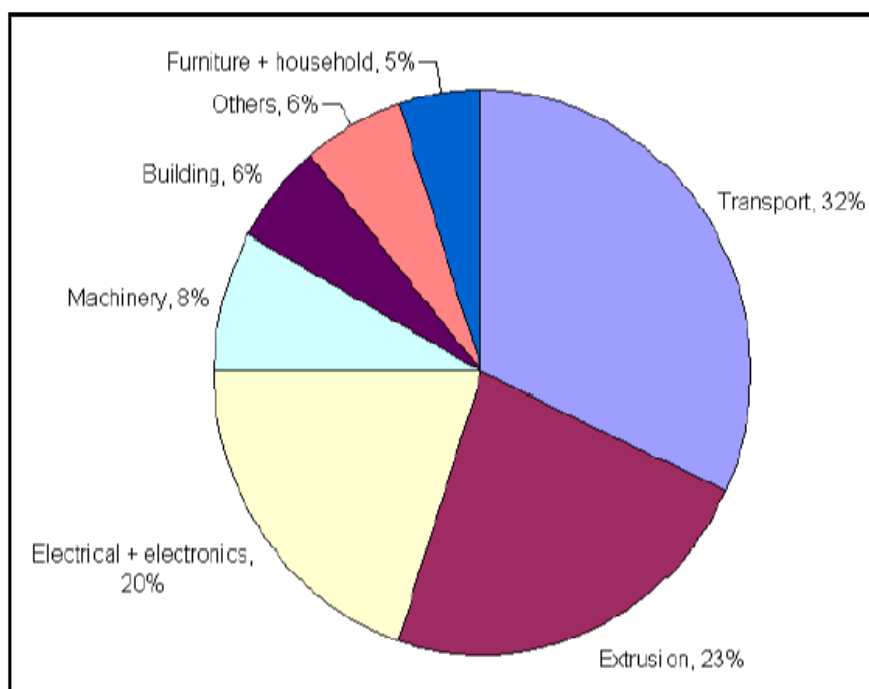


Figure 9.3 : Principaux domaines d'application des polyamides

Les polyamides se prêtent bien aux moulages. Ils présentent à la fois des propriétés de dureté, de fragilité et de résistance à l'abrasion, au rétrécissement et à la chaleur. Certains polyamides sont particulièrement flexibles et insensibles à l'impact. Ils offrent une bonne résistance à la détérioration par l'alkali, aux produits pétroliers et aux solvants organiques. Ils sont par contre très sensibles au phénol chaud, aux formaldéhydes, aux rayonnements ultraviolets et aux acides minéraux. La plupart des polyamides présentent des propriétés d'auto-extinction en cas d'incendie.

Les polyamides sont principalement produits par sept fabricants d'Europe de l'Ouest. Dans l'ensemble, l'industrie des polyamides en Europe de l'Ouest a généré 1399 kilotonnes en 2002. Un résumé des volumes de production pour la période 2000 – 2002 est fourni au Tableau 9.1.

Année	2000	2001	2002
Production volume	1369 kt	1307 kt	1399 kt

Tableau 9.1 : Production de polyamides en Europe de l'Ouest durant la période 2000 - 2002

9.2 Procédés et techniques utilisés dans la production des polyamides

9.2.1 Polyamide 6

Le polyamide 6 compte parmi les plus utilisés en raison de la disponibilité importante de matières premières (caprolactame), de la vaste gamme d'applications et de sa facilité de production, de transformation et de recyclage, qui font de lui un produit à la fois simple d'utilisation et économiquement viable.

9.2.1.1 Généralités sur les processus

Le polyamide 6 peut être produit par polymérisation en continu ou en discontinu. Le procédé de polymérisation discontinu est plutôt utilisé pour modifier la formulation des polymères présentant une grande variété de masses moléculaires, le plus souvent, des grades de mélanges. Les réacteurs de polymérisation en continu ou colonnes VK (Vereinfacht Kontinuierlich) offrent une gamme de produits fabriqués plus réduite, mais une meilleure productivité, et c'est pourquoi ils sont utilisés pour la production de fibres textiles ou industrielles. Les procédés en continu peuvent être exploités avec un ou deux réacteurs fonctionnant en série.

Les principales étapes du processus de production du polyamide 6 sont décrites ci-dessous :

9.2.1.1.1 Polymérisation

En présence d'eau, l'anneau de caprolactame s'ouvre (hydrolyse) et les molécules linéaires se regroupent (polyaddition) pour produire une chaîne macromoléculaire dont la longueur est déterminée par la présence d'un terminateur de chaîne (acide acétique, par exemple).

9.2.1.1.2 Découpage

Le polymère fondu obtenu est extrudé au moyen d'une plaque percée de trous (filière) produisant des granulés cylindriques (« pastilles »).

9.2.1.1.3 Extraction

En raison de la réaction de polyaddition résultant d'un point d'équilibre, la conversion du caprolactame en PA 6 est efficace à 89-90 %, le reste étant composé de monomères et d'oligomères cycliques. Ces oligomères doivent être supprimés par un procédé d'extraction à l'eau chaude consistant à « laver » les granulés avec de l'eau déminéralisée circulant à contre-courant.

9.2.1.1.4 Séchage

A l'issue de l'extraction, les moisissures (12 à 13 % d'eau) présentes dans les granulés sont supprimées au moyen d'un flux d'azote chaud. Le PA 6 étant très réactif à l'oxygène, il convient d'utiliser de l'azote d'une extrême pureté.

9.2.1.1.5 Traitement des eaux d'extraction

Le caprolactame et les oligomères épurés par l'eau de lavage sont généralement réutilisés dans le procédé après concentration par évaporation de l'eau dans des échangeurs thermiques appropriés (colonnes de concentration). L'eau d'extraction peut aussi être traitée au moyen des techniques classiques de dépolymérisation et de distillation du lactame.

9.2.1.2 Polymérisation en continu du PA 6

Les matières premières (caprolactame, eau déminéralisée, régulateur de viscosité et opacificateur) sont mélangées afin d'alimenter en continu la partie supérieure d'un réacteur (colonnes de polymérisation).

La réaction se produit dans un délai de 15 à 20 heures et à une température inférieure à 300 °C, maintenue constante par l'utilisation d'huile diathermique (support de transfert de chaleur) permettant de réchauffer le réacteur. Au fur et à mesure qu'elle descend vers les parties inférieures du réacteur et au contact de zones de différentes températures, la solution caprolactame se réchauffe et la réaction de polymérisation du polyamide 6 a lieu. Le polyamide sort ensuite par une filière située au bas de la colonne afin d'être immédiatement refroidi, puis découpé en granulés dans une machine de découpage adaptée. La fumée générée durant la phase de refroidissement est collectée, puis dirigée vers une station d'épuration.

Les granulés sont lavés dans une tour d'extraction avec de l'eau déminéralisée circulant à contre-courant, afin d'éliminer les résidus de caprolactame non polymérisés en polyamide. A l'issue du lavage, l'eau déminéralisée contenant des concentrations élevées de caprolactame est dirigée vers une ligne de concentration permettant de récupérer à la fois le caprolactame et l'eau déminéralisée à des fins de recyclage.

Les granulés lavés entrent alors dans le dernier réacteur où ils sont séchés dans un flux d'azote chaud. Une fois secs, ils sont stockés dans des silos de stockage au moyen d'un système transporteur pneumatique.

La Figure 9.4 présente un schéma de principe simplifié du procédé.

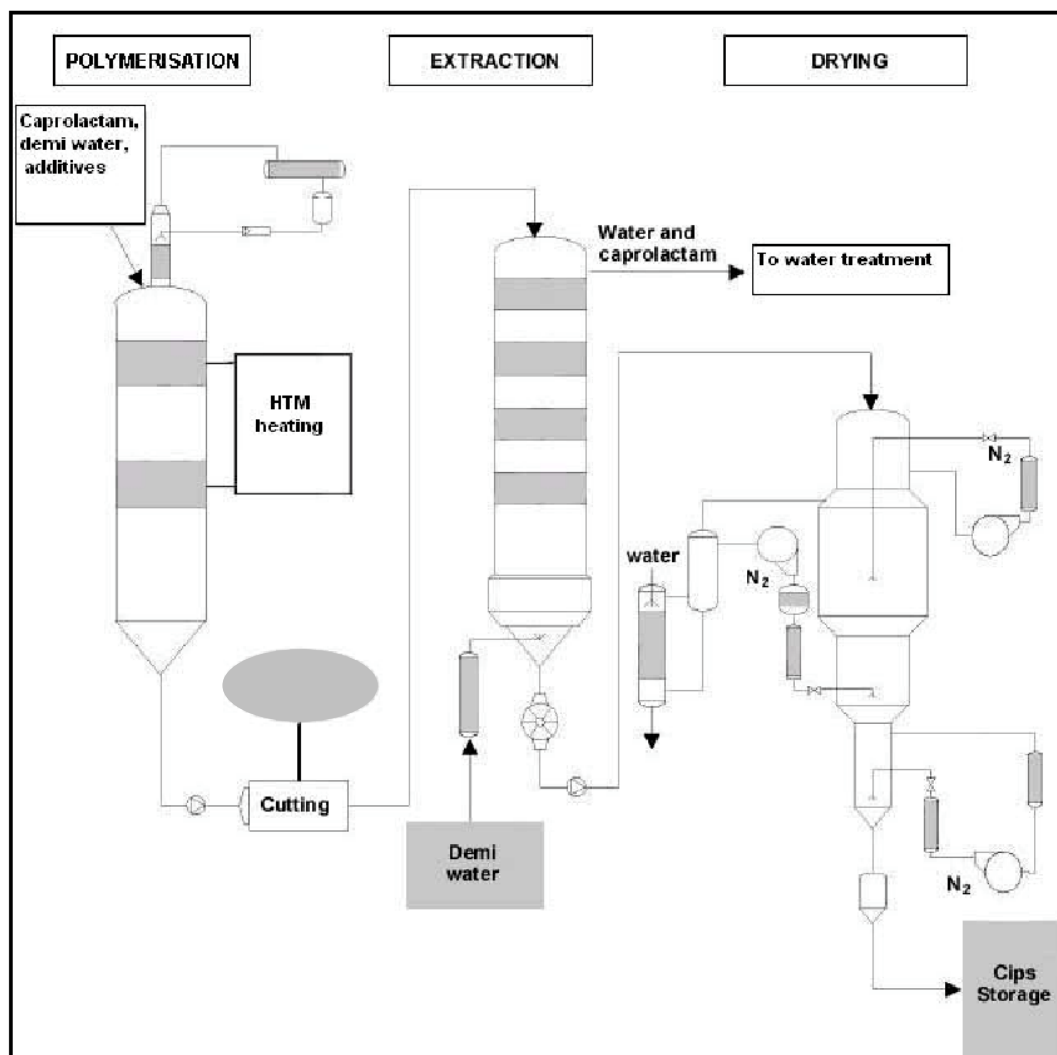


Figure 9.4: Schéma de principe du procédé de polymérisation en continu du PA 6

9.2.1.3 Polymérisation en discontinu du PA 6

Les matières premières (caprolactame, eau déminéralisée, etc.) sont mélangées dans un homogénéisateur. Le mélange est ensuite transféré dans un réacteur autoclave, dont la température (250 à 270 °C) et la pression sont régulées de manière à obtenir un polymère correspondant aux spécifications requises.

Lorsque le produit répond aux spécifications requises, la réaction est interrompue et le polymère est transféré vers un réservoir d'extrusion tandis que l'azote est maintenue dans le réacteur. Le polymère fondu est extrudé sous forme de fils au moyen d'une plaque filière, refroidi dans un bain d'eau, puis découpé en granulés.

La fumée générée durant cette phase est collectée, puis dirigée vers une station d'épuration adaptée.

Les granulés sont lavés dans une tour d'extraction avec de l'eau déminéralisée circulant à contre-courant, afin d'éliminer les résidus de caprolactame non polymérisés en polyamide. A l'issue du lavage, l'eau déminéralisée contenant des concentrations élevées de caprolactame est dirigée vers une ligne de concentration permettant de récupérer le caprolactame et l'eau déminéralisée à des fins de recyclage.

Les granulés lavés entrent alors dans le dernier réacteur où ils sont séchés dans un flux d'azote chaud. Une fois secs, ils sont stockés dans des silos de stockage au moyen d'un système transporteur pneumatique.

La Figure 9.5 présente un schéma de principe simplifié du procédé.

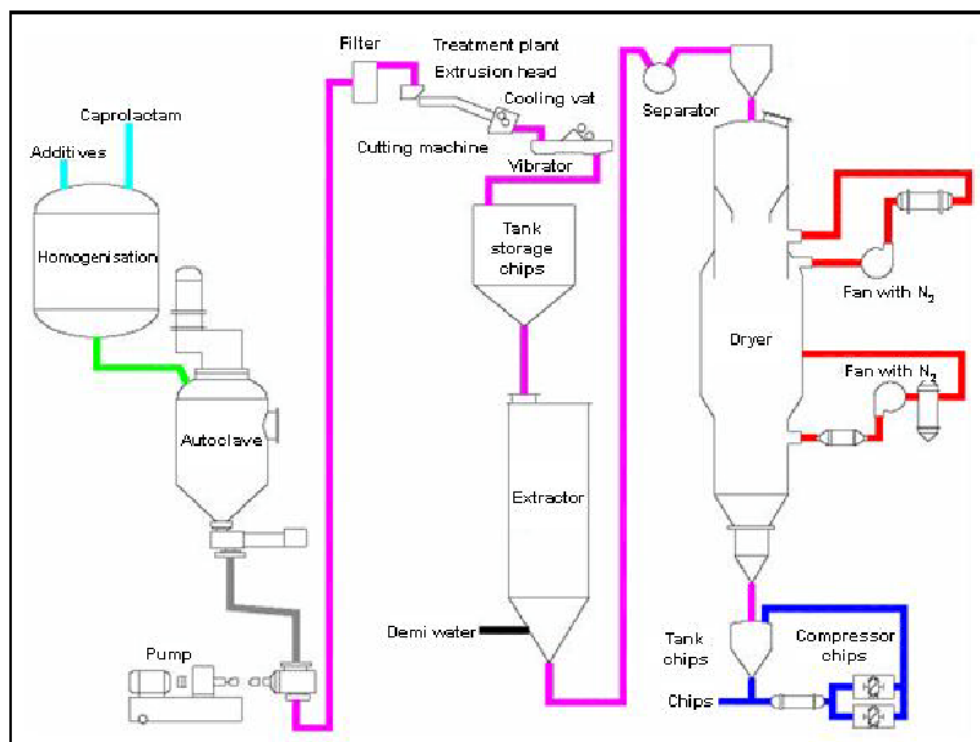


Figure 9.5: Schéma de principe du procédé de polymérisation en discontinu du PA 6

9.2.2 Polyamide 66

9.2.2.1 Procédés génériques

Même si d'autres types de polyamides occupent une place non négligeable sur le marché mondial dans certains domaines d'application, le polyamide 6 et le polyamide 66 représentent toujours plus de 90 % de la production mondiale.

La principale source de matière première pour la production de polyamide 66 est une solution aqueuse de sel organique obtenue par la réaction chimique du 1,6-hexaméthylènediamine et du 1,6 acide hexanedicarboxylique (acide adipique), également appelé sel synthèse de AH, sel 66 ou sel de nylon.

Le sel de nylon est préparé en solution homogène d'une concentration de 52 à 53 %. Le produit est réactif à l'oxygène et est conservé dans des réservoirs de stockage dans une atmosphère azotée.

Le polyamide 66 est fabriqué par polymérisation du sel de nylon (monomère) en solution. Il est possible de produire différents grades de polymères dont les caractéristiques dépendent des traitements requis en aval (filage, mélange, etc.) et de l'application spécifique au produit final, au sein des groupes de produits dans lesquels le polyamide 66 est utilisé (textiles, tapis, fibres industrielles, résines industrielles, etc.).

D'une manière générale, il existe deux procédés de production du PA 66 :

- par polymérisation continue
- par polymérisation discontinue.

L'obtention d'un polymère de masse molaire élevée requiert une étape supplémentaire appelée :

post polymérisation à l'état solide.

9.2.2.2 Polymérisation continue du PA 66

Le réacteur est alimenté en permanence avec une solution de sel de nylon, et une solution du même type est transformée en continu, en polyamide 66, en suivant les étapes du procédé. Le procédé en continu est mieux adapté à la production du polymère en grande quantité (par exemple, le polyamide 66 standard de

viscosité moyenne, ou le polyamide 66 pour les fils). Les fils de polyamide peuvent être obtenus dans une installation de filage par fusion continue directement connectée aux équipements de polymérisation.

Le sel de nylon (concentré à 52 % et chauffé à 65 °C) issu du réservoir de stockage est d'abord pompé à une concentration où, en chauffant la solution à 110 °C environ, une partie de l'eau s'évapore, augmentant ainsi la concentration en sel jusqu'à 72 %. La vapeur d'eau ressort du concentrateur sous forme de condensât, qui est collecté dans un réservoir.

La solution salée est ensuite pompée dans des réchauffeurs afin que sa température atteigne 212 °C avant d'entrer dans le réacteur de polymérisation. Formé d'un conduit et fonctionnant à une pression d'environ 18 bars : celui-ci est composé de plusieurs zones (généralement trois) chauffées à différentes températures (de 212 à 250 °C).

La condensation entre les deux composants monomères commence lors du passage dans le conduit du réacteur, et la conversion du sel de nylon en polyamide 66 et en eau s'effectue progressivement. Afin d'augmenter le taux de conversion de pré-polymérisation, l'eau est retirée du réacteur sous forme de vapeur, ce qui a pour effet d'entraîner l'extraction d'une certaine quantité d'hexaméthylène-diamine qui devra être compensée par la suite.

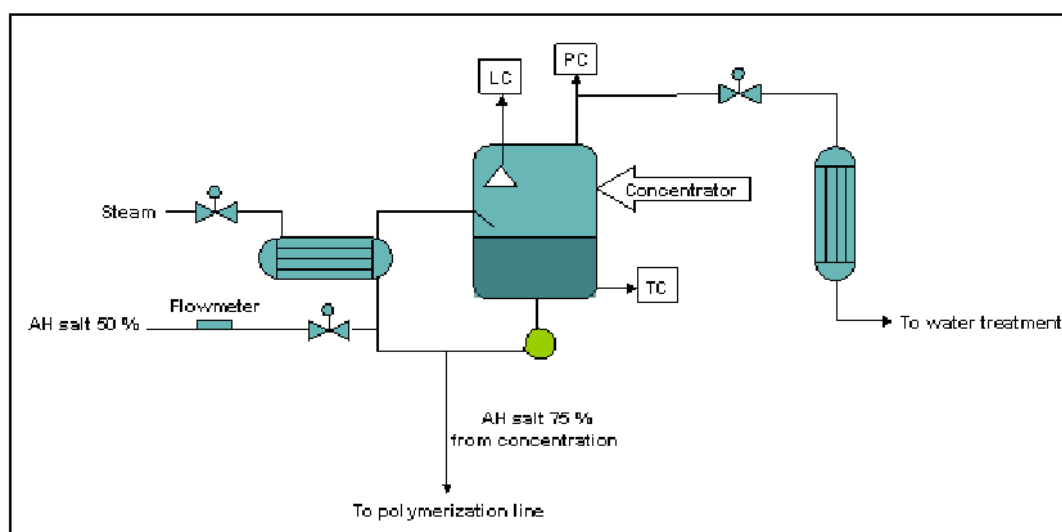
Le procédé de dégagement de l'eau et le niveau de polymérisation sont contrôlés par les paramètres de température et de pression définis. A la sortie du réacteur, la pression du flux de polymère est abaissée dans un **flasher**. Cet appareil permet d'élever la température jusqu'à 280 °C et de réduire la pression jusqu'à 1 bar. La vapeur produite est alors séparée du polymère au moyen d'un cyclone (ou autre appareil approprié), puis condensée par refroidissement.

Le passage du flux de polymère fondu dans un produit de finissage à une température de 285 °C (entraînant la libération des eaux résiduelles pour atteindre la masse moléculaire moyenne appropriée) permet d'obtenir le degré de viscosité final voulu.

Lorsque aucun procédé de filage n'est exploité, le polymère est extrudé en brins au moyen d'une filière ; ces brins sont immédiatement refroidis dans l'eau, puis découpés en granulés dans une machine de découpage. Les granulés de polymère humides sont collectés dans un réservoir de stockage intermédiaire avant d'être dirigés vers les unités de séchage où le polyamide 66 est ensuite séché dans un flux d'azote. Une fois secs, ils sont transportés dans des silos de stockage au moyen d'un système pneumatique.

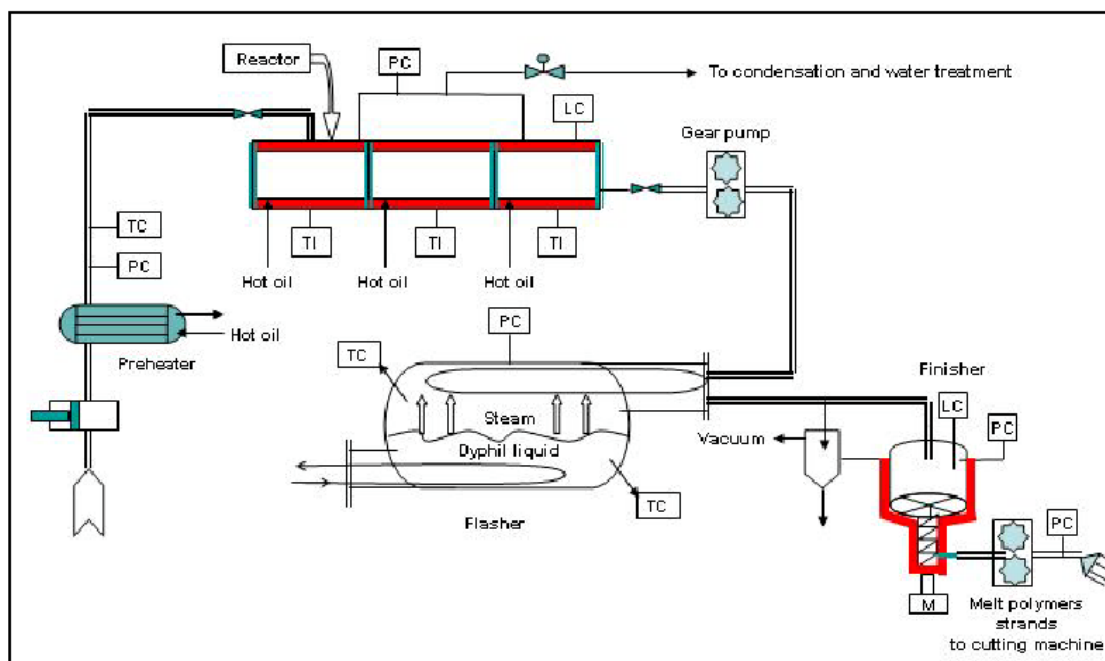
Le condensât d'eau issu des différentes étapes du procédé de polymérisation est recueilli dans un réservoir avant d'être transféré vers le réservoir principal de collecte des eaux usées. Les événements présents dans les réservoirs de stockage sont connectés à un collecteur principal qui les relâche dans l'atmosphère au travers d'un épurateur avant d'être nettoyé à l'eau.

La Figure 9.6 présente un schéma de principe simplifié du procédé de concentration du sel préalable au procédé de polymérisation présenté à la Figure 9.7.



(CN = Contrôle du niveau, CP = Contrôle de la pression, CT = Contrôle de la température)

Figure 9.6 : Schéma de principe du procédé de concentration du sel pour la production de PA 66



(CN = Contrôle du niveau, CP = Contrôle de la pression, CT = Contrôle de la température, IT = Isolation thermique)

Figure 9.7 : Schéma de principe du procédé de polymérisation en continu du PA 66

9.2.2.3 Polymérisation discontinue du PA 66

La polymérisation discontinue s'effectue dans des réacteurs autoclaves fonctionnant par cycle de phases à des températures élevées et des paramètres de temps et de pression soigneusement définis afin d'assurer la conversion progressive du monomère en polymère. La configuration de l'installation permet d'optimiser les séquences des différents autoclaves, assurant ainsi une meilleure continuité de production. Les faibles quantités produites à chaque lot et la plus grande flexibilité offerte par le procédé rendent le procédé par lots mieux adapté à la production de polyamides spéciaux. La polymérisation discontinue, utilisant une certaine quantité de caprolactame et de sel de nylon, est également adaptée à la production de copolymères de polyamide 6 et 66.

La solution aqueuse de sel de nylon concentré à 52 - 53 % constitue la principale source de matière première pour la polymérisation discontinue du polyamide 66. Etant donné le type de procédé et les caractéristiques du polymère fini, d'autres produits chimiques et additifs (notamment des agents anti-mousse, régulateurs de masse moléculaire, lubrifiants, agents délustrants, etc.) sont ajoutés en quantités contrôlées avant le début de la polymérisation. La nature et la quantité de certains de ces additifs varient en fonction de l'application qui doit être faite du polyamide 66 final, en particulier en ce qui concerne le régulateur de masse moléculaire (un acide monocarboxylique), dont dépend la stabilité de la viscosité finale du polymère.

La polymérisation discontinue s'effectue dans des autoclaves. La solution aqueuse de sel de nylon provenant du réservoir de stockage est traitée à différents niveaux de température et pression. La séquence du cycle d'exploitation est d'abord définie de manière à permettre l'évaporation partielle de l'excès d'eau contenue dans la solution (par exemple, une concentration à 70 %). Par la suite, en raison de l'apport thermique continu, la température augmente progressivement, ce qui entraîne l'augmentation de la pression. C'est dans ces conditions que débute la polycondensation. Pour permettre à la réaction de se poursuivre, l'eau est extraite du réacteur sous forme de vapeur via une vanne de régulation servant à maintenir une pression constante. Lorsque la température de la masse atteint environ 275 °C, la pression diminue progressivement jusqu'à atteindre la pression atmosphérique. Le taux de dépressurisation est un paramètre critique dont le contrôle est assuré par un logiciel dédié.

A ce stade, le fait de maintenir le polymère dans un état stable durant le finissage permet d'atteindre le degré de viscosité voulu pour le polyamide. La pression constatée durant la phase de finissage est légèrement supérieure à la pression atmosphérique ou sous vide, selon le procédé et la présence ou non de

catalyseurs. L'autoclave est alors mis sous pression et le produit fondu est extrudé en brins au moyen d'une filière. Les brins sont immédiatement refroidis dans l'eau, puis découpés en granulés.

Dans les installations modernes, le contrôle et la surveillance de l'ensemble des paramètres de procédé du cycle et de toutes les lignes de production sont assurés par un système de contrôle décentralisé (DCS, Distributed Control System).

Les granulés séparés de l'eau sont temporairement stockés et, selon le type de polymère, envoyés via des transporteurs pneumatiques vers différents post-traitements, comme par exemple le séchage du polyamide 66 à un degré d'humidité finale donné ou la post polymérisation à l'état solide. Ce dernier procédé peut être utilisé pour augmenter la masse moléculaire moyenne afin de produire du polyamide 66 à viscosité élevée destiné à des applications spécifiques. Ceci peut s'effectuer en mode discontinu comme en mode continu, mais dans tous les cas, il conviendra de procéder à l'extraction de l'oxygène afin d'éviter toute dégradation du polymère. Dans le cas du procédé en continu, un flux d'azote peut remplacer l'utilisation d'un vide, le flux d'azote permettant dans ce cas de transporter la petite quantité d'eau générée.

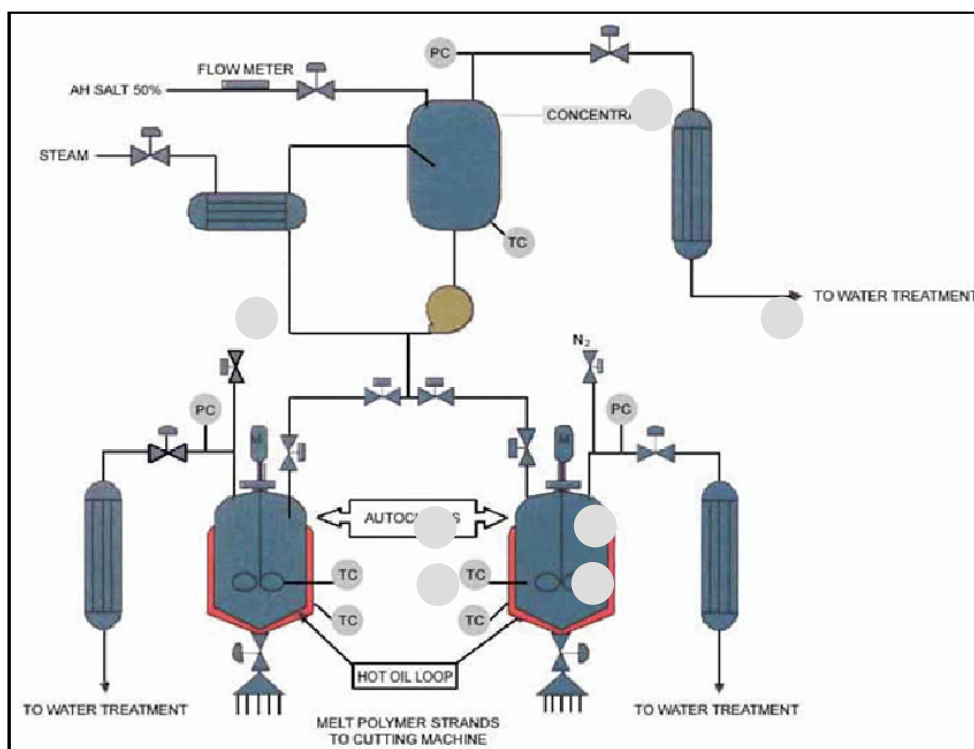
Les granulés de polyamide 66 final, de différents niveaux de qualité, sont acheminés vers des silos de stockage au moyen de transporteurs pneumatiques.

Toute la vapeur d'eau extraite de l'autoclave au cours du cycle de polymérisation est condensée et récupérée dans un réservoir de service. Elle est ensuite stockée dans le réservoir principal de récupération des eaux usées à des fins d'homogénéisation avant d'être acheminée vers un système de traitement des eaux résiduelles.

Des émissions gazeuses sont considérées comme justifiées durant les phases de remplissage, de rinçage à l'azote et de dépressurisation des autoclaves. Ces émissions, ainsi que les événements issus du système de condensation des eaux de traitement et autres résidus d'aspiration provenant de certains équipements de l'installation, sont lavés tous ensemble dans un épurateur avant d'être rejetés dans l'atmosphère.

La concentration des contaminants présents dans l'eau de lavage est maintenue à un niveau contrôlé remplaçant partiellement l'eau du circuit de lavage par de l'eau fraîche. Celle-ci est ensuite purgée avec le flux principal des eaux usées.

La Figure 9.8 présente un schéma de principe simplifié du procédé.



(CP = contrôle de la pression, CT = contrôle de la température)

Figure 9.8 : Schéma de principe du procédé de polycondensation en discontinu du PA 66

9.2.3 Techniques de filage

9.2.3.1 Généralités sur les processus

Les polyamides sont principalement utilisés pour la production de fils et fibres destinés à différentes applications comme :

- fibres textiles, fibres continues utilisées dans l'industrie textile
- fibres industrielles, fibres continues utilisées pour des applications techniques
- fibres discontinues, utilisées pour le revêtement de sols textiles et les vêtements
- fibres BCF (Bulk Continuous Filament) pour le revêtement de sols textiles.

Les principales étapes du filage des polyamides sont décrites ci-dessous :

9.2.3.1.1 Stockage et post polymérisation

Les granulés de polyamide doivent être stockés dans une atmosphère inerte, par exemple dans des silos neutralisés (« inertisés ») avec de l'azote à haut degré de pureté. Si le polyamide 6 peut être intégré au procédé de filage tel qu'il est issu du procédé de polymérisation, le polyamide 66, lui, est habituellement soumis à séchage afin d'élever son taux de viscosité de 10 à 20 % en fonction des caractéristiques requises pour le produit final (par exemple, un degré de viscosité plus élevé est requis pour les fils haute ténacité).

9.2.3.1.2 Filage

Les granulés de polyamide sont fondus dans un appareil spécial à une température d'environ 300 °C, puis acheminés par un conduit chauffé jusqu'aux têtes de filage. C'est là que sont produits les fils. Chaque fil est constitué d'un nombre de filaments différent provenant d'une même filière, ce qui confère au produit final des propriétés spécifiques.

Les dimensions des fils sont généralement exprimées en deniers (poids en grammes d'une longueur de 9000 mètres de fils) : un titrage bas (inférieur à 100 deniers) sert généralement à caractériser des fibres textiles, un titrage élevé (jusqu'à quelques milliers de deniers) sert à caractériser des fils BCF et techniques.

9.2.3.1.3 Etirage et bobinage

Après avoir été refroidis à l'air conditionné, les fils sont soumis à différents traitements destinés à leur conférer les caractéristiques requises :

- entremêlement par jets d'air comprimé destinés à lier les filaments constituant chaque fil
- finissage par ajout de produits chimiques destinés à conférer des propriétés antistatiques et antibactériennes
- étirage thermique-mécanique/texturation/fixage thermique destinés à obtenir les propriétés mécaniques requises.

Les fils sont habituellement enroulés en bobines ; toutefois, ils peuvent aussi être découpés et mis en balles (fibres artificielles et synthétiques à filer).

9.2.3.2 Traitement des fils textiles

Les fibres polyamides résultent de la fusion et du filage du polymère, généralement produit sous forme de boulettes (pastilles).

Les granulés de polyamide sont introduits dans un mélangeur (extrudeuse) pour y être fondus. Dans certains cas, le polymère fondu est directement issu de la polymérisation (filage direct) ; sinon, dans le cas du polyamide 66, il provient de la post polymérisation.

Le polyamide est pompé et acheminé dans des conduits chauffés jusqu'aux têtes de filage pour y être filé par la filière. La régulation du flux sortant des orifices de la filière s'effectue au moyen de pompes volumétriques. Les filaments sont immédiatement refroidis à l'air et regroupés afin de produire une ou plusieurs lignes. La fumée générée durant la phase de refroidissement est collectée, puis dirigée vers une station d'épuration.

Les lignes de fil sont entremêlées par des jets d'air comprimé, puis lubrifiées par ajout de produits chimiques spécifiques (ensimage de filature) ce qui confère aux fils les propriétés physiques requises. Les fumées et les effluents produits durant cette phase sont acheminés vers une station de traitement.

Enfin, les fils sont enroulés à haute vitesse (jusqu'à 6000 m/min) dans un appareil spécial (machine d'enroulage) produisant des bobines de 10 à 20 kg. D'autres technologies (FOY, FDY) nécessitent un étirage préalable des rouleaux avant le bobinage des fils.

Les bobines sont ensuite triées et emballées dans des cartons ou conditionnées sur des palettes.

Toutes les zones de traitement sont climatisées.

La Figure 9.9 présente un schéma de principe simplifié du procédé.

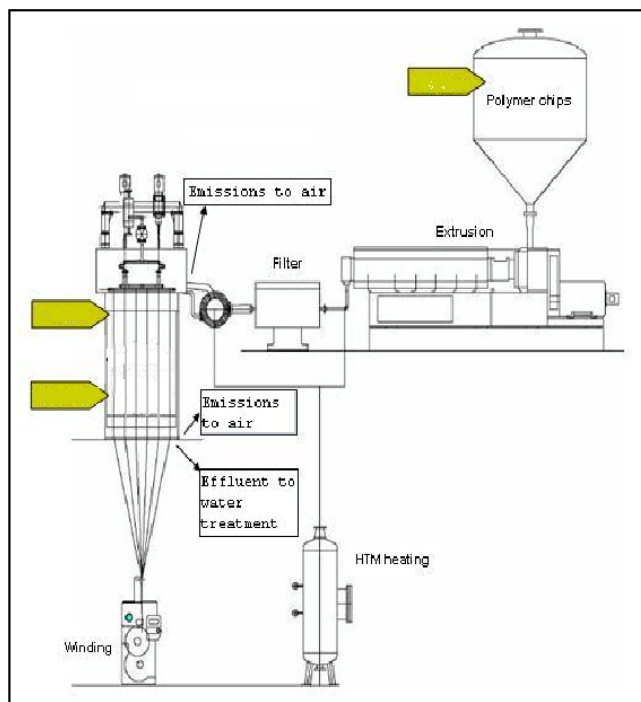


Figure 9.9 : Schéma de principe du procédé de filage des fils textiles

9.2.3.3 Traitement des fils techniques

La principale différence qui caractérise la production des fils techniques par rapport aux procédés préalablement décrits est la présence d'une phase comportant différents niveaux d'étirage avant bobinage des fils. Cette phase est nécessaire pour conférer aux fils des propriétés de haute ténacité. Les phases de fusion et de filage sont identiques à celles décrites pour les fils textiles.

Les fils sont ensuite étirés sur quatre laminoirs dont les galettes chauffées provoquent des émissions de fumées qui sont collectées et envoyées vers la station d'épuration.

Enfin, les fils sont enroulés à une vitesse élevée sur un appareil spécial (machine d'enroulage) produisant des bobines. Celles-ci sont ensuite triées et emballées dans des cartons ou conditionnées sur des palettes.

Toutes les zones de traitement sont climatisées.

La Figure 9.10 présente un schéma de principe simplifié du procédé.

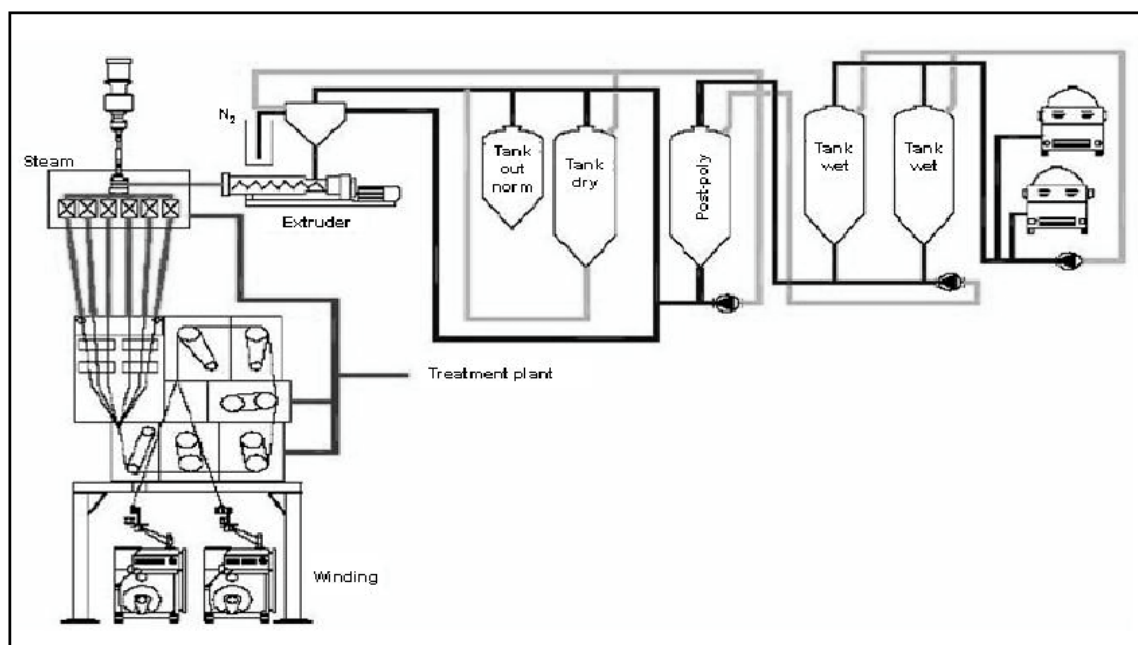


Figure 9.10: Schéma du procédé de filage des fils techniques

9.2.3.4 Traitement des fibres artificielles et synthétiques à filer

Les phases de fusion et de filage sont pratiquement identiques à celles décrites pour les fils textiles.

A l'issue de la phase d'ensimage de filature, les filaments passent sur des rouleaux de renvoi et sont assemblés pour former un câble. Celui-ci est ensuite acheminé par l'unité de dévidage vers une unité spécifique où il est disposé dans des cylindres, puis sous un cantre.

Les câbles contenus dans certains cylindres sont regroupés puis introduits dans différents supports équipés de galettes (chauffées ou non). Entre deux supports, le câble peut être chauffé à la vapeur.

Dans ce cas, il est frisé mécaniquement, puis thermofixé. Les fumées générées durant la phase de thermofixation sont collectées, puis dirigées vers une station d'épuration adaptée.

Après un finissage à l'huile, le câble est coupé au moyen d'une machine de découpage rotative. Les fibres découpées sont regroupées dans un tunnel de récupération avant d'être acheminées vers la presse à résidus par voie mécanique ou pneumatique.

La Figure 9.11 présente un schéma de principe simplifié du procédé.

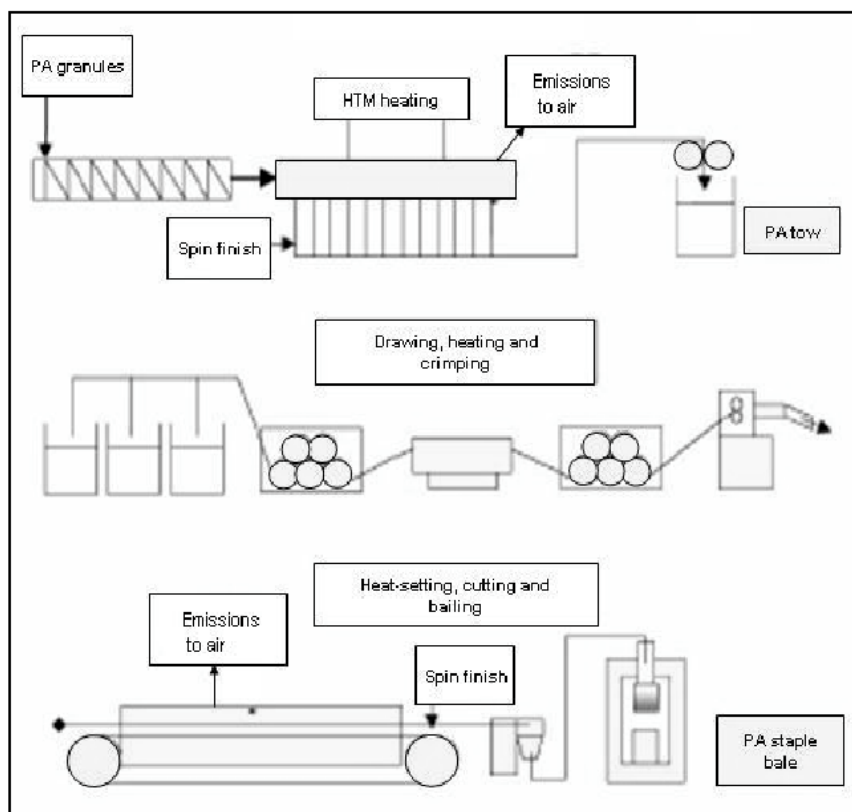


Figure 9.11 : Schéma de principe du traitement des fibres discontinues

9.2.3.5 Traitement des fils BCF

Les initiales BCF (Bulked Continuous Filament) indiquent que le fil est fabriqué selon un procédé de filage, d'étirage et de texturation en continu, réalisé en une seule étape. Le produit final se caractérise par un aspect assez grossier, dont provient l'appellation.

Les phases de fusion et de filage sont pratiquement identiques à celles décrites pour les fils textiles (Section 9.2.3.2).

Enfin, les fils sont enroulés à une vitesse élevée sur un appareil spécial (machine d'enroulage) produisant des bobines. Celles-ci sont ensuite triées et emballées dans des cartons ou conditionnées sur des palettes.

Toutes les zones de traitement sont climatisées.

La Figure 9.12 présente un schéma de principe simplifié du procédé.

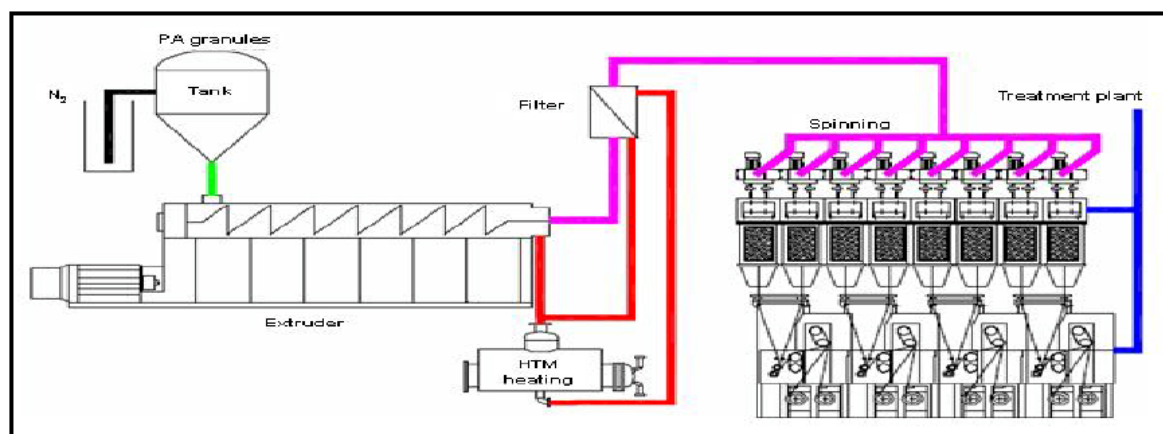


Figure 9.12 : Schéma du procédé de traitement des fils BCFs

9.3 Niveaux d'émission et de consommation actuels

[4, APME, 2004], [28, Italie, 2004]

9.3.1 Production de polyamides

Les niveaux d'émission et de consommation à partir des procédés de production sont récapitulés dans les Tableaux suivants : 9.3, 9.5, 9.6, 9.7 et 9.8.

9.3.2 Filage des polyamides

Les niveaux d'émission et de consommation à partir des procédés de filage sont récapitulés dans les Tableaux suivants : 9.4, 9.9 et 9.10.

9.3.3 Sources potentielles de pollution des procédés de production de polyamide

Les procédés de production discontinus ont généralement un impact plus important sur l'environnement en raison des procédures de démarrage et d'arrêt des différents cycles de production.

9.3.3.1 Energie

Les procédés requièrent une alimentation en énergie électrique et thermique et un moyen de transfert de vapeur et de chaleur (HTM), ainsi qu'une alimentation en eau froide pour le système de chauffage et de ventilation et de climatisation (HVAC) dans le cas des procédés de filage. L'installation d'une unité de cogénération peut permettre une meilleure utilisation de l'énergie, mais influe sur la quantité d'émissions gazeuses générées par le site de production.

9.3.3.2 Eau

D'une manière générale, de grandes quantités d'eau sont nécessaires pour le refroidissement des matières premières et des installations. Il est préférable d'utiliser de l'eau fraîche provenant de rivières ou de puits, puis de la déverser à une température plus élevée. Si les quantités à disposition ne sont pas suffisantes, il convient d'installer un système en circuit fermé (tour de refroidissement), ce qui entraîne une augmentation de la consommation d'énergie. Il est aussi souvent nécessaire d'utiliser des systèmes de refroidissement en circuit fermé pour réduire les transferts de chaleur vers les eaux de surface.

9.3.3.3 Eaux usées

Lors de la fabrication du PA6, la plus grande partie des volumes d'eau utilisés pour la polymérisation est recyclée. Seuls de petits volumes sont déversés dans la nature et remplacés par de l'eau fraîche déminéralisée. Les substances polluantes sont principalement le caprolactame (<0,1 % de la teneur en eau), le diamine, l'acide dicarboxylique, l'hydroxyde de sodium et l'acide chlorhydrique (ces deux derniers proviennent des équipements de déminéralisation utilisés). Il peut exister des traces d'additifs dans le cas des polymères spéciaux. Les installations de réduction des émissions gazeuses génèrent également des eaux usées. Dans le cas des procédés de filage, ces installations constituent la principale source d'eau contaminée. Les substances polluantes produites peuvent faire l'objet d'un traitement biologique des eaux usées ; toutefois, ce procédé doit intégrer des technologies de bionitrification et de biodénitrification.

Lors de la fabrication du PA6, l'eau de réaction générée durant le procédé de polymérisation et l'eau de solution du monomère (environ 1,2 t/t de sel de nylon), qui sont évacuées sous forme de vapeur, peuvent contenir des composants organiques (principalement de l'hexaméthylènediamine et du cyclopentanone) et inorganiques (principalement de l'ammoniaque). Dans le cas de polymères spéciaux ou de copolymère 66/6, les substances polluantes peuvent inclure des additifs volatiles. La quantité de contaminants dépend des paramètres de procédé mais aussi des technologies utilisées et de la configuration de l'usine. En outre, de petites quantités d'eaux usées peuvent être générées en cas d'épuration à l'eau des gaz émis. Des opérations régulières de nettoyage des équipements peuvent contribuer à produire des volumes supplémentaires d'eaux usées en discontinu [46, TWGComments, 2005].

Dans les deux cas, les substances polluantes produites peuvent faire l'objet d'un traitement biologique des eaux usées ; toutefois, ce procédé doit intégrer des technologies de bionitrification et de biodénitrification.

Les eaux usées peuvent également être recyclées après traitement biologique et filtration sur membrane [www.dupont.zenit.de].

Le tableau 9.2 présente les données concernant les eaux usées provenant de la fabrication de polyamides.

	Eaux usées m ³ /t PA
PA 66	1,5 - 3
PA 6	1-3

Tableau 9.2 : Données relatives aux eaux usées liées à la fabrication de polyamides
[36, Retzlaff, 1993]

9.3.3.4 Emissions gazeuses

Pour le PA6, la phase de découpage constitue la principale source d'émissions gazeuses : les fumées contiennent du caprolactame qui peut être facilement retiré en lavant les tours. D'autres émissions dans l'air peuvent être évitées grâce à l'utilisation de joints hydrauliques. Dans le cas des procédés de filage, des fumées sont générées à la sortie de la filière et au cours des phases d'entremêlement/d'étirage/de texturation et de fixage thermique : la première source d'émissions contient principalement du caprolactame, qui peut être facilement retiré en lavant les tours, la seconde contient des vapeurs d'huile de finissage qui peuvent être retirées au moyen de filtres mécaniques, de précipitateurs électrostatiques ou d'épurateurs.

Les émissions de HTM doivent normalement être filtrées au moyen de charbon actif. Les fumées de combustion émises par le HTM et les chaudières à vapeur doivent également être prises en considération.

Pour le PA66, les principales sources d'émissions dans l'air sont [46, TWGComments, 2005] :

- toute forme d'émissions atmosphériques dans le circuit de condensation :
- l'azote servant à sécher le polyamide et à inertiser les installations
- les fumées de combustion émises par les réchauffeurs du circuit d'huile diathermique
- l'air ayant servi au pré-séchage du polyamide 66 à l'issue du découpage, et au transport par voie pneumatique des granulés vers les silos de stockage.

9.3.3.5 Déchets

Les résidus de polyamide 6 sont généralement recyclés dans des mélanges et seule une petite partie d'entre eux (impuretés) est déposée en décharge contrôlée. Les déchets dangereux sont principalement produits au cours des cycles de maintenance programmés (par exemple, solvant servant au nettoyage du réacteur avant le démarrage de celui-ci à la suite d'une longue période d'inactivité). Les autres déchets sont principalement constitués de résines usées issues des équipements de déminéralisation, et de boue provenant de la station de traitement biologique des eaux usées. Des matériaux d'emballage sont utilisés en petites quantités, car la principale source de matière première (caprolactame) et la plus grande partie des granulés de polymère sont transportés au moyen de camions-citernes.

9.3.3.6 Emissions sonores

Les principales émissions sonores durant le procédé de polymérisation proviennent du découpage des granulés de polyamide, de l'utilisation des soufflantes à azote, du transport par voie pneumatique des granulés de polymère, ainsi que du fonctionnement de la tour de refroidissement et de la station électrique. Dans les procédés de filage, les équipements HVAC constituent la principale source de nuisance sonore externe, toutes les autres sources (bobineuses et extrudeuses) étant généralement installées dans des bâtiments fermés.

		PA6				PA66			
		Procédé continu		Procédé discontinu		Procédé continu		Procédé discontinu	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Consommation									
Energie totale	MJ/tonne	6500	7000	9500	10000	5700	7500	5050	7250
Eau	tonne/tonne	19	25	7	7	130	150	140	160
Caprolactame	tonne/tonne	1	1	1					
Sel AH	tonne/tonne					1,162	1,163	1,165	1,167
Emissions									
Caprolactame dans l'air	g/tonne	6	10	10	20				
COV dans l'air	g/tonne					10	30	15	40
HTM	g/tonne	30	35	0	0				
DCO avant traitement des eaux	g/tonne	4300	5700	5000	6000	4500	6000	5300	7300
Déchets									
Déchets polymères	kg/tonne	0	0	5	5	0	0,1	0	0,2
Déchets dangereux	kg/tonne	0,2	0,5	0	0	0,2	0,5	0,2	0,5
Autres déchets	kg/tonne	3	3,5	15	20	3	3,5	15	20
Emissions sonores									
Emissions sonores sur le site	dB					60	65	60	65
Emissions sonores dans l'enceinte	dB		65	50	60	50	55	50	55

Tableau 9.3 : Niveaux d'émission et de consommation issus des procédés de production des polyamides
[28, Italie, 2004]

		Fibres textiles				Fibres industrielles			
		PA6		PA66		PA 6 Discontinu		PA 6 BCF/technique	
		Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.	Min.	Max.
Consommation									
Energie totale	MJ/tonne	8000	8500	20000	30000	12000	15000	9400	9700
Eau	tonne/tonne	42	53	13	17	32	40	5	5
PA 6/PA 66	tonne/tonne	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ensimage de filature	kg/tonne	13	15	9	10	17	19	10	11
Emissions									
Caprolactame dans l'air	g/tonne	30	35	0	0	35	50	10	20
COV dans l'air	g/tonne	600	750	100	300	300	500	200	350
HTM	g/tonne	30	35	25	35	30	35	0	0
DCO avant traitement des eaux	g/tonne	2000	2600	2500	3700	5500	6800	5000	6000
Déchets									
Déchets polymères	kg/tonne	0	0	0	0	0	0	5	5
Déchets dangereux	kg/tonne	6,0	7,0	0,0	0,5	5,0	6,5	0,0	0,0
Autres déchets	kg/tonne	26	32	15	20	6,5	9,5	15	20
Emissions sonores									
Emissions sonores dans l'enceinte	dB		65		65		65	50	60

Tableau 9.4 : Niveaux d'émission et de consommation issus des procédés de production des polyamides
[28, Italie, 2004]

	Unité	Fourchette	Commentaire
Consommation			
Energie totale	MJ/t	6500 - 7000	
Eau	m3/t	11,6 - 25	Principalement pour le refroidissement
Capro-lactame	t/t	1 - 1,15	Valeurs peu élevées en raison de la récupération directe récupération directe
Déversements dans l'eau			
DCO	g/t	4300 - 9982	Valeurs élevées en raison de la réduction du COV
Caprolactame	g/t	6 - 10	Valeurs peu élevées correspondant à des valeurs DCO élevées
Emissions dans l'air			
HTM	g/t	30 - 35	Calculée à partir du bilan matière
Génération de déchets			
Déchets de polymères	kg/t	0	Recyclés dans le procédé
Autres déchets	kg/t	3,0 - 3,5	
Déchets dangereux	kg/t	0,2 - 0,55	Issus de la maintenance
Emissions sonores	dB	59,9 - 65	Hors de l'enceinte

Tableau 9.5 : Valeurs d'émission et de consommation issues du procédé de production en continu du PA6
[4, APME, 2004]

	Unité	Fourchette	Commentaire
Consommation			
Energie totale	MJ/t	4500 - 13500	Large fourchette liée au type de réacteurs et de produits spécialisés
Eau	m3/t	2,6 - 32,4	Principalement pour le refroidissement
Caprolactame	t/t	1 - 1,13	Valeurs peu élevées en raison de la récupération directe
Déversements dans l'eau			
DCO	g/t	483 - 7600	Valeurs élevées en raison de la réduction du COV
Caprolactame	g/t	0,068 - 49,8	Valeurs peu élevées correspondant à des valeurs DCO élevées
Emissions dans l'air			
COV	g/t	0,23 - 95,6	Valeurs peu élevées correspondant à des valeurs DCO élevées
Poussières et aérosols	g/t		Partiellement pris en compte comme COV
HTM	g/t	0	Mesurée
Génération de déchets			
Déchets de polymères	kg/t	5 - 6	Recyclés
Autres déchets	kg/t	7 - 34,7	
Déchets dangereux	kg/t	0 - 1,2	Issus de la maintenance
Emissions sonores	dB	50 - 70	Hors de l'enceinte

Tableau 9.6 : Valeurs d'émission et de consommation issues du procédé de production en discontinu du PA6
[4, APME, 2004]

	Unité	Fourchette	Commentaire
Consommation			
Energie totale	MJ/t	5300 - 6600	
Eau	m3/t	1,3 - 2,9	Principalement pour le refroidissement
Sel de nylon AH	t/t	1.16	
Déversements dans l'eau			
DCO	g/t	8000 - 11000	
Emissions dans l'air			
COV	g/t	200 - 412	
HTM	g/t		Incluse dans la valeur COV
Génération de déchets			
Déchets de polymères	kg/t	0	
Autres déchets	kg/t	3,0	
Emissions sonores	dB	59,9 - 65	Hors de l'enceinte

Tableau 9.7 : Valeurs d'émission et de consommation issues du procédé de production en continu du PA66
[4, APME, 2004]

	Unité	Fourchette	Commentaire
Consommation			
Energie totale	MJ/t	3300 - 7700	Fourchette liée au type de réacteurs et de produits spécialisés
Eau	m ³ /t	2,1 - 46	Principalement pour le refroidissement
Sel de nylon AH	t/t	1,16 - 1,18	
Déversements dans l'eau			
DCO	g/t	3045 - 14100	Valeurs élevées en raison de la réduction des COV
Emissions dans l'air			
COV	g/t	15 - 70	
Poussières et aérosols	g/t	0,16 - 2	
HTM	g/t	0 - 2	
Génération de déchets			
Déchets de polymères	kg/t	0 - 0,55	Déposés en décharge contrôlée
Autres déchets	kg/t	1,8 - 7,3	
Déchets dangereux	kg/t	0,03 - 1,2	Issus de la maintenance
Emissions sonores	dB	44 - 55	Hors de l'enceinte

Tableau 9.8 : Valeurs d'émission et de consommation issues du procédé de production en discontinu du PA66
[4, APME, 2004]

	Unité	Fourchette	Commentaire
Consommation			
Energie totale	MJ/t	8000 - 40000	Large fourchette liée au type de technologies et de produits spécialisés
Eau	m ³ /t	2,4 - 53	
Finissage	kg/t	5 - 22,4	Large fourchette liée au type de technologies et de produits spécialisés
Polymère	t/t	0,95 - 1,07	Lié au type de technologie utilisé (finissage, ramassage, fibre)
Déversements dans l'eau			
DCO	g/t	500 - 6800	
Caprolactame	g/t	25 - 117	Valeurs peu élevées correspondant à des valeurs DCO élevées
Emissions dans l'air			
COV	g/t	<1707	Lié au type d'ensimage de filature
Poussières et aérosols	g/t	70 - 515	Correspondant partiellement à la valeur COV
HTM	g/t	30 - 200	Correspondant partiellement à la valeur COV
Génération de déchets			
Déchets de polymères	kg/t	0 - 60	Recyclés
Autres déchets	kg/t	4 - 32	
Déchets dangereux	kg/t	0 - 10	
Emissions sonores	dB	50 - 70	Hors de l'enceinte

Tableau 9.9 : Valeurs d'émission et de consommation issues du procédé de filage des fils textiles
[4, APME, 2004]

	Unité	Fourchette	Commentaire
Consommation			
Energie totale	MJ/t	3200 - 15000	Large fourchette liée au type de technologies et de produits spécialisés
Eau	m ³ /t	0,15 - 40	Large fourchette liée au type de technologies et de produits spécialisés
Finissage	kg/t	5 - 35	Large fourchette liée au type de technologies et de produits spécialisés
Polymère	t/t	1 - 1,067	Lié au type de technologie mis en œuvre (finissage, ramassage, fibre)
Déversements dans l'eau			
DCO	g/t	<7126	
Capro-lactame	g/t	10 - 200	Valeurs peu élevées correspondant à des valeurs DCO élevées
Emissions dans l'air			
COV	g/t	<3100	Lié au type d'ensimage de filature
Poussières et aérosols	g/t	24 - 3950	Correspondant partiellement à la valeur COV
HTM	g/t	0 - 100	Correspondant partiellement à la valeur COV
Génération de déchets			
Déchets de polymères	kg/t	0 - 67,3	Recyclés
Autres déchets	kg/t	6 - 43	
Déchets dangereux	kg/t	0 - 10	
Emissions sonores	dB	40 - 72	Hors de l'enceinte

Tableau 9.10 : Valeurs d'émission et de consommation issues des procédés de traitement des fils PA BCF et des fibres discontinues
[4, APME, 2004]

10 FIBRES DE POLYETHYLENE TEREPHTALATE

[20, CIRFS, 2003]

10.1 Généralités

Les fibres de polyester ont été développées et brevetées au cours des années 40 et elles ont été commercialisées à partir des années 50. Elles représentaient, en 2000, la fibre textile synthétique la plus produite dans le monde avec un excédent global de 16 millions de tonnes par an. Une production supplémentaire de sept millions de tonnes, qui s'appuient sur les technologies identiques de l'industrie polymère, concerne le domaine des emballages (bouteilles) et des films à utilisation finale.

La croissance moyenne des fibres à utilisation finale au cours des 10 dernières années était de 6,5 % ; cette croissance concernait principalement des zones non européennes, les Etats-Unis d'Amérique et le Japon. En Europe, le taux de croissance pour 2001 et 2002 était d'environ 1,0 % avec une production totale de 3,234 kt en 2002. Le Tableau 10.1 indique les volumes de production européens pour la période 2000 – 2002.

Années	2000	2001	2002
Volume de production	3100 kt	3182kt	3234 kt

Tableau 10.1 : Production européenne de PET de 2000 à 2002

Les fibres de polyester, comme il est décrit dans ce chapitre, sont basées sur l'acide téréphtalique avec différents glycols tels que le butanédiol, le propylène glycol et avec le plus courant d'entre eux étant l'éthylène glycol (EG), comme indiqué à la Figure 10.1. Les polyesters basés sur d'autres acides, tels que l'acide dicarboxylique de naphthalène (fibres PEN) ou acide lactique (fibres PLA) représentent des produits différents

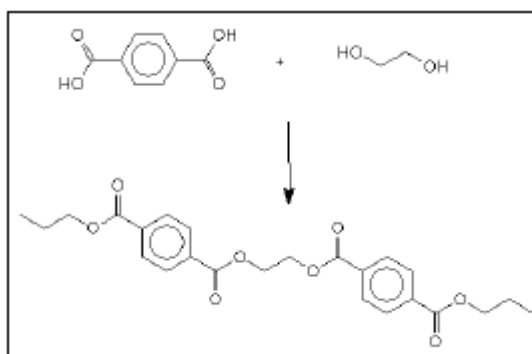


Figure 10.1 : Réaction de base de l'éthylène glycol avec l'acide téréphtalique

Les tendances de l'évolution globale des fibres de polyester au cours des 25 dernières années sont les suivantes :

- un transfert de la croissance des pays développés (Europe, Etats-Unis d'Amérique, Japon) vers les zones économiques en voie de développement, en Asie et en Amérique du Sud, avec une tendance commune à la baisse et des marges en recul.
- un transfert de technologie dans cette même direction par des bureaux d'études souvent en rapport avec les producteurs de fibres
- un remplacement d'un scénario de croissance dans les pays développés par un scénario de spécialisation résultant en de nombreuses spécifications de nouvelles fibres et d'utilisations finales, telles que des applications industrielles et des applications non - tissées.
- un scénario de croissance continue dans les économies mentionnées ci-dessus avec des efforts sur la production à grande échelle.

Le résultat en est une industrie européenne des fibres polyester hautement spécialisée, qui produit de nombreux articles de marque sur une base de volume relativement faible. Des investissements, en termes de technologie, de rationalisation, de sécurité et d'environnement, sont aussi centrés sur les équipements

existants. Il s'est écoulé plus d'une décennie (2003), depuis qu'une nouvelle usine de fibres de polyester avec des installations entièrement nouvelles n'ait été construite en Europe.

Au sein des technologies de production de polyéthylène téréphtalate, ce chapitre est axé sur les modifications de non-polymère. Cela signifie, que les produits spéciaux basés sur les systèmes biconstituants (combinaisons avec différents polymères) et sur les additifs polymère (pour leurs propriétés anti-pilling, antistatiques, ignifuges, antibactériennes et de résistance à la chaleur) ne sont pas expressément décrits.

10.2 Procédés et techniques utilisés dans la production de fibres PET

Cette section décrit les techniques de production suivantes :

Techniques de production d'un polymère brut :

- polycondensation continue basée sur le diméthyl-téréphtalate (DMT)
- polycondensation continue basée sur l'acide téréphtalique purifié (PTA)
- polycondensation discontinue basée sur le DMT

Techniques pour accroître la masse moléculaire du polymère brut :

- post-condensation continue à l'état solide
- post-condensation discontinue à l'état solide

Transformation sur site du polymère brut :

- production de granulés pour la filature
- production de fibres artificielles et synthétiques à filer
- production de fils continus.

10.2.1 Polycondensation continue basée sur le diméthyl-téréphtalate (DMT)

La réaction initiale du procédé de production basé sur le DMT consiste en l'échange d'un groupe d'ester de méthyle du DMT avec un groupe d'éthylène-glycol rejetant ainsi du méthanol. Cette transestérification démarre à des températures d'environ 160°C. En général, un ratio mole EG/DMT de 3,8/1 est utilisé dans ce procédé. La réaction est possible grâce à un catalyseur contenant un complexe de manganèse, qui finit par constituer une partie du produit [27, TWGComments, 2004].

Chimiquement, il n'est nécessaire guère plus de deux moles d'EG pour chaque mole de DMT. A moins que les deux éthers de méthyle DMT ne soient soumis à la transestérification, un PET de poids moléculaire élevé ne sera pas formé. Les groupes d'éther de méthyle inaltérés agissent comme terminateurs de chaîne de polymérisation et limitent la croissance de la chaîne. L'éther d'EG de l'acide téréphtalique, produit par la transestérification, est le bis(hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET)

Lorsqu'un rendement adéquat de cet intermédiaire est obtenu, le surplus d'EG est éliminé par distillation à une pression atmosphérique et à une température d'environ 235 à 250°C. Un composé phosphoreux, notamment l'acide polyphosphorique, est alors ajouté comme stabilisant de traitement. Avant de procéder à une autre polymérisation, le catalyseur contenant un complexe de manganèse doit être désactivé. Sinon, le manganèse non seulement continuera à catalyser la polymérisation du PET, mais provoquera aussi la formation de réactions secondaires indésirables, qui augmenteront la couleur jaune du PET final et engendreront une faible stabilité thermique.

Le polymère est produit par des réactions de polycondensation (PC) au cours desquelles le surplus d'EG est éliminé. La température a augmenté jusqu'à 285 - 300°C à une pression à vide comprise entre 1 et 2 torrs de la pression absolue. En général, on ajoute de l'antimoine sous la forme de trioxyde, triglycolate, triacétate ou d'autres composés (aussi sans antimoine) pour catalyser la réaction de polycondensation. Le surplus d'EG est éliminé par vide, ce qui entraîne une augmentation du poids moléculaire.

Le poids moléculaire du polymère est en général obtenu en mesurant la viscosité de solution (SV) ou la viscosité intrinsèque (IV). L'IV d'un polymère amorphe typique est de 0,64 (équivalent à une SV de 835). Le polymère fondu est extrudé, refroidi et coupé en pastilles, qui sont transportées vers des silos avant de subir une phase ultérieure de traitement.

La Figure 10.2 décrit un organigramme simplifié du procédé

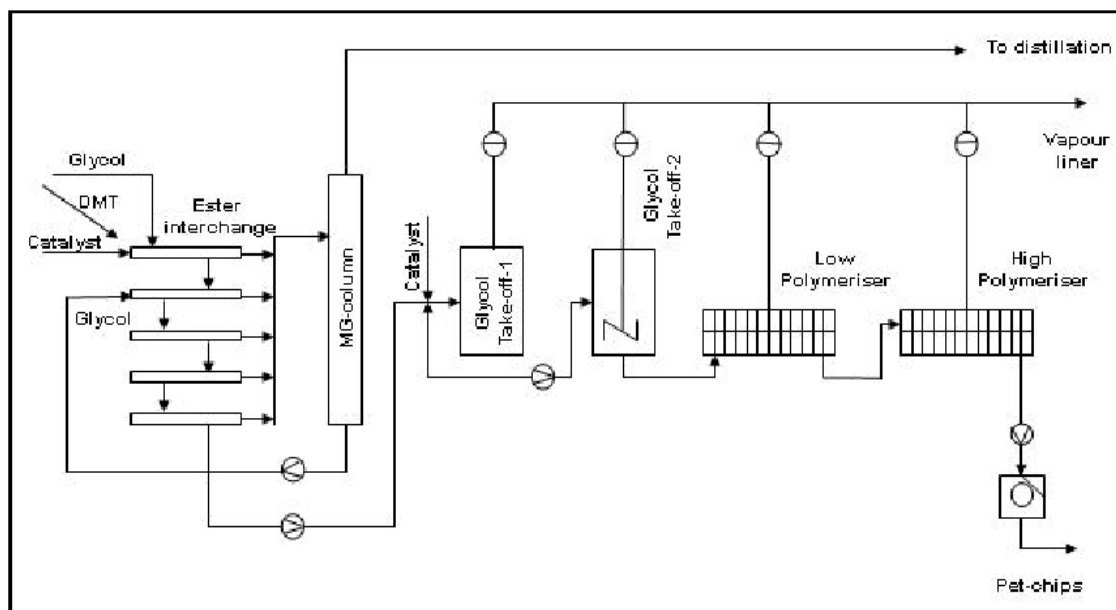


Figure 10.2 : Organigramme du procédé PET DMT

10.2.2 Polycondensation continue basée sur l'acide téréphthalique purifié (PTA)

Les fibres de polyester sont produites à partir d'une opération spécifique, qui combine la polymérisation, la filature et l'étirage. Ce procédé est continu et exploite l'acide téréphthalique et l'éthylène-glycol, en tant que matières premières, pour produire des fils de polyester. Ce procédé produit un polymère de viscosité élevée. Il est composé des étapes suivantes :

- mélange du PTA avec l'EG
- prépolycondensation
- polycondensation
- opérations d'extrusion, de filature et d'étirage pour produire des fils de polyester.

La production de PET pour les emballages alimentaires se base aussi sur le même procédé (avec l'addition de diéthylène glycol et d'acide isophthalique comme matières premières).

La Figure 10.3 décrit un organigramme simplifié du procédé

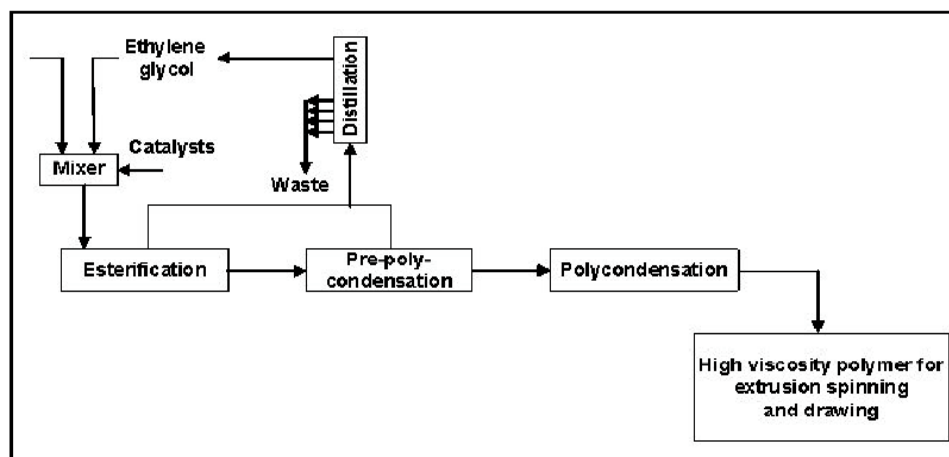


Figure 10.3 : Organigramme du procédé PET TPA

10.2.3 Post-condensation continue à l'état solide

10.2.3.1 Description du procédé

Les pastilles PET amorphes et de faible viscosité sont d'abord cristallisées à un degré de cristallisation d'environ 40 % pour réduire leur tendance à coller les unes aux autres. Outre le processus de cristallisation, on assiste aussi à un phénomène de réduction de la teneur en eau et en éthanal. Il existe plusieurs configurations possibles pour cette phase de cristallisation :

- lit pulsé
- lit fluidisé
- réacteur à tubes sous agitation générant un écoulement à contre-courant

Pour toutes les configurations, les températures varient entre 120 et 170°C. La phase gazeuse (azote ou air) est utilisée pour réchauffer le produit et pour éliminer l'eau, l'éthanal et la poussière polymère.

Au cours de la phase successive, le produit est chauffé jusqu'à la température désirée pour la polymérisation à l'état solide (par exemple 215 à 240°C) habituellement avec un écoulement à contre-courant important d'azote (lit fluidisé ou non), ce qui permet l'amorçage de la polymérisation.

Ensuite les pastilles se déplacent lentement vers l'orifice d'évacuation du réacteur situé dans la partie inférieure du réacteur, en traversant la zone de réaction. Un écoulement à contre-courant d'azote élimine des pastilles, les produits de réaction, l'eau et le glycol en maintenant la force motrice de la réaction. Le réacteur est conçu pour fonctionner comme un réacteur à écoulement idéal et les parois sont isolées activement (fuel-oil) dans le but d'obtenir une distribution étroite du temps de résidence des pastilles ainsi qu'une distribution homogène de la température dans le sens transversal du réacteur. Le rythme de production des pastilles de polyester est contrôlé à la sortie du réacteur. La température est réglée pour vérifier la viscosité du produit final (degré de polymérisation) à un rythme donné. En ce qui concerne la production du PET pour les emballages alimentaires, la paroi ne doit pas être nécessairement isolée étant donné que l'homogénéité de la température est maintenue tout au long du processus de cristallisation [46, TWGComments, 2005].

L'azote utilisé dans le réacteur et dans la zone de chauffage est recyclé. Avant de pénétrer la partie inférieure du réacteur, l'azote est traité dans un système d'épuration des gaz. Durant cette phase d'épuration des gaz, la poussière de polymère, les oligomères, les COV, l'oxygène et l'eau sont éliminés de l'azote car, le cas échéant, ils pourraient nuire à la performance du réacteur et/ou à la performance du produit. L'épuration des gaz peut consister en une série d'étapes :

- filtration (électrostatique)
- oxydation catalytique
- hydrogénation catalytique
- séchage

Lorsque les pastilles quittent le réacteur de polymérisation à l'état solide (SSP), elles sont refroidies et stockées dans un silo. Le produit est habituellement stocké sous azote ou sous air sec, car les pastilles de PET sont très hygroscopiques et la présence de petites traces d'eau diminuerait le degré de polymérisation, plus particulièrement durant le traitement successif à des températures élevées.

La figure 10.4 décrit un organigramme simplifié du procédé.

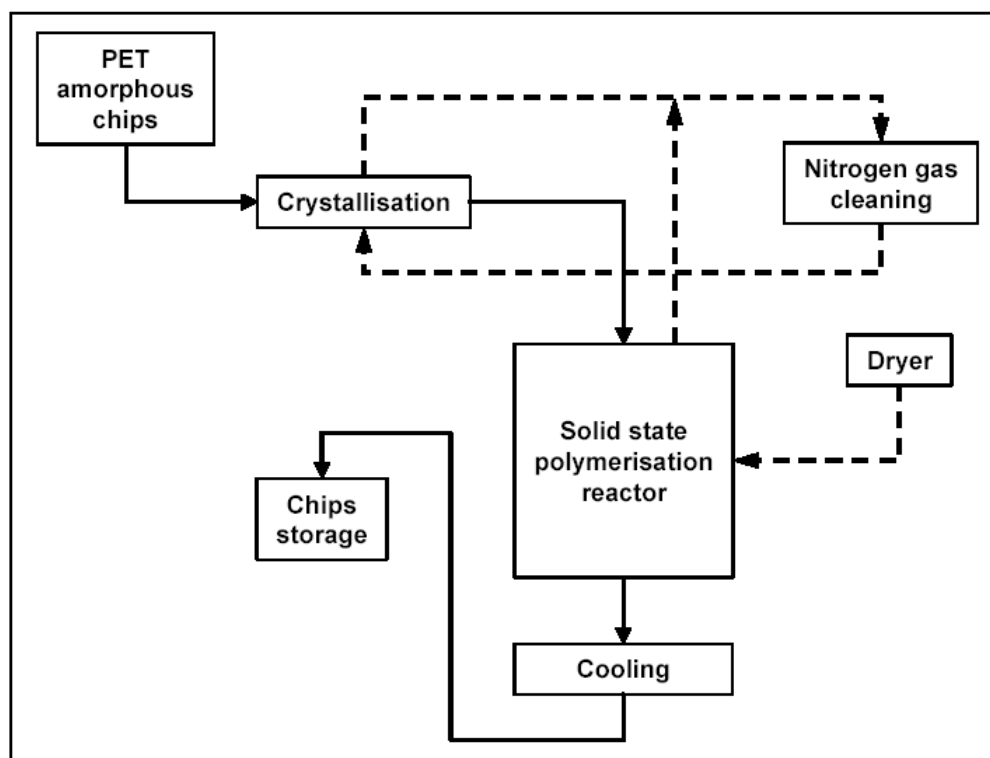


Figure 10.4 : Organigramme de la polymérisation à l'état solide

10.2.3.2 Paramètres techniques

Produit	Pastilles PET de viscosité élevée
Type réacteur	Réacteur à tubes vertical
Volume réacteur	Variable
Température réacteur	215 – 240°C
Pression réacteur	Atmosphérique – légère surpression
Capacité réacteur	200 – 400 t/jour

Tableau 10.2 : Paramètres techniques de la phase de post-condensation continue à l'état solide

10.2.4 Post-condensation continue à l'état solide

10.2.4.1 Description du procédé

Le réacteur est alimenté avec des pastilles de PET amorphes de faible viscosité. Le réacteur démarre son mouvement de rotation à une température comprise entre 120 et 170°C et maintenue assez longtemps pour permettre aux pastilles de sécher et de devenir semi-transparentes. Lorsque les pastilles sont semi-transparentes, leur tendance à coller les unes aux autres est fortement réduite en présence de températures supérieures à la température de transition vitreuse (TG) du PET. En alternative, les pastilles peuvent être cristallisées avant qu'elles ne soient chargées dans le réacteur rotatif.

Lorsque le degré de cristallisation atteint la valeur fixe de fonctionnement, la température augmente graduellement et la réaction de polymérisation démarre. Le réacteur est chauffé avec du combustible conducteur de chaleur. Pour chauffer le combustible, il existe plusieurs possibilités, notamment par un système de chauffage central (fonctionnant au gaz ou au fioul) ou par réacteur (vapeur et/ou électricité).

La température du produit et de la paroi du réacteur doit être maintenue à environ 20°C au-dessous de la température de fusion du polyester afin de prévenir le risque de collage. Les produits de réaction, le glycol et l'eau sont continuellement éliminés du réacteur, afin de permettre à la polycondensation de poursuivre sa réaction. Pour cette raison, le réacteur est équipé d'un système à vide, qui réduit la pression

à l'intérieur du réacteur à moins de 5 mbars. Les systèmes à vide utilisés sont soit basés sur une série d'injecteurs à vapeur (option : combinés à une pompe à eau), soit sur des pompes à vide sèches.

Outre l'ambiance à vide, dans certains cas il est nécessaire d'injecter de l'azote dans le réacteur afin de réduire ultérieurement les pressions partielles des produits de réaction. Une certaine quantité d'éthanal sera libérée des pastilles durant la cristallisation et durant la phase de polymérisation à l'état solide.

Lorsque le degré de polymérisation a atteint la valeur fixe de fonctionnement, le réacteur est refroidi et pressurisé avec au moyen d'azote. Le produit est alors évacué, par exemple, dans un silo.

Le produit est habituellement stocké sous azote ou sous air sec car les pastilles de PET sont très hygroscopiques et la présence de petites traces d'eau diminuerait le degré de polymérisation, plus particulièrement durant le traitement successif à des températures élevées (réaction d'hydrolyse).

La Figure 10.5 décrit un organigramme simplifié du procédé

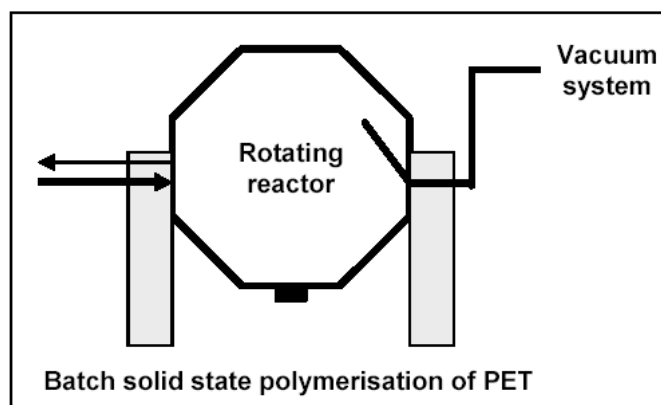


Figure 10.5 : Vue schématique du procédé discontinu à l'état solide

10.2.4.2 Paramètres techniques

Produit	Pastilles PET de viscosité élevée
Type de réacteur	Réacteur à tubes vertical, unité de séchage avec tambour
Volume du réacteur	5 – 20 m ³
Température du réacteur	215 – 240°C
Pression du réacteur	Température ambiante – 250°C
Capacité du réacteur	1-4 kt/an

Tableau 10.3 : Paramètres techniques de la phase de post-condensation discontinue à l'état solide

10.2.5 Polycondensation discontinue basée sur le DMT

La synthèse du PET dans un procédé DMT-BPU (unité de polycondensation discontinue) se déroule en deux phases de réaction :

- procédé de transestérification
- procédé de polycondensation

Pour démarrer le procédé de transestérification, le DMT (diméthyle téréphthalate) et le surplus d'EG (éthylène-glycol) issus des réservoirs de stockage sont amenés ensemble dans la cuve de transestérification. Après avoir ajouté le catalyseur EI et augmenté la température jusqu'à 150 – 200°C, la réaction peut alors démarrer en remplaçant les groupes méthyle par l'EG. Le méthanol formé est condensé et stocké dans les réservoirs de stockage de méthanol. Le méthanol est normalement recyclé (canalisation/route/chemin de fer) chez le producteur DMT pour le nettoyage. Le surplus d'EG s'évapore à des températures de 200 à 260°C, condensé, régénéré séparément dans le procédé principal dans une colonne de distillation et stocké dans des réservoirs de stockage.

Après avoir atteint la température finale du procédé de transestérification, qui varie selon le type de PET (PET technique, PET textile), le catalyseur est ajouté au procédé de polycondensation.

Le produit issu de la transestérification est transféré vers l'autoclave pour subir un traitement successif. La polycondensation se déroule à l'intérieur de l'autoclave en augmentant la température (température typique : 260 à 310°C) et la vitesse d'évacuation (<5 mbars, en utilisant les injecteurs à vapeur et/ou les pompes à eau et/ou les pompes Roots). Le MEG déplacé, est évaporé, condensé, régénéré séparément dans le procédé principal dans une colonne de distillation et stocké dans des réservoirs de stockage pour être traité ultérieurement.

Le procédé de polycondensation est fini lorsque la viscosité intrinsèque désirée, qui dépend du type de produit, est atteinte. Le PET est pressurisé par N₂, refroidi avec de l'eau (normale/désionisée), coupé, séché et tamisé. Les pastilles de PET coupées sont ensuite stockées dans des silos de stockage pour être traitées ultérieurement.

La Figure 10.6 décrit un schéma fonctionnel du procédé

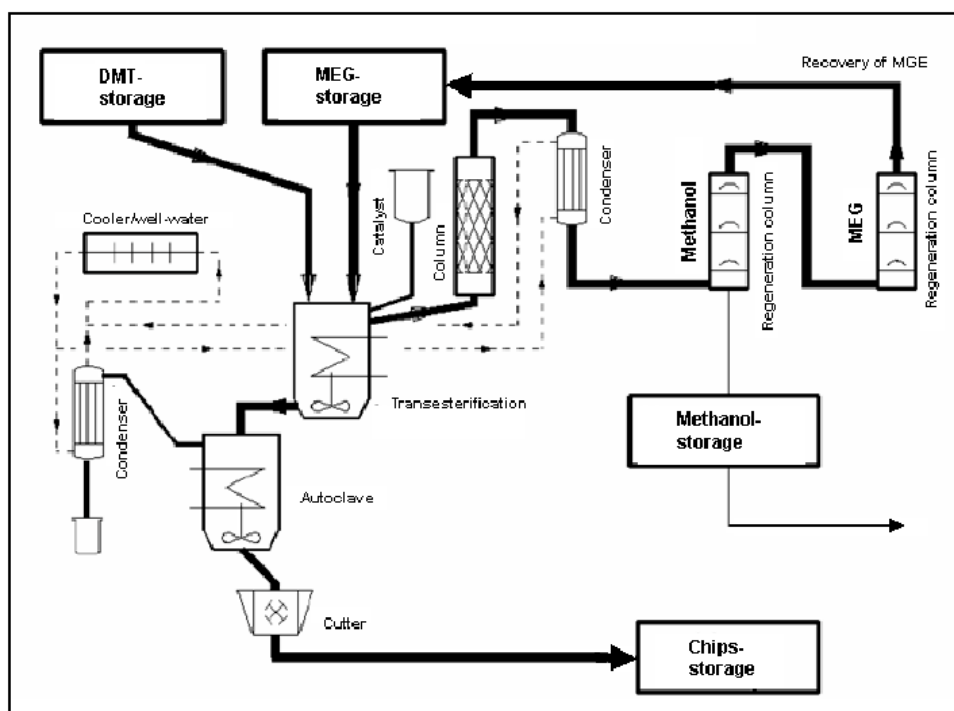


Figure 10.6 : Organigramme du procédé DMT-BPU

10.2.6 Production des granulés pour la filature

Les matières premières de polyester sont stockées dans des silos. Le matériel est pesé et acheminé par transporteur pneumatique vers les chargeuses à alimentation des unités de séchage polyester. Avant le séchage, le polymère est cristallisé à des températures situées entre 150 et 200°C dans un lit agité afin de prévenir l'agglomération.

A l'intérieur des unités de séchage, le produit est chauffé à des températures comprises entre 150 et 200 °C par un flux d'air chaud et déshumidifié.

La Figure 10.7 décrit un organigramme simplifié du procédé

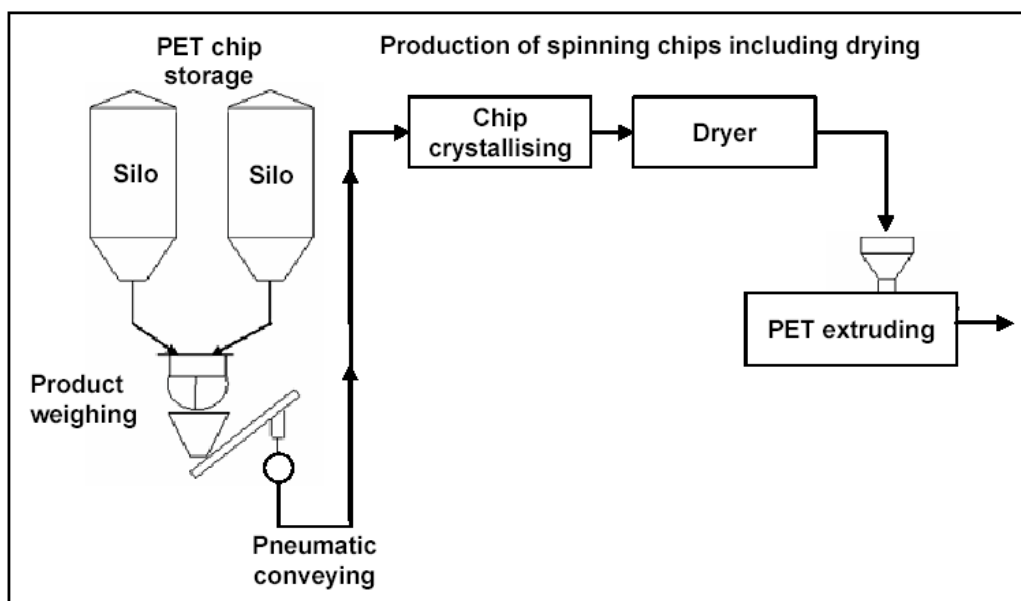


Figure 10.7 : Organigramme de la production des granulés de filature

10.2.7 Production de fibres artificielles et synthétiques à filer

Le polymère polyester séché est transporté vers les extrudeuses, dans lesquelles il est mélangé et aspiré vers des modules de filage installés sur une barre de filage. Les modules de filage comprennent des filières avec un nombre important d'orifices fins au travers desquels le polymère fondu s'écoule pour former des fils. Dans le cas où des contaminants sont présents dans le polymère, ces derniers devront être éliminés par filtration avant que le polymère ne pénètre les filières. Les différentes configurations des filières permettent la production d'une vaste gamme de filaments à section trilobée solide, creuse et ronde.

Les filaments chauds sont refroidis par soufflage d'air au travers d'un faisceau de filaments et sont combinés ensemble dans un ruban de câble, qui est déposé dans une boîte. L'épaisseur de la fibre est déterminée par la vitesse de rembobinage de l'équipement de réglage du denier. L'apprêt de l'étirage en filature est appliqué en tant que support au traitement successif.

Les câbles de filaments filés sont combinés au cantre et à l'étirage pour optimiser les propriétés élastiques des fibres. Le câble est ensuite frisé pour lui conférer les caractéristiques volumiques de masse pour différentes utilisations finales. Le câble frisé est séché et un apprêt final est appliqué pour répondre aux exigences des clients. Le câble est coupé à la longueur requise de la fibre, jusqu'à 150 mm, avant d'être mis en paquet prêt pour la livraison.

Les figures 10.8 et 10.9 décrivent des organigrammes simplifiés des procédés

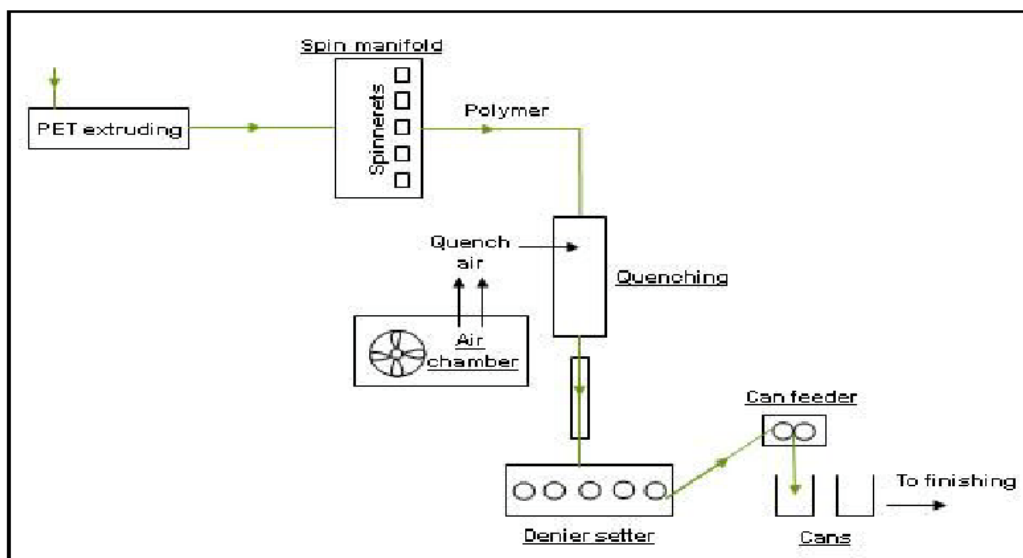


Figure 10.8 : Organigramme de la filature des fibres artificielles et synthétiques à filer

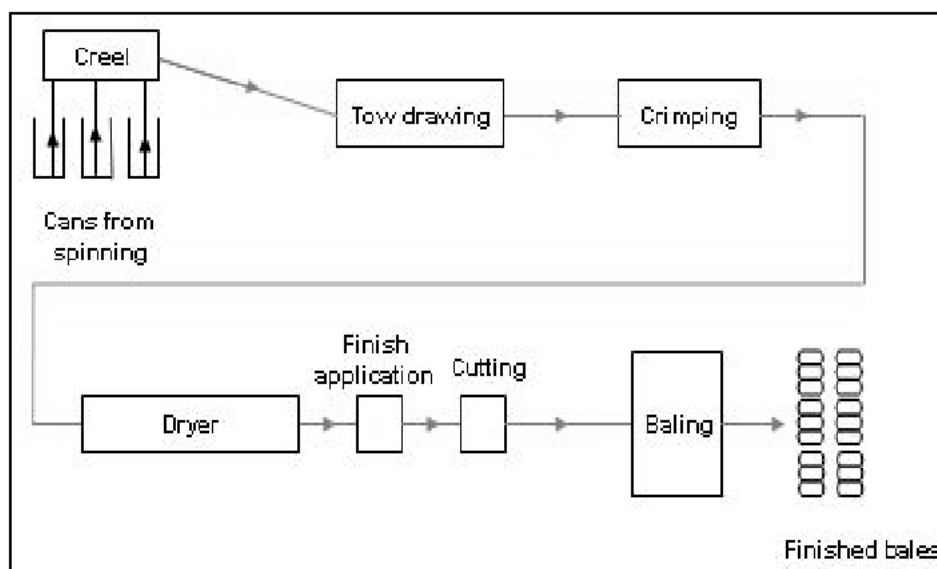


Figure 10.9 : Organigramme du finissage et de l'apprêtage des fibres artificielles et synthétiques à filer

10.2.8 Production de fils continus

Les fils continus sont fabriqués à partir des granulés de PET. Ils sont mélangés pour garantir une uniformité avant la phase de précristallisation et ils sont séchés prêts pour le mélange. Dans l'extrudeuse, les granulés de polymères sont mélangés et ensuite chargés dans un manifold spécial, qui distribue le mélange.

Le polymère fondu est alors amené dans les filières pour la fabrication des fils. Les fils sont étirés, apprêtés au moyen d'additifs pour le traitement et malaxés pour conférer au filament ses propriétés mécaniques excellentes. Ils sont ensuite embobinés sur des enroulements appelés « bobines croisées ».

Le procédé est surveillé par ordinateur et par des dispositifs de contrôle, qui garantissent le maintien d'une qualité appropriée durant toutes les étapes de production. Ces dispositifs sont reliés aux systèmes robotisés et conçus pour la manipulation, l'emballage et le stockage des fils.

L'emplacement du test représente l'étape finale dans un procédé, qui garantit le contrôle de la qualité avant la phase d'emballage et la livraison au client.

La figure 10.10 décrit un organigramme simplifié du procédé

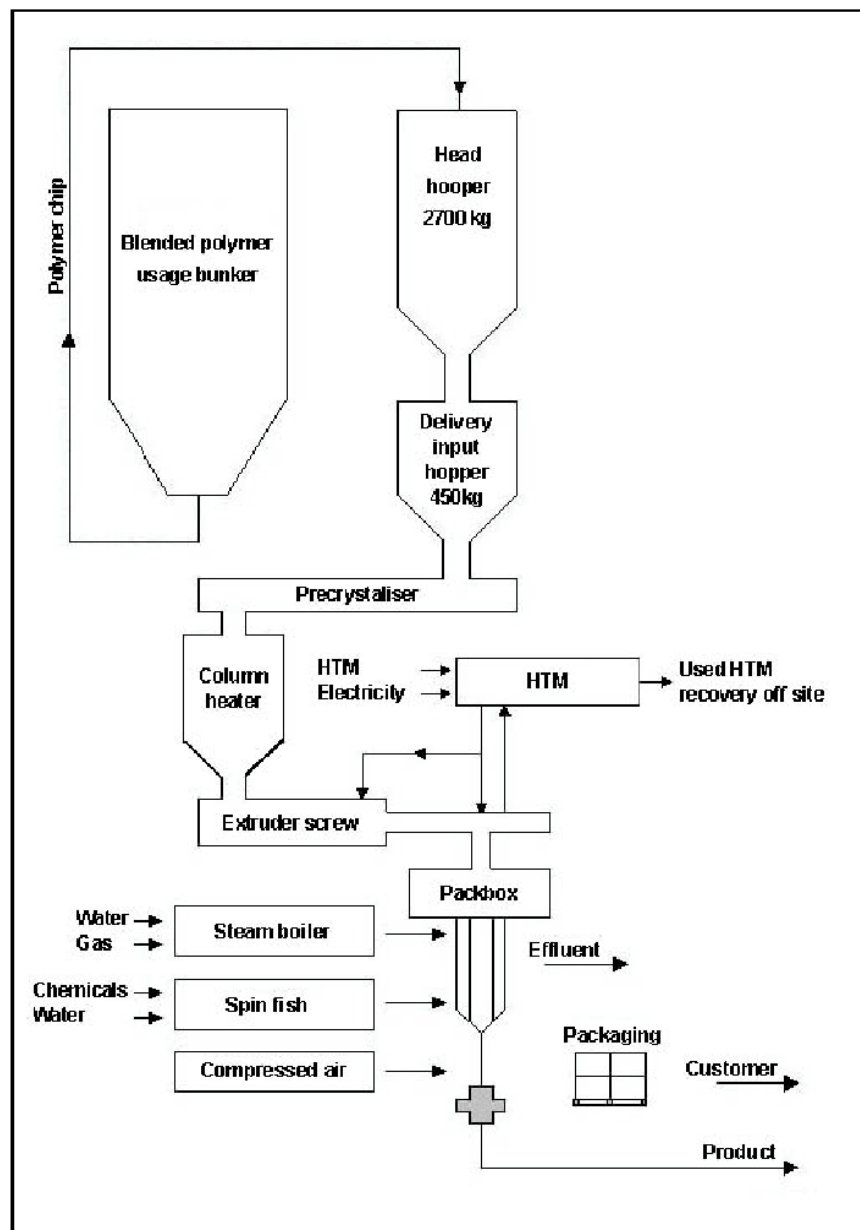


Figure 10.10 : Organigramme de la production des fils continus

10.3 Niveaux d'émissions et de consommation réels

Toutes les données d'émission et de consommation expriment les fourchettes des niveaux réels.

10.3.1 Réaction de polycondensation continue basée sur le DMT, le PTA et les procédés discontinus DMT-BPU

	Procédé DMT	Procédé PTA	Procédé DMT-BPU
Données consommation			
Total énergie (MJ/t)	2513 – 7410	2087 – 4500 (18500 ₁)	5100 – 11942
Eau (m ³ /t)	0,1 – 2,15	0,4 – 10	7,5 – 122
DMT/PTA (t/t)	1,02	0,825 – 0,87	1,01 – 1,04
EG (T/t)	0,35 – 0,38	0,32 – 0,355	0,338 – 0,380
Catalyseur (g/t)	589 – 1150	270 – 615	332 – 1323
Stabilisateur P (g/t)	70 – 140	0 – 100	40 – 150
Emissions dans l'air			
Méthanol (g/t)	jusqu'à 73		50,7 – 300
Ethanal (g/t)	jusqu'à 60	jusqu'à 60	28,5 – 1750
EG (g/t)	jusqu'à 10	jusqu'à 10	8,8 – 73
HTM (g/t)	50 – 90		80 – 110
COV (g/t)	70 – 800 70 – 120 en utilisant une oxydation thermique	jusqu'à 1200 5 en utilisant une oxydation catalytique (uniquement points sources)	32,5 – 2160
Génération des déchets			
Déchets polymère (g/t)	400 – 5556	140 – 18000	jusqu'à 6000
Déchets dangereux (g/t)	jusqu'à 0,45	jusqu'à 0,45	jusqu'à 800
Autres déchets (g/t)	10700 – 16000	2000 – 5000	12400 – 25000
Eaux usées			
DCO (g/t)	8000 – 16000	2000 – 16000	3000 – 5210
Nuisance sonore (dB)	jusqu'à 66	jusqu'à 68	jusqu'à 66

¹ PET de viscosité élevé pour emballages alimentaires

Tableau 10.4 : Données d'émissions et de consommation des procédés de fabrication du PET

- la consommation d'énergie dépend de la capacité de l'usine, de la conception du réacteur et de la concentration du catalyseur. Des consommations de catalyseurs plus élevées permettent de réduire la consommation d'énergie.
- les valeurs élevées du méthanol, de l'éthanal et des COV proviennent des usines, qui ne sont pas équipées de système de réduction de la pollution.
- les émissions COV dépendent de la viscosité du produit final
- les valeurs pour le DCO se réfèrent toujours aux eaux usées avant qu'elles ne soient acheminées vers une station d'épuration.

L'Allemagne a signalé un site, qui recycle la plus grande partie de son eau après un traitement biologique et une filtration par membrane [27, TWGComments, 2004].

10.3.2 Procédé de post-condensation

	Post-condensation continue	Post-condensation discontinue
	Données consommation	
Total énergie (MJ/t)	903 – 949	2130 – 2379
Eau externe (m³/t)	0,2 – 15	0,9 – 1
	Emissions dans l'air	
Ethanal (g/t)		jusqu'à 64
HTM (g/t)		jusqu'à 56
COV (g/t)		jusqu'à 120
	Génération des déchets	
Déchets polymère (g/t)	jusqu'à 667	0 – 1430
Déchets dangereux (g/t)	0	jusqu'à 120
Autres déchets (g/t)	0	0
	Eaux usées	
DCO (g/t)	jusqu'à 663	jusqu'à 1300

Tableau 10.5 : Données d'émission et de consommation des procédés post-condensation

- les COV sont la somme de l'acétaldéhyde et de l'HTM
- les valeurs pour le DCO se réfèrent toujours aux eaux usées avant qu'elles ne soient acheminées vers une station d'épuration.

10.3.3 Traitement du PET

	Procédé DMT	Procédé PTA	Procédé DMT-BPU
Données consommation			
Total énergie (MJ/t)	154 – 843	4400 – 8600	jusqu'à 27 400
Eau externe (m³/t)	0,1 – 8,5	1,14 – 15	0,5 – 35,2
Finissage (t/t)		3,0 – 18	jusqu'à 18
EG (T/t)			
Catalyseur (g/t)			
Stabilisateur P (g/t)			
Emissions dans l'air			
Méthanol (g/t)	jusqu'à 50	jusqu'à 3	
Ethanal (g/t)	jusqu'à 30	jusqu'à 49	jusqu'à 75
EG (g/t)	jusqu'à 8		
HTM (g/t)		jusqu'à 7	jusqu'à 45,3
COV (g/t)		jusqu'à 59	jusqu'à 10300
Génération des déchets			
Déchets polymère (g/t)	5,0 – 50	jusqu'à 7700	jusqu'à 6000
Déchets dangereux (g/t)		jusqu'à 4795	
Autres déchets (g/t)	2,0 – 5,0	jusqu'à 15711	940 – 17047
Eaux usées			
DCO (g/t)		jusqu'à 14841	jusqu'à 4157
Nuisance sonore (dB)		jusqu'à 66	jusqu'à 60

Tableau 10.6 : Données d'émissions et de consommation des techniques de fabrication du PET

- les COV dont l'acétaldéhyde et l'HTM
- les valeurs pour la DCO se réfèrent toujours aux eaux usées avant qu'elles ne soient acheminées vers une station d'épuration.

11 PRODUCTION DE FIBRES DE VISCOSE

11.1 Généralités

Les fibres de viscose sont composées de cellulose régénérée. Le procédé de pâte textile (la solution très visqueuse de pâte donna le nom à au produit à base de fibre) fut une réussite de la révolution industrielle. Et cette innovation amorça la découverte des fibres totalement synthétiques au cours du 20^{ème} siècle.

De nombreux autres procédés de régénération et de dissolution de la cellulose, telle que la rayonne au cuprammonium, qui fut le premier procédé développé pour les fibres textiles synthétiques et qui avait été déjà développé en 1850 ou encore les dérivés de cellulose (comme l'acétate), étaient concurrencés par le procédé viscose. Le procédé viscose a su démontrer sa supériorité en matière de performance tant du produit que du procédé en soi. L'avènement des fibres synthétiques hautement compétitives, après la Seconde Guerre Mondiale, marque un coup d'arrêt à cet essor. Au cours de la dernière décennie, la production s'est stabilisée à environ 2,7 millions de tonnes au niveau mondial (en Europe, 600 000 tonnes).

La viscose est destinée de préférence aux utilisations finales du marché (produits textile et non-tissés). En effet, ces demandes du marché attribuent une importance considérable aux propriétés hydrophiles (absorption de l'humidité) de la substance, qui notamment est en contact direct avec la peau ou avec les muqueuses. Actuellement (2005), la production totale des fibres de viscose est divisée en deux catégories de produit, à savoir les fibres artificielles et synthétiques à filer (ou fibres discontinues) représentant environ 85 % et les fils représentant environ 15 %.

Il faut noter, qu'une quantité considérable de cellulose régénérée sous forme de films (cellophane) et basée sur le procédé viscose est encore utilisée dans les boyaux naturels pour saucisse et dans d'autres films pour emballages.

Dans l'histoire récente de l'Europe, les utilisations finales du fil de rayonne viscose sont confrontées à une concurrence à la hausse (entraînant une réduction de la capacité productive graduelle) des fils polyester et polyamide à des prix concurrentiels bas, tandis que les fibres discontinues de viscose et les fils textiles pour l'entoilage des pneus maintiennent une forte position sur le marché.

11.2 Procédés et techniques utilisés dans la production de fibres de viscose

11.2.1 Procédés et produits

Dans le procédé des fibres de viscose, la pâte, qui consiste principalement en la cellulose du bois, est dissoute et successivement précipitée dans une atmosphère contrôlée. Le procédé le plus important au niveau mondial est ledit « procédé viscose », au cours duquel la cellulose est traitée par l'adjonction de sulfure de carbone (CS_2) et dissoute en additionnant une solution à base de soude caustique. Une solution visqueuse orange-marron appelée "viscose" se forme ; cette solution est portée à maturation, dégazée et ensuite extrudée au travers de filières dans un bain de filage très acide. A la sortie du bain, la cellulose précipite lorsque le CS_2 et le produit dérivé H_2S sont évacués. Ensuite, la cellulose est étirée, lavée et à nouveau traitée.

A ce stade, il est nécessaire de différencier les fibres artificielles et synthétiques à filer (ou fibres discontinues) des fils continus. Les fibres discontinues sont coupées en fibres courtes après le bain de filage. Ces fibres courtes, qui mesurent environ 4 cm de long, sont filées en fils textiles ou transformées ultérieurement en produits « non-tissés ». A l'opposé, les fils continus sont étirés en fibres sans fin qui peuvent être utilisés immédiatement. Les produits de viscose à usage textile, présentant certaines caractéristiques améliorées, sont appelées « fibres modales ».

Cependant, le procédé Lyocell est utilisé en Autriche depuis 1998 et sa particularité est l'utilisation d'une solution pâteuse, à savoir un solvant organique (NMMO = N-méthylmorpholine - N-oxyde) au lieu du CS_2/NaOH , qui a pour effet d'éliminer les émissions de gaz sulfureux odorantes et nocives. Les propriétés des produits obtenus par le procédé Lyocell sont différentes de celles des fibres de viscose.

conventionnelles et, par conséquent, ce procédé ne devrait pas être considéré comme une alternative, compatible avec les problèmes de l'environnement, au procédé viscose.

La Figure 11.1 fournit une vue schématique de la production de la fibre discontinue et du fil continu.

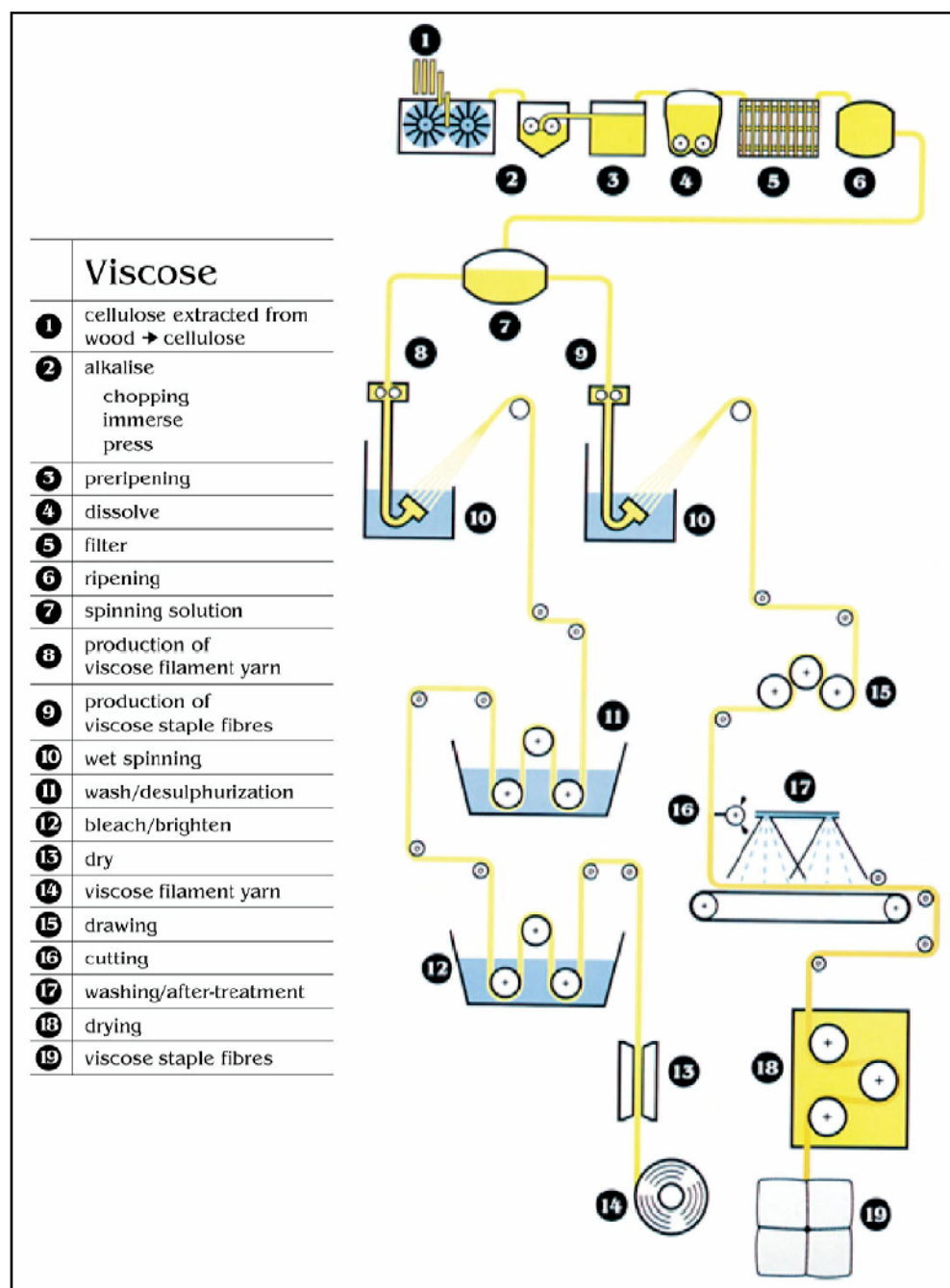


Figure 11.1 : Schéma de principe du procédé de production de la fibre de viscose [35, Chemiefaser]

11.2.2 Production des fibres discontinues

La description du procédé a été fournie par une installation de référence, qui est très bien intégrée à un complexe d'usines chimiques. La pâte décolorée totalement sans chlore (TFC) est obtenue par procédé sulfite et elle est immédiatement amenée dans l'usine de production de viscose. De plus, ce complexe chimique comprend aussi une usine de production de papier (qui n'est pas intégrée dans la production de la cellulose), un incinérateur de déchets ainsi que quelques sociétés chimiques de moindre importance.

Une autre caractéristique de cette intégration industrielle réside dans le fait que la station d'épuration biologique traite tant toutes les eaux usées générées dans l'enceinte du site de production que les eaux usées municipales. Ce complexe combine le traitement des effluents gazeux dans le cadre de la production de viscose et une unité de production d'acide sulfurique. Les gaz contenant du soufre peuvent aussi être utilisés comme air de combustion dans de nombreuses usines de combustion par la désulfuration des gaz de combustion. En outre, les réseaux de distribution de la vapeur et de l'eau de procédé sont hautement sophistiqués.

11.2.2.1 Processus d'alcalinisation et de prématuration

La cellulose, extraite du bois, sous forme de pâte sèche mise en balles ou pâte humide (48 à 50 % de matière sèche) est mélangée à une solution de soude caustique, dont la température est contrôlée, dans différents désintégrateurs équipés d'agitateurs à turbine spéciaux. La cellulose de soude est obtenue par la réaction de la cellulose avec la soude caustique, par laquelle on obtient des distributions étroites de longueurs de chaîne réduites. Des impuretés, telles que les soi-disant « hemicelluloses » ainsi que leurs produits de dégradation sont dissous dans la solution.

La suspension est pompée à partir des désintégrateurs dans les calenders, dans lesquels la cellulose alcaline (CA) est extrudée pour obtenir une teneur en matière sèche d'environ 50 %. Après le défibrage, la suspension est amenée dans les systèmes de prématuration. A ce stade, la CA est traitée par prématuration pour atteindre un degré moyen de polymérisation ainsi qu'une viscosité uniforme. Le procédé de prématuration peut être accéléré en ajoutant un catalyseur (le chlorure de cobalt, par exemple).

Les fibres résiduelles sont extraites d'une partie de la solution liquide séparée et la concentration est augmentée par un procédé de dialyse afin d'obtenir une solution liquide pure. La lessive usée, issue du procédé de dialyse, est éliminée par vaporisation et par incinération. Ce procédé génère de la cendre qui peut être utilisée comme agent neutralisant dans le traitement des eaux usées.

Le reste de la solution liquide séparée est traitée à nouveau par addition d'eau, d'une solution liquide à concentration plus élevée (environ 50 % NaOH) et, si nécessaire, d'un catalyseur pour l'accélération de la dégradation moléculaire de la cellulose dans l'étape de prématuration.

11.2.2.2 Procédé de dialyse

La solution liquide solution pressée est récupérée par filtration. Une partie de cette solution est immédiatement utilisée comme solution de dissolution. L'autre partie est traitée par dialyse pour récupérer le NaOH.

La technique de récupération présente l'avantage de générer des concentrations d'hemicellulose inférieures dans les différentes solutions, et par conséquent, dans la CA et la viscose. La solution de pression résiduelle, qui est maintenant appelée "lessive usée", contient la partie la plus riche de la charge organique. Elle est évaporée et incinérée. La charge des eaux usées, qui doit être traitée dans une station d'épuration, a par conséquent considérablement diminuée.

11.2.2.3 Procédé de sulfuration

Le procédé de sulfuration exige des mesures de sécurité spéciales en raison des solutions nocives utilisées dans le procédé. En raison des concentrations différentes selon les substances, les risques d'explosion ne doivent pas être sous-estimés. Bien que les caractéristiques de conception diffèrent selon les machines utilisées dans le procédé de sulfuration, en général les systèmes mélangent des agrégats avec un vide intérieur. La CA est amenée par un convoyeur à bande en traversant un silo de pesage. La réaction

exothermique de la CA avec le sulfure de carbone est contrôlée par refroidissement de cette dernière et par la machine de sulfuration.

Le procédé de sulfuration consiste en les étapes suivantes :

- étape d'évacuation
- étape d'alimentation en CS_2
- étape de mélange et de réaction : la CA est convertie en xanthate de cellulose par réaction exothermique.
- étape de vidage : le xanthate est évacué des machines de sulfuration avec la soude caustique diluée via les homogénéisateurs situés dans l'appareil de dissolution et ensuite des machines Simplex directement dans l'appareil de dissolution.

Un degré de substitution approprié est exigé pour la solution de xanthate dans le NaOH dilué, qui est exprimé avec la valeur-y (nombre de moles CS_2 /100 moles unités de glucose). La concentration de la soude caustique détermine la teneur en viscose alcaline. En modifiant le degré de substitution, le contenu alcalin et la longueur moyenne de la chaîne, il est possible d'obtenir différentes qualités de viscose.

Au cours du procédé de sulfuration, la pâte de xanthate et la viscose sont toutes les deux pompées au travers des homogénéisateurs. La viscose, une fois dissoute, est filtrée et ensuite elle est amenée dans les unités de maturation.

11.2.2.4 Etape de maturation

Les propriétés du filage de la viscose peuvent être réglées par le procédé de maturation. La polymérisation réelle se déroule au cours de l'étape de maturation. La réaction dépend de la température, de la durée et de la composition de la viscose. Elle est contrôlée par la détermination de l'indice de Hottenroth ($^{\circ}\text{H}$) ou par la détermination de la valeur-y. L'étape de maturation est articulée autour d'une phase de filtration, du procédé de maturation en soi, d'une phase de désaération et d'une autre phase de filtration.

La viscose tempérée et filtrée est chargée dans les cuves de maturation. La viscose passe ensuite sur une colonne sous vide pour la phase de désaération. Les particules, qui ont contaminées la viscose au cours des étapes précédentes, sont séparées par une deuxième filtration. En général, on utilise des matelas de fibres métalliques comme matériel filtrant.

Les condensats provenant de la génération à vide sont récupérés et traités dans une station d'épuration centrale.

11.2.2.5 Filature

Une pompe de dosage à piston permet l'adjonction de colorants, d'agents de délustrage (TiO_2) et/ou des modificateurs. Les filières sont en métal avec un nombre de perforations calibrées défini. Le nombre, la longueur et le diamètre règle le numéro de finesse et le volume du fil désiré. La viscose est pressée au travers des filières dans le bain de filage qui contient de l'acide sulfurique. L'acide décompose le xanthate et le sulfate de zinc. Outre les émissions de CS_2 , il se forme aussi des émissions de H_2S en raison des réactions secondaires. Les deux substances sont contenues dans le gaz résiduaire, qui est aspiré vers l'unité de récupération. Afin de prévenir les émissions, les métiers à filer sont installés dans des locaux fermés avec des fenêtres coulissantes.

La fibre de cellulose poursuit sa cristallisation dans un bain d'eau chaude et est ensuite récupérée comme un câble de filage. Tout en levé en tant que câble de filage, il est étiré. Il est traîné dans l'éjecteur de câble avec de l'eau de coupe (eau acide) et coupé à la longueur désirée avec des appareils tranche-fils rotatifs et autoaiguissants. Les fibres discontinues coupées sont ensuite transférées avec l'eau acidifiée pour la phase de post-traitement.

11.2.2.6 Post-traitement

Cette étape du procédé consiste en un traitement par acide, une désulfuration, un blanchissement et un traitement de finissage. En général pour ces trois premières étapes, le rendement des filages est combiné

et, c'est seulement durant le traitement de finissage, qu'il sera séparé pour la production de fibres de différentes qualités.

Les fibres de flock sont lavées et extrudées entre chaque étape pour prévenir la contamination par débordement chimique.

Les quatre phases du post-traitement sont :

- le traitement par l'eau acide : le sulfure de carbone et l'acide hydrosulfurique sont éliminés par dégazage, ainsi cette unité est reliée au dispositif d'aspiration de l'unité de récupération.
- la désulfurisation : les fibres sont traitées avec une solution alcaline à base de sulfure de sodium pour éliminer le soufre résiduel ou les composés de soufre.
- le blanchissement : si nécessaire les fibres de flock sont blanchies avec une solution hypochlorite diluée à base de soude par un procédé en deux phases :
- le finissage : pour obtenir des fibres de flock d'une excellente qualité pour un traitement ultérieur, la plupart des fibres sont traitées avec des agents adhésifs ou lubrifiants. Ces agents sont généralement des acides gras ou leurs dérivés et ils sont utilisés dans des cuves d'arrosage. Sans étape supplémentaire de lavage, les fibres de flock sont extrudées et acheminées dans l'unité de séchage.

11.2.2.7 Séchage et emballage

La nappe de fibre de cellulose est ouverte par des ouvreuses mécaniques humides, dans lesquelles la nappe est déchirée par un cylindre briseur pour être à nouveau formée. Le séchage est réalisé en série dans des tambours de séchage avec un flux d'air chaud à contre-courant. Cette air n'est pas traité ultérieurement. Entre chaque sécheur, la fibre est encore chanfreinée avec une autre ouvreuse. Après le séchage, la fibre est humidifiée pour obtenir le niveau d'humidité habituel, qui est de 11 %. Certains types de fibres exigent une ouverture supplémentaire après la phase de séchage. La fibre est automatiquement pressée, mise en balle. Un dispositif de contrôle vérifie le poids et la présence éventuelle de tâches d'humidité et ensuite elle est transportée dans la zone de stockage.

11.2.3 Production de fils continus

Jusqu'à la phase de filature, le procédé est très identique à celui décrit pour les fibres discontinues (voir Figure 11.1).

La longue pâte fibrée est utilisée comme matière première. Au cours de la première étape, elle est traitée avec une solution de soude caustique diluée (approximativement 15 %). Par la suite, le liquide est évacué par extrusion et ensuite il est recyclé à nouveau dans le procédé en même temps que le NaOH frais. Après cette étape, les feuilles de pâte fibreuses sont défibrées, soumises à un processus de prématuration et mélangées au CS₂ pour une conversion chimique en xanthate. Après l'adjonction de NaOH aqueux, la visqueuse, qui a été portée à maturation et dégazée à vide préalablement à la filature, se forme.

En fonction de la qualité des fibres, les filières possèdent un nombre différent de perforation pouvant aller de 30 à plus de 2000. Le bain de filage est un bain acide, qui contient des concentrations élevées de sulfate neutre de sodium (Na₂SO₄) et de sulfate de zinc (ZnSO₄).

Il existe trois méthodes de filature différentes :

- filature centrifuge : la visqueuse est pressée directement dans le bain de filage. Cette technique ne s'applique qu'aux fils d'une dimension de 67 à 1330 dtex*
- filature continue : la visqueuse est pressée au travers d'une filière dans un tube de filature, dans lequel l'écoulement du bain de filage amorce la coagulation. Cette technique, aussi, ne s'applique qu'aux fils d'une dimension de 67 à 1330 dtex*
- filature à la bobine : ce procédé est identique à celui de la filature en mode continu, mais la fibre est totalement coagulée. Afin d'obtenir ce résultat, la fibre est introduite dans un deuxième bain de filage, qui achève la coagulation. Cette technique ne s'applique qu'aux fils d'une dimension de 1220 à 2440 dtex*

* Remarque : 1 dtex = 1 g/10000 m de fibre

Après la filature, les fibres sont lavées, apprêtées, séchées et embobinées.

Actuellement, certaines installations disposent de tant d'une unité de lavage intégré que d'une unité de lavage par lots.

11.2.4 Fibres Lyocell

Le cœur du procédé Lyocell est la dissolution directe de la cellulose par la méthode NMMO (N-méthylmorpholine-n-oxyde). Le solvant, qui est à 100 % biodégradable, est capable de dissoudre physiquement la cellulose sans aucun prétraitement chimique.

Par conséquent, la pâte découpée est mélangée au NMMO. L'eau est évacuée du soi-disant « prémix » pour former une solution, qui est ensuite filtrée et filée par les filières en une solution NMMO aqueuse pour fabriquer des fils.

Les fils secs sont coupés et les brins se déplacent au travers de nombreuses sections de prétraitement. Après avoir lavé le NMMO résiduel, l'ensimage est appliqué et la fibre est séchée et emballée.

Grâce à un procédé de nettoyage à étapes multiples, il est possible de récupérer plus de 99,6 % du solvant. Même l'eau, qui est récupérée au cours de l'étape d'évaporation, est recyclée à nouveau dans la section de lavage de la ligne de fibre.

Ce procédé de nettoyage contribue à maintenir à un bas niveau la demande spécifique en eau et dans l'ensemble les valeurs des émissions environnementales.

Généralement, le procédé comprend les étapes suivantes :

- dissolution
- filature
- précipitation
- lavage
- ensimage
- séchage.

La Figure 11.2 montre un schéma de principe du procédé Lyocell

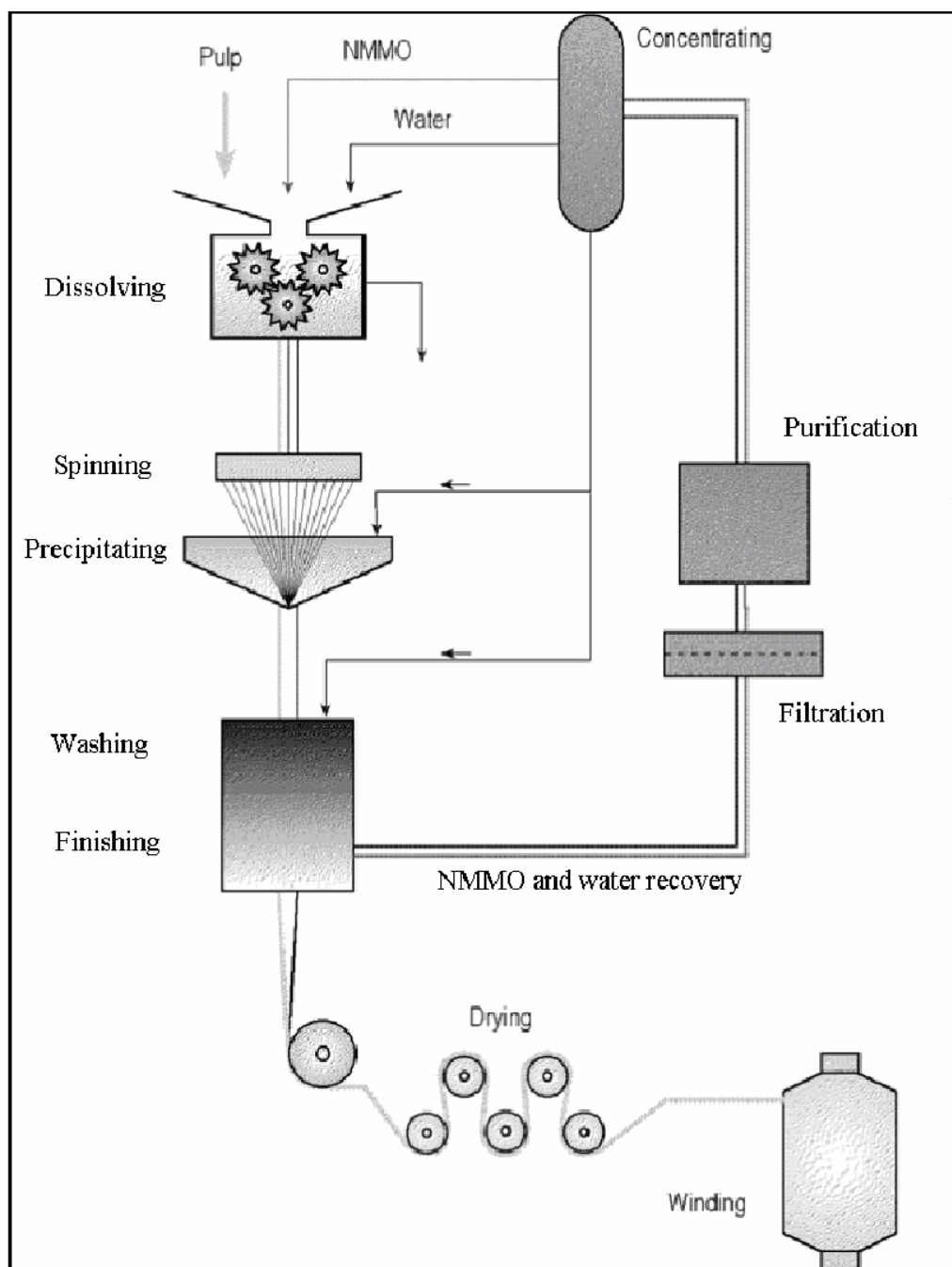


Figure 11.2 : Schéma de principe du procédé Lyocell

[15, Ullmann, 2001]

11.3 Niveaux d'émissions et de consommation réels

Le procédé viscose génère d'importants flux d'eaux usées tant en terme de volume que de rejets. Les principales sources sont :

- la soude caustique usée issue de l'alcalinisation de la pâte et de la filtration de la pression
- l'entretien des unités de filtration
- la solution du bain de filage avec l'acide usée
- les purges de bains (sub) alcalins ou neutres / étapes de conditionnement
- les unités à vide (pompes à jet de vapeur avec condenseurs à contact, pompes avec soupape hydraulique)

- l'épuration des gaz résiduels

Le volume total des eaux usées dépend principalement de la génération à vide (les pompes à jet de vapeur consomment beaucoup plus que les pompes à soupape hydraulique avec des circuits à eau d'intercepteur hydraulique fermés) et des étapes de filature et de conditionnement. Les options pour une réutilisation et un traitement des nombreux flux d'eaux usées dépendent de la composition donnée [46, TWGComments, 2005].

Les données d'émission et de consommation pour les procédés de production de la viscose ont été communiqués par le CIRFS [37, CIRFS, 2004] et par un Etat membre [30, UBA, 2004]. Le Tableau 11.11 résume les informations concernant les fibres artificielles et synthétiques à filer, (fibres discontinues), alors que le Tableau 11.2 résume les informations concernant les fils continus

	Unité	[37, CIRFS, 2004]	[30, UBA, 2004]	Commentaires
Consommations par tonne de produit				
Energie	GJ	26,1-33,2	28,7	
Eau de procédé	t	35 - 130		Valeurs faibles se référant aux systèmes fermés en fonction des conditions aquatiques locales.
Eau de refroidissement	t	189- 260		Dépend de la technologie de condensation pour le bain de filature et des conditions aquatiques locales.
Pâte de cellulose	t	1,035 – 1,065		Dépend des spécifications de la pâte de cellulose, valeurs basées sur le conditionnement de cette dernière.
CS ₂	kg	80 – 100	91	Dépend de la technologie de récupération et de lavage.
H ₂ SO ₄	t	0,6 – 1,03		Valeurs élevées en rapport avec la consommation d'énergie inférieure au bain de filature et la récupération du deuxième bain ; dépend aussi des spécifications de la fibre.
NaOH	t	0,5 – 0,7	0,56	Y compris les déchets gazeux et le traitement de l'eau.
Zn	kg	2 – 10	20	Dépend des spécifications de la fibre et des utilisations finales.
Ensimage	kg	3 – 5,3		Dépend des spécifications de la fibre et des utilisations finales.
NaOCl	kg	0 - 50		Dépend des spécifications de la fibre et des utilisations finales, resp. l'utilisation d'agents de blanchissement alternatifs.
Emissions par tonnes de produit				
S dans l'air	kg	12,5 – 30	17,04 CS ₂ 0,21 H ₂ S	Dépend de la consommation de CS ₂
SO ₄ ²⁻ dans l'eau	kg	230 – 495		Dépend de la consommation d'acide sulfurique et des propriétés de la fibre.
Zn dans l'eau	kg	30 – 160	15 – 40	Dépend de la consommation de Zinc et de la technologie de récupération du bain de filature.
AOX	g	10 – 20		
DCO	kg	3,8 – 8	3,3	
Déchets dangereux	kg	0,2 – 2,0	3	Issus des services et équipements auxiliaires et des opérations de maintenance
Nuisance sonore dans l'enceinte de l'usine	dBA	55 - 70		Dépend de la situation locale.

Tableau 11.1 : Données d'émission et de consommation pour la production de fibres artificielles et synthétiques à filer (fibres discontinues).

	Unité	Production de fibres avec lavage intégré	Production de fibres avec lavage discontinu	Commentaires
Consommations par tonne de produit				
Energie	GJ	83 – 125	70 – 82	
Eau de procédé	t	152 – 500	120 – 140	Y compris l'eau de refroidissement et de procédé.
Pâte de cellulose	t	1,0 – 1,1	1 – 1,2	Dépend des spécifications de la pâte de cellulose.
CS ₂	kg	290 – 300	90 -100	Dépend de la technologie de récupération et de lavage.
H ₂ SO ₄	t	0,9 – 1,6	0,9 – 1	
NaOH	t	0,7 – 1,0	0,7 - 1	Y compris les déchets gazeux et le traitement de l'eau.
Zn	kg	10 – 18	8 – 13	Dépend des spécifications de la fibre et des utilisations finales.
Ensimage	kg	3 – 24	8 – 18	Dépend des spécifications de la fibre et des utilisations finales.
NaOCl	kg	0 – 0,2	0	Dépend des spécifications de la fibre et des utilisations finales et de l'utilisation d'agents de blanchissement alternatifs.
Emissions par tonnes de produit				
S dans l'air	kg	170 – 210	40 – 60	
Eaux usées	t	35 – 130	60	
SO ₄ ²⁻ dans l'eau	kg	250 – 1000	200 – 230	Dépend de la consommation d'acide sulfurique et des propriétés de la fibre.
Zn dans l'eau	kg	500 – 3000	100 – 300	Dépend de la technologie de récupération du bain de filature et du traitement des eaux.
AOX	g	7 – 50	5	
DCO	kg	6 – 28	5 – 6	
Déchets dangereux	kg	0,2 – 5	1 – 5	Issus des services et équipements auxiliaires et des opérations de maintenance
Nuisance sonore dans l'enceinte de l'usine	dBA	45 - 70		Dépend de la situation locale.

Tableau 11.2 : Données d'émission et de consommation pour la production de fils continus.
[37, CIRFS, 2004]

12 TECHNIQUES A PRENDRE EN CONSIDERATION POUR LA DETERMINATION DES MTD DANS LA FABRICATION DES POLYMERES

Ce chapitre présente les techniques généralement considérées comme permettant d'atteindre un haut niveau de protection de l'environnement au sein des industries couvertes par ce document. Les systèmes de gestion, les techniques intégrées aux procédés et les mesures au point de rejet sont traités, mais ces trois axes se recoupent lorsqu'il s'agit de rechercher des résultats optimaux.

Les procédures de prévention, contrôle, minimisation et recyclage sont prises en compte, tout comme la réutilisation des matières et de l'énergie.

Les techniques sont présentées seules ou en combinaison afin d'atteindre les objectifs IPPC. L'Annexe IV de la Directive énumère un certain nombre de considérations générales à prendre en compte lors de la détermination des MTD et les techniques contenues dans ce chapitre répondront à une ou plusieurs de ces considérations. Dans la mesure du possible, chaque technique est décrite selon un plan standard, afin de les comparer entre elles et de les évaluer au regard de la définition des MTD donnée dans la Directive.

Le contenu de ce chapitre ne constitue pas une liste exhaustive des techniques ; d'autres techniques, tout aussi valables dans le cadre des MTD, peuvent exister ou émerger.

Chaque technique est généralement présentée selon le plan standard du Tableau 12.1 :

Type d'information considérée	Type d'information incluse
Description	Description de la technique
Avantages pour l'environnement	Principaux impacts sur l'environnement que la technique doit traiter (procédé ou réduction), y compris le niveau de rendement et les valeurs d'émission atteintes. Avantages de cette technique pour l'environnement par rapport aux autres techniques
Effets croisés	Effets secondaires ou inconvénients de la technique. Précisions sur les problèmes environnementaux liés à cette technique par rapport à ceux d'autres techniques
Données d'exploitation	Performance en termes d'émissions/déchets et de consommation (matières premières, eau, énergie). Toute autre information utile sur le mode d'exploitation, d'entretien et de contrôle de la technique, y compris les aspects relatifs à la sécurité, les contraintes opérationnelles de la technique, la qualité de la production, etc.
Applicabilité	Considération des facteurs impliqués dans l'application et la modernisation de la technique (comme l'espace disponible, la spécification de procédé)
Aspect économique	Informations sur les coûts (investissement et exploitation), économies possibles (par exemple, réduction de la consommation de matières premières, coûts relatifs aux déchets), également liée à la capacité de la technique
Moteurs de la mise en oeuvre	Raisons justifiant l'application de la technique (comme une nouvelle législation, une amélioration de la qualité de la production)
Installations de référence	Installations dans lesquelles la technique est utilisée
Littérature de référence	Documents permettant d'obtenir de plus amples informations sur la technique

Tableau 12.1 : Plan de présentation des techniques décrites dans ce chapitre.

12.1 Techniques génériques

12.1.1 Outils de gestion environnementale

Description

La meilleure performance environnementale est généralement obtenue par l'installation qui utilise et applique la MTD de la façon la plus réelle et efficace. Cela est confirmé par la définition même de la Directive IPPC des "techniques" comme *"à la fois la technologie utilisée et la façon dont l'installation est conçue, construite, entretenue, exploitée et déclassée"*.

Pour les installations IPPC, un système de management environnemental (SME) représente un outil que les opérateurs peuvent utiliser pour aborder, d'une façon systématique et démontrable, ces questions de conception, de construction, de maintenance, de fonctionnement et de déclassement. Un SME inclut la

structure organisationnelle, les responsabilités, les pratiques, les procédures, les procédés et les ressources pour développer, mettre en place, faire fonctionner, réviser et contrôler la politique environnementale. Les systèmes de management environnemental sont d'autant plus réels et efficaces lorsqu'ils sont propres au management dans sa totalité et au fonctionnement d'une installation.

Au sein de l'Union européenne, de nombreuses organisations ont décidé, sur un principe de participation volontaire, de mettre en place des systèmes de management environnemental basés sur la norme ISO 14001 ou sur le système de management environnemental et d'audit (SMEA) européen. Le système SMEA s'appuie sur les exigences du système de management ISO 14001 mais insiste plus particulièrement sur la conformité légale, la performance environnementale et l'implication du personnel. Cette méthode exige aussi un audit externe du système de management et la validation d'une déclaration publique environnementale (dans le cadre de la norme ISO 14001, l'auto-déclaration représente une alternative à un audit externe). De nombreuses organisations ont aussi décidé de mettre en place des SME non standardisés.

Alors que tant les systèmes standardisés (ISO 14001:1996 et EMAS) que les systèmes non standardisés ("personnalisés") considèrent en général *l'organisation* comme une entité, ce document se caractérise par une approche beaucoup plus étroite, ne tenant pas compte de toutes les activités de l'organisation, comme par exemple en ce qui concerne leurs produits et services, en raison du fait que l'entité réglementée par la Directive IPPC est *l'installation* (conformément à l'Article 2).

Un système de management environnemental (SME) pour une installation IPPC peut se décliner comme suit :

- (a) la définition d'une politique environnementale
- (b) la planification et détermination d'objectifs et de cibles
- (c) la mise en œuvre et le fonctionnement des procédures
- (d) le contrôle et les actions correctives
- (e) la revue de direction
- (f) la préparation d'une déclaration environnementale régulière
- (g) la validation par un organisme de certification accrédité ou par un vérificateur externe SME
- (h) les éléments à prendre en considération lors de la conception pour le déclassement de l'usine en fin d'activité
- (i) le développement de technologies plus propres
- (j) l'analyse comparative

Ces caractéristiques sont expliquées plus en détail au cours des paragraphes suivants. Pour obtenir des informations plus détaillées sur les actions (a) à (g), qui sont toutes partie intégrante du système SMEA, le lecteur est prié de se reporter à la littérature de référence indiquée ci-après.

- (a) Définition d'une politique environnementale

Les cadres supérieurs sont responsables de la définition d'une politique environnementale pour une installation et ils doivent s'assurer que cette même politique :

- soit appropriée à la nature, à l'ampleur et aux impacts environnementaux des activités
- inclue un engagement en matière de prévention et de réduction de la pollution
- inclue un engagement en matière d'observation des principales exigences législatives et règlements environnementaux applicables ainsi que des autres contraintes, auxquelles l'organisation souscrit
- fournisse le cadre pour définir et réviser les cibles et les objectifs environnementaux
- soit documentée et communiquée à tout le personnel
- soit accessible au public et à tous les acteurs intéressés.

- (b) Planification, c'est à dire :

- mettre en place des procédures avec l'objectif d'identifier les aspects environnementaux de l'installation afin de déterminer d'une part ces activités, qui ont ou peuvent avoir des impacts significatifs sur l'environnement et de maintenir d'autre part ces informations à jour
- mettre en place des procédures avec l'objectif d'identifier les contraintes légales et de toute autre nature, auxquelles l'organisation souscrit et qui sont applicables aux aspects environnementaux de son activité et d'y avoir accès

- établir et réexaminer les cibles et les objectifs documentés et environnementaux prenant en considération les contraintes légales et de toute autre nature ainsi que les points de vue des acteurs intéressés
- établir et mettre à jour de façon régulière un programme de management environnemental, qui indique les responsabilités pour atteindre les objectifs et les cibles spécifiques propres à chaque fonction et à chaque niveau ainsi que les moyens et les durées nécessaires pour atteindre ces objectifs.

(c) Mise en œuvre et application des procédures

Il est important d'avoir des systèmes en place pour s'assurer que les procédures sont connues, comprises et conformes et, ainsi, un management environnemental efficace s'appuie sur :

(i) Structure et responsabilité

- rôles de définition, de documentation et de communication, responsabilités et autorités, y compris la nomination d'un gestionnaire spécifique.
- mise à disposition des ressources indispensables à la mise en œuvre et au contrôle du système de management environnemental, y compris les ressources humaines, les compétences spécifiques et les ressources techniques et financières.

(ii) Formation, sensibilisation et compétence

- la formation d'identification doit vérifier que toutes les personnes, dont le travail peut influencer de manière significative sur les impacts environnementaux de l'activité, aient reçu une formation appropriée.

(iii) Communication

- instauration et application de procédures en matière de communication interne entre les différents niveaux et fonctions de l'installation, de procédures favorisant le dialogue avec les acteurs externes intéressés et des procédures de réception, de documentation et, lorsque cela s'avère nécessaire, de réponse aux communications pertinentes des acteurs externes intéressés.

(iv) Participation du personnel

- impliquer le personnel dans le processus visant une performance environnementale de haut niveau en appliquant les formes appropriées de participation telles que le système « livre à idées » ou des travaux de groupe basé sur le projet ou encore des comités environnementaux.

(v) Documentation

- rédaction et mise à jour des informations, sur support papier ou électronique, décrivant les éléments essentiels du système de management environnemental avec leurs interactions et fournissant une direction à la documentation en question.

(vi) Contrôle de procédé efficace

- contrôle approprié des procédés durant tous les modes de fonctionnement, c'est-à-dire durant les phases de préparation, de démarrage, durant le cycle de fonctionnement, les interruptions de fabrication et en cas de conditions anormales de fonctionnement
- identification des indicateurs –clés de performance et des méthodes pour mesurer et contrôler ces paramètres (par exemple flux, pression, température, composition et quantité)
- documentation et analyse des conditions anormales de fonctionnement pour identifier les causes profondes et ensuite les analyser pour s'assurer que les incidents ne se reproduisent pas (ceci peut être facilité par une culture de « aucun blâme », qui attribue plus d'importance à l'identification des causes plutôt qu'à l'identification des personnes à réprimander).

(vii) Programme de maintenance

- définition d'un programme de maintenance structuré, qui s'appuie sur les descriptions techniques des équipements, les normes etc. ainsi que sur tous les défauts des équipements et leurs conséquences
- soutien du programme de maintenance en élaborant des systèmes de sauvegarde appropriés et des essais diagnostiques
- distribution précise des responsabilités pour la planification et la réalisation des travaux de maintenance.

(viii) Gestion et préparation aux situations d'urgence

- instauration et application de procédures pour identifier le risque d'accidents et la capacité de réaction et de réponse aux situations d'urgence et pour prévenir et atténuer les impacts sur l'environnement, qui peuvent en résulter.

(d) Contrôle et actions correctives, c'est-à-dire :

(i) Surveillance et mesure

- instauration et application de procédures pour surveiller et mesurer régulièrement, les caractéristiques-clés des processus et des activités, qui peuvent avoir un impact significatif sur l'environnement, y compris l'enregistrement d'informations pour suivre la performance des résultats, les contrôles opérationnels pertinents et la conformité avec les cibles et les objectifs environnementaux de l'installation (voir également le document de référence sur la surveillance des émissions).
- instauration et application d'une procédure documentée pour évaluer périodiquement la conformité avec la législation et les règlements pertinents en matière d'environnement.

(ii) Mesures correctives et actions de prévention

- instauration et application de procédures pour définir la responsabilité et l'autorité compétente afin de gérer et rechercher les cas de non-conformité avec les conditions d'autorisation, avec les autres contraintes légales ainsi qu'avec les objectifs et les cibles. A cet effet, il sera nécessaire d'entreprendre des actions tant pour atténuer tous les impacts générés que pour entreprendre et compléter les actions correctives et les actions de prévention appropriées à l'ampleur du problème et proportionnées à l'impact environnemental rencontré.

(iii) Archives et dossiers

- instauration et application de procédures pour l'identification, la maintenance et la mise à disposition d'archives et de dossiers en matière d'environnement lisibles, identifiables et récupérables, y compris les dossiers concernant les formations et les résultats des audits et des révisions.

(iv) Audit

- instauration et application d'un ou plusieurs programmes et procédures pour réaliser des audits périodiques du système de management environnemental. Ces audits, qui comprennent des entretiens avec le personnel, l'inspection des conditions opérationnelles ainsi que des équipements, la révision des enregistrements et de la documentation référencée, devront être finalisés par la rédaction d'un rapport écrit impartial et objectif par le personnel (dans le cas d'audits internes) et par les acteurs externes (dans le cas d'audits externes). Ce rapport devra rapporter les objectifs de l'audit, la fréquence et les méthodologies, les responsabilités et contraintes d'organisation et communiquer les résultats afin de déterminer si le système de management environnemental est conforme aux dispositions planifiées et s'il a été mis en place et réalisé correctement.
- réalisation d'un audit ou d'un cycle d'audit, comme requis par la situation, sur une période de trois ans maximum, en fonction de la nature, de l'ampleur et de la complexité des activités, de l'importance des impacts environnementaux associés, de l'importance et de l'urgence des problèmes rencontrés durant les audits précédents ainsi que de la nature des problèmes environnementaux rencontrés. Les activités plus complexes présentant un impact environnemental plus important seront vérifiées plus fréquemment.

- mise en place de mécanismes de vérification en rapport avec le type d'activité afin que les résultats de l'audit puissent être suivis.

(v) Evaluation périodique de la conformité légale

- contrôle de la conformité à la législation applicable et aux conditions des autorisation(s) environnementales détenue(s) par l'installation.
- documentation de l'évaluation.

(e) Revue de direction, c'est-à-dire :

- révision par les cadres supérieurs, à intervalles définis par eux-mêmes, du système de management environnemental pour s'assurer qu'il soit constamment conforme, adéquate et efficace.
- s'assurer que la direction dispose des informations nécessaires pour effectuer cette évaluation.
- documentation de l'audit.

(f) Préparation d'une déclaration environnementale régulière :

- préparation d'une déclaration environnementale axée plus particulièrement sur les résultats obtenus par rapport aux objectifs et cibles préfixés. Cette déclaration est publiée régulièrement, une fois par an ou moins fréquemment, selon l'importance des émissions, de la génération de déchets, etc. Elle prend en compte les besoins en information des acteurs intéressés et importants et elle est mise à disposition du public (publications électroniques, bibliothèques, par exemple).

Lors de la rédaction de la déclaration, l'opérateur peut utiliser des indicateurs de performance environnementale réels et significatifs en s'assurant que les indicateurs choisis :

- donnent une estimation précise de la performance de l'installation
- soient compréhensibles et n'aient pas un caractère ambigu
- permettent une comparaison d'année en année pour évaluer le développement de la performance environnementale de l'installation
- permettent, le cas échéant, une comparaison avec des analyses comparatives sectorielles, nationales ou régionales.
- permettent, le cas échéant, une comparaison avec des contraintes réglementaires

(g) Validation par un organisme de certification agréé ou un vérificateur externe SME :

- le fait de faire examiner et valider le système de management, les procédures d'audit et la déclaration environnementale par un organisme extérieur accrédité ou par un vérificateur externe SME peut, si cette vérification est réalisée correctement, augmenter la crédibilité du système.

(h) Eléments à prendre en considération lors de la conception pour le déclassement de l'usine en fin d'activité.

- le fait de prévoir, déjà au moment de la conception d'une nouvelle usine, l'impact environnemental causé par l'éventuel déclassement de l'unité facilitera d'autant le déclassement tout en limitant les coûts et respectant les normes de propreté.
- le déclassement présente des risques environnementaux, tel que le risque de contamination du sol (et des nappes d'eau souterraine) et génère des quantités de déchets solides considérables. Bien que les techniques de prévention soient spécifiques à chaque procédé, il existe des critères de conception généraux, qui sont notamment :
 - éviter les structures souterraines
 - incorporer les caractéristiques qui facilitent le déclassement
 - choisir les finissages de surface facilement décontaminés
 - utiliser une configuration des équipements qui limite les produits chimiques non-consommables et qui facilite une évacuation en aval ou un lavage
 - concevoir des unités flexibles et indépendantes, qui permettent une fermeture planifiée.

vi. utiliser des matériaux biodégradables et recyclables lorsque cela est possible.

(i) Développement de technologies plus propres :

- la protection de l'environnement devrait être la caractéristique intrinsèque de toutes les activités de conception de processus industriel car les techniques incorporées au premier stade de conception possible sont à la fois plus efficaces et moins onéreuses. Le développement de technologies plus propres pourrait, par exemple, être étudié au cours de travaux ou d'études de recherche et développement. Le cas échéant, des dispositions peuvent être prises comme solution de remplacement aux activités internes pour se tenir au courant du travail en la matière d'autres opérateurs ou instituts de recherche impliqués dans le domaine concerné.

(j) Analyse comparative, par exemple :

- effectuer régulièrement et systématiquement des comparaisons avec des points de référence sectoriels, nationaux ou régionaux incluant pour les activités concernant le rendement énergétique et les économies d'énergie, le choix des matériaux utilisés, les émissions dans l'air et les déversements dans l'eau (en utilisant par exemple le Registre Européen des Emissions Polluantes – EPER), la consommation d'eau et la génération de déchets.

SME standardisés et non-standardisés

Il existe deux types de SME, un système standardisé et un système non-standardisé (sur-mesure). La mise en œuvre et l'adhésion à un système standardisé reconnu au niveau international de type norme ISO 14001 : 1996 peut procurer plus de crédibilité au SME, plus particulièrement s'il est soumis à un audit externe conduit correctement. Le système SMEA (système communautaire de management environnemental et d'audit) octroie une crédibilité supplémentaire en raison de son interaction avec le public, qui s'appuie sur la déclaration environnementale et le mécanisme de garantie de la conformité aux exigences législatives applicables en matière d'environnement. Cependant, les systèmes non-standardisés sont en principe tout autant efficaces à la condition qu'ils soient conçus et mis en œuvre correctement.

Avantages pour l'environnement

La mise en œuvre et l'adhésion à un SME concentre l'attention de l'opérateur sur la performance environnementale de l'installation. En particulier, l'application et le respect de procédures opérationnelles claires dans des situations d'activité à la fois normales et anormales, d'une part et, les structures hiérarchiques associées, d'autre part, devraient assurer la viabilité à tout moment des conditions d'autorisation de l'installation et des autres cibles et objectifs environnementaux.

Les systèmes de gestion environnementaux reposent sur le principe d'amélioration continue de la performance environnementale de l'installation. Plus la situation de départ est limitée, plus l'entreprise pourra obtenir des améliorations significatives à court terme. Si l'installation possède déjà une performance environnementale satisfaisante, le système aidera alors l'opérateur à maintenir ce niveau de performance élevé.

Effets croisés

Les techniques de management environnementales sont conçues pour aborder l'ensemble des impacts environnementaux, ce qui coïncide avec l'approche intégrée de la Directive IPPC.

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'est communiquée.

Applicabilité

Les composants décrits ci-dessus peuvent en règle générale s'appliquer à toutes les installations IPPC. La portée (par exemple le niveau des détails) et la nature du SME (par exemple système standardisé ou système non-standardisé) dépendra généralement de la nature, de l'ampleur et de la complexité de l'installation ainsi que de la gamme des impacts environnementaux qui peuvent en résulter.

Aspect économique

Il est difficile d'évaluer avec précision les coûts et les avantages économiques de la mise en place et de l'utilisation d'un SME approprié. Un certain nombre d'études sont présentées ci-après. Toutefois, il ne s'agit là que d'exemples et leurs résultats ne sont pas totalement cohérents. Ils pourraient ne pas être représentatifs de tous les secteurs existants en Europe et devraient pour cette raison être appréhendés avec prudence.

Une étude suédoise réalisée en 1999 a effectué une enquête auprès des 360 entreprises certifiées ISO et intégrant un système SMEA en Suède. Avec un taux de réponse de 50 %, cette enquête apporta des confirmations, notamment :

- les coûts de mise en place et d'utilisation d'un système SME sont élevés sans toutefois être excessifs sauf pour les très petites entreprises. Ces coûts devraient diminuer au cours des prochaines années.
- un degré de coordination et d'intégration du SME à d'autres systèmes de management plus élevé est considéré comme une manière possible de maîtriser les coûts.
- la moitié de toutes les cibles et tous les objectifs environnementaux ont un retour sur investissement de moins d'un an grâce à une meilleure économie et/ou à une augmentation du chiffre d'affaire.
- les réductions les plus importantes furent obtenues grâce à une baisse des dépenses énergétiques, des dépenses concernant les activités de traitement des déchets et de celles concernant les matières premières.
- la plupart des entreprises pensent que leur position sur le marché a été renforcée grâce au SME. Un tiers des entreprises a communiqué une augmentation du chiffre d'affaires grâce au SME.

Dans certains Etats membres, les organismes agréés de surveillance facturent les audits à un tarif inférieur, si l'entreprise possède déjà une certification.

Un certain nombre d'études² démontre qu'il existe une relation inverse entre la taille des entreprises et le coût de la mise en oeuvre d'un SME. Une relation inverse identique existe pour le retour sur investissement. Les deux éléments impliquent une relation coût-bénéfice moins favorable, lorsqu'il s'agit d'intégrer un SME dans les PME comparé aux grandes entreprises.

Selon une étude suédoise, le coût moyen pour mettre en place la norme ISO 14001 peut varier :

- pour une entreprise avec un effectif de 1 à 49 salariés : 64 400 FS (44 000 EUR) pour la mise en place du système et 16 000 FS (11 000 EUR) annuel pour son fonctionnement.
- pour un site industriel avec un effectif supérieur à 250 salariés : 367 000 FS (252 000 EUR) pour la mise en place du système et 155 000 FS (106 000 EUR) annuel pour son fonctionnement.

Ces chiffres moyens ne représentent pas nécessairement le coût réel pour un site industriel donné car ce coût dépend fortement du nombre d'éléments significatifs (polluants, consommation énergétique, ...) et aussi de la complexité des problèmes étudiés.

Une récente étude allemande (Schaltegger, Stefan et Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen – der aktuelle Stand der Praxis*, Février 2002, p. 106) a indiqué les coûts suivants pour adhérer au système SMEA dans différents secteurs. Il est possible de constater, que ces chiffres sont très inférieurs aux coûts communiqués dans l'étude suédoise décrite ci-dessus. Cela est la preuve des difficultés rencontrées pour évaluer les coûts de mise en place d'un SME.

Coûts de mise en place (EUR) :

minimum	- 18 750
maximum	- 75 000
moyen	- 50 000

Coûts de certification (EUR) :

minimum	- 5 000
maximum	- 12 500

² Par exemple, Dyllick et Hamschmidt (2000, 73) quoted in Klemisch H. and R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen – Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 01/02, January 2002, p 15; Clausen J., M. Keil and M. Jungwirth, *The State of EMAS in the EU. Eco-Management as a Tool for Sustainable Development – Literature Study*, Institute for Ecological Economy Research (Berlin) and Ecologic – Institute for International and European Environmental Policy (Berlin), 2002, p 15.

moyen - 6 000

Une étude réalisée par l'Institut allemand des entrepreneurs (Unternehmerinstitut / Arbeitsgemeinschaft Selbständiger Unternehmer UNI/ASU, 1997, *Umweltmanagementbefragung – Öko-Audit in der mittelständischen Praxis – Evaluierung und Ansätze für eine Effizienzsteigerung von Umweltmanagementsystemen in der Praxis*, Bonn) fournit des informations en ce qui concerne les économies moyennes réalisées grâce au SMEA durant une année ainsi que le temps moyen requis pour un retour sur investissement. Par exemple, avec un coût de mise en oeuvre de 80 000 EUR, des économies annuelles moyennes de 50 000 EUR ont été constatées, ce qui correspond à un retour sur investissement d'environ un an et demi.

Les coûts externes concernant la certification du système peuvent être évalués en s'appuyant sur les conseils émis par l'IAF (Forum international de l'accréditation) (<http://www.iaf.nu>).

Moteurs de la mise en oeuvre

Les systèmes de management environnemental peuvent fournir des avantages très divers pour les entreprises, parmi lesquels :

- un meilleur aperçu des aspects environnementaux de l'entreprise
- une base améliorée pour la prise de décision
- une motivation accrue du personnel
- des opportunités supplémentaires pour réduire les charges d'exploitation et pour améliorer la qualité des produits.
- une meilleure image de l'entreprise.
- une réduction des frais de responsabilité en matière de préjudice écologique, des coûts d'assurance et de non-conformité.
- une mobilisation du personnel, des clients et des investisseurs.
- une augmentation de la confiance des organismes de réglementation, qui pourrait conduire à une diminution de la surveillance réglementaire
- une amélioration des relations avec les associations environnementales.

Installations de référence

Les caractéristiques décrites ci-dessus de (a) à (e) font partie de la norme ISO 14001 : 1996 et du Système communautaire de Management Environnemental et d'Audit (SMEA), alors que les caractéristiques décrites aux points (f) et (g) sont spécifiques au SMEA. Ces deux systèmes standardisés sont utilisés dans un certain nombre d'installations IPPC. Pour ne citer qu'un exemple, 357 organisations opérant dans l'industrie chimique au sein de l'Union européenne (NACE code 24) étaient certifiées SMEA en juillet 2002, dont la plupart sont des installations IPPC.

Au Royaume-Uni, l'Agence pour l'environnement d'Angleterre et du Pays de Galles a réalisé une enquête auprès des installations autorisées Directive IPC (le précurseur de la Directive IPPC) en 2001. Il est apparu, que 32 % des installations sondées étaient certifiées ISO 14001 (soit 21 % de toutes les installations IPC) et 7 % intégraient le système SMEA. Toutes les cimenteries du Royaume-Uni (environ 20) sont certifiées ISO 14001 et la majorité d'entre elles intègre le système SMEA. En Irlande, où la mise en oeuvre d'un SME (non nécessairement de type standardisé) est exigé dans le cadre des autorisations IPC, environ 100 installations sur environ 500 installations autorisées ont instauré un SME conformément aux normes ISO 14001 ; les 400 installations restantes ont opté pour un SME non-standardisé.

Littérature de référence

(Regulation (EC) No 761/2001 of the European parliament and of the council allowing voluntary participation by organisations in a Community eco-management and audit scheme (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index_en.htm)

(EN ISO 14001:1996, <http://www.iso.ch/iso/en/iso9000-14000/iso14000/iso14000index.html>;
<http://www.tc207.org>)

12.1.2 Conception des équipements

Description

Les cuves de procédé sont équipées d'évents pour empêcher l'accumulation de pression par les gaz inertes. Ces événements sont aussi utilisés pour dépressuriser et laver les équipements en cas d'urgence et avant d'effectuer les travaux de maintenance. Habituellement, les événements sont raccordés à une unité de contrôle de la pollution atmosphérique, à l'exception des principales soupapes de sûreté qui, en raison d'importants débits, risqueraient de surcharger le système de traitement.

Pour réduire les fuites des événements de sûreté, il est possible d'utiliser des disques de rupture couplés à des vannes de sûreté et, si possible, en ayant effectué au préalable une "analyse des risques de sûreté". La pression entre le disque de rupture et la soupape de sûreté est contrôlée afin de détecter les fuites éventuelles. Si les vannes de sûreté sont reliées à un incinérateur, il sera alors peut être inutile d'utiliser des disques de rupture.

Les dispositifs techniques pour prévenir et réduire les émissions fugitives de polluants atmosphériques sont notamment les suivants:

- utilisation de vannes à soufflet d'étanchéité ou à double garniture d'étanchéité, ou des équipements de rendement équivalent. Les vannes à soufflet d'étanchéité sont particulièrement recommandées pour le maniement de produits extrêmement toxique
- pompes à entraînement magnétique, pompes à stator chemisé ou pompes à double joint d'étanchéité et barrière liquide
- Compresseurs à entraînement magnétique, hermétiques à stator externe ou compresseurs à double joint d'étanchéité et barrière liquide
- agitateurs à entraînement magnétique, agitateurs rotor/stator ou agitateurs à double joint d'étanchéité et barrière liquide
- Minimisation du nombre de brides (raccords)
- joints efficaces
- systèmes d'échantillonnage en circuit fermé.
- évacuation des effluents contaminés en circuit fermé.
- collecte des événements

Avantages pour l'environnement

Prévention et réduction des émissions de COV.

Effets croisés

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

En général, applicable à tous les procédés.

Aspect économique

	Joint mécanique	À entraînement magnétique	À stator	Doubles-joints + barrière liquide
Pompes	100	120 - 170	130 - 170	130 - 250
Compresseurs	100	ne s'applique pas	ne s'applique pas	120
Agitateurs	100	120 - 150	120 - 150	130 - 250

Tableau 12.2 : Facteurs économiques pour la conception des équipements

En fonction de la situation, la mise en service d'un équipement peut comporter des différents coûts. Les informations indiquées au Tableau 12.3 sont basées sur une évaluation du service central d'évaluation des coûts d'un producteur de polyéthylène.

	Usine de base		Adaptation d'une usine existante	
	Pompe de conception non MTD	Pompe de conception MTD	Remplacement facile	Remplacement difficile
Coût d'achat d'une pompe	100	140	140	140
Coût d'installation	160	160	100	200
Mécanique de base et performante	40	50	40	100
Déclassement d'une pompe existante	0	0	20	60
Total	300	350	300	500
Coûts supplémentaires aux MTD associées	-	50	300	500

Tableau 12.3 : Répartition des coûts pour l'installation d'une nouvelle pompe

Moteur de la mise en oeuvre

Raisons environnementales et de sécurité.

Installations de référence

Aucun détail supplémentaire n'a été communiqué.

Littérature de référence

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.3 Evaluation et mesure des émissions et pertes fugitives

Description

Un programme de réparation et de mesure des pertes fugitives efficace exige une évaluation précise des composants ainsi que la constitution d'une base de données. Dans la base de données, les composants sont classés par type, par conditions d'exploitation et de procédé afin d'identifier les composants qui présentent le potentiel de production de pertes fugitives le plus élevé, et afin également de faciliter l'application de facteurs de fuite de référence dans les domaines industriels. L'expérience a prouvé, qu'une évaluation dérivée en appliquant ces facteurs de référence peut conduire à une surévaluation de toutes les émissions fugitives de l'usine. Une estimation plus précise est obtenue si les composants accessibles sont examinés par une technique établie (par exemple USEPA 21), qui identifie les sources comme « fuite » ou « aucune fuite » en fonction d'un niveau de seuil donné. Le pourcentage de composants présentant des fuites par rapport aux composants étanches est utilisé pour améliorer la validité globale des estimations des pertes fugitives.

Des résultats précis peuvent également être obtenus lorsqu'on utilise des corrélations spécifiques, qui ont été développées dans différentes usines possédant des caractéristiques comparables.

De plus amples informations peuvent être trouvées dans le BREF COV, Section 5.3.1.3.

Avantages pour l'environnement

Grâce aux moyens décrits, le programme de réparation et de maintenance de l'installation est amélioré, ce qui permet de réduire les émissions de COV.

Effets croisés

Aucun effet croisé

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Applicable à tous les procédés.

Aspect économique

Le coût d'un programme de mesure des émissions fugitives est estimé à environ 20 000 EUR –à 30 000 EUR par ligne en se basant sur un programme de mesure annuel couvrant 25 % de toutes les brides ainsi que les brides réparées au cours de l'année précédente. (le coût pourrait varier en fonction du type de procédé et du nombre de brides installées).

Moteur de la mise en œuvre

La mise en œuvre est dictée tant par les exigences environnementales que par les exigences économiques afin de réduire les émissions de monomères et/ou de solvants.

Installations de référence

Au niveau européen, les exemples sont fournis, en raison de corrélations spécifiques, par les usines des entreprises membres du Conseil Européen des Fabricants de PVC (ECVM). Les entreprises membres du ECVM ont adopté des critères spécifiques afin de pouvoir quantifier les émissions fugitives de dichloréthane (DCE) et de chlorure de vinyle monomère (CVM) ainsi que les émissions issues des réservoirs étanches de gaz à l'eau. Un exemple d'usine pour les deux types d'émissions est l'usine SolVin de Jemeppe en Belgique.

Littérature de référence

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002] [9, ECVM, 2004, 10, ECVM, 2001]

12.1.4 Maintenance et surveillance des équipements**Description**

La composante élémentaire mise en place et la base de données constituent les éléments fondamentaux d'un programme permanent de maintenance et de surveillance (M&M) ou d'un programme de réparation et de détection des fuites (LDAR). Les niveaux de fuite des équipements sont vérifiés régulièrement en utilisant un analyseur de vapeur organique. Les équipements présentant des fuites sont identifiés pour être ensuite réparés et soumis à un autre contrôle. Il est possible, au cours des années, de rédiger un schéma représentant les zones prioritaires et les équipements critiques afin de pouvoir cibler efficacement les travaux de maintenance et/ou d'amélioration au niveau de la configuration.

De plus amples informations peuvent être trouvées dans le BREF LVO et le BREF MON.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions fugitives des COV grâce à un programme maintenance et de surveillance amélioré.

Effets croisés

Aucun effet croisé

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Applicable à tous les procédés.

Aspect économique

Les coûts de mise en place d'un programme LDAR s'élèvent environ à :

- 4,5 EUR par point d'émission mesuré la première année (coûts d'identification des points d'émission, de conception du programme LDAR, de mesure des émissions, de communication des émissions avant et après les réparations, de réalisation d'un deuxième relevé de mesures (après que les réparations aient été faites).
- 2,5 EUR par point d'émission mesuré les années suivantes.

Moteur de la mise en œuvre

La mise en œuvre est dictée tant par les exigences environnementales que par les exigences économiques afin de réduire les émissions de monomères et / ou de solvants.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.5 Réduction des émissions poussiéreuses

Description

L'air utilisé pour le transport pneumatique des pellets et pour le fonctionnement des unités de dépoussiérage contient des particules de poussière et des frisons. En général, la densité du polymère influe sur la formation de poussière et des frisons, car en effet une densité plus élevée augmente la formation de poussière alors qu'une densité inférieure augmente la possibilité de formation de frisons. La poussière est potentiellement générée sous forme d'émission alors que les frisons s'accumulent dans le produit ou sont récupérés sous forme de polymère usé. Les techniques et les bonnes pratiques opérationnelles suivantes et utilisées afin de réduire les émissions poussiéreuses doivent être prises en considération lors de la détermination des MTD :

- le transport en courant dense est plus efficace que le transport en phase diluée pour prévenir les émissions poussiéreuses, bien qu'il ne soit pas toujours possible de modifier et d'adapter les équipements déjà existants au transport en courant dense en raison des contraintes opérationnelles
- réduction maximale des vitesses des systèmes de transport en phase diluée.
- réduction des émissions de poussière dans les lignes de transport grâce à un traitement de surface et un alignement des tuyaux approprié
- utilisation des cyclones et/ou des filtres dans les événements des unités de dépoussiérage. Les systèmes de filtre à manche sont plus efficaces, surtout lorsqu'il s'agit de poussière fine
- utilisation des dépoussiéreurs par voie humide.

De plus amples informations peuvent être trouvées dans le BREF CWW (voir Section 3.5.3.2).

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions poussiéreuses.

Effets croisés

Besoins énergétiques associés à la chute de pression.

Données d'exploitation

Les coûts d'investissement pour le transport en courant dense sont environ 15 % plus élevés que ceux pour le transport en phase diluée. Le transport en phase diluée génère une consommation énergétique supérieure en raison d'une chute de pression et d'un débit plus élevés. L'utilisation soit du transport en courant dense soit du transport en phase diluée est dictée par la nature du produit. Le transport en phase diluée n'est pas recommandé pour les produits à risque d'usure alors que le transport en courant dense ne peut pas être utilisé pour les produits tendant à former une croûte.

Applicabilité

Généralement applicable à tous les procédés.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons d'ordre juridique et environnemental.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.6 Minimisation des interruptions de fabrication et des démarrages d'usine**Description**

En améliorant la stabilité opératoire (assistée par des systèmes de contrôle et de surveillance automatisés) et la fiabilité des équipements, il est possible de réduire au minimum le nombre d'interruptions et de démarrages de l'usine. Les arrêts d'urgence peuvent être évités en identifiant de façon opportune les conditions de fonctionnement anormales et ensuite en intégrant un procédé d'interruption de fabrication contrôlé.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions poussiéreuses et des émissions de COV en minimisant les interruptions de fabrication, les démarrages de l'usine ainsi que les arrêts d'urgence.

Effets croisés

Aucun effet croisé.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Applicable à tous les procédés.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

La mise en œuvre est dictée tant par des exigences environnementales qu'économiques afin de réduire les déchets de produits, de monomères et de solvants.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.7 Systèmes de confinement

Description

Les émissions issues des démarrages, des arrêts de fabrication et des arrêts d'urgence de l'usine sont acheminées vers un système de confinement afin qu'elles n'aient un impact sur l'environnement. Les substances confinées (les monomères ne provenant pas d'une réaction, les solvants, les polymères, etc.) sont soit recyclées soit utilisées comme combustible par exemple lorsqu'il s'agit de polymères de qualité non-définie.

Avantages pour l'environnement

Les émissions poussiéreuses et d'hydrocarbures dans l'environnement pourront être éliminées en confinant le contenu du réacteur.

Effets croisés

Les substances confinées peuvent être recyclées dans le procédé et/ou utilisées comme combustible.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Applicable à tous les procédés à l'exception du procédé PE haute-pressure.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

La mise en œuvre est dictée tant par des exigences environnementales qu'économiques afin de réduire les déchets de produits, de monomères et de solvants.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.8 Prévention de la pollution de l'eau

Description

Les systèmes d'égouts, de drainage et d'assainissement des eaux usées existants au sein de l'usine sont construits avec des matériaux résistants à la corrosion et conçus pour prévenir les fuites et par conséquent réduire le risque de perte des canalisations souterraines. Pour faciliter l'inspection et la réparation du matériel, les systèmes de récupération des eaux de procédé, dont sont équipées les usines de nouvelle génération, et les systèmes rénovés sont composés soit :

- de tuyaux et de pompes placés au-dessus du sol
- de tuyaux placés dans les canalisations suffisamment accessibles pour procéder à leur inspection et à leur réparation.

Les mesures pour la prévention de la pollution des eaux utilisent des systèmes de récupération différents en fonction de la nature des effluents, notamment pour :

- les eaux des effluents de procédé contaminés.

- les eaux potentiellement contaminées issues des fuites ou d'autres sources y compris l'eau de refroidissement et les eaux de ruissellement rejetées par les unités de transformation de l'usine, etc.
- les eaux non contaminées

De plus amples informations peuvent être trouvées dans le BREF VOC et le BREF CWW.

Avantages pour l'environnement

Une gestion et un contrôle des eaux usées plus performants.

Effets croisés

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Généralement, applicable à tous les procédés de fabrication de polymères. Toutefois, il peut s'avérer difficile de moderniser un système autonome de récupération des effluents existant dans une vieille usine.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et économiques.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[11, EVCN, 2002, 13, International Institut of Synthetic Rubber Producers, 2002, 27, TWG Comments, 2004]

12.1.9 Post-traitement des flux de purge d'air provenant de l'unité de finissage et des événements de réacteurs

Description

Les techniques d'incinération thermiques et catalytiques doivent être considérées comme des options de traitement des COV présents dans les purges d'air provenant de l'unité de finissage et des événements des réacteurs. Une autre option serait d'acheminer ce flux vers un four au cas où l'usine en soit équipée.

Le besoin de traiter les flux provenant de l'unité de finissage dépend du niveau des COV résiduels dans le produit généré par l'unité de production ou d'extrusion. Le Tableau 12.4 fournit une vue d'ensemble des différentes techniques de post-traitement des COV.

Technique	Rendement du traitement	Consommation énergétique	Emission CO2
Réduction des émissions à la source	100 %	0	0
Récupération et évacuation vers un four comme combustible	99,5 %	Economie	0
Récupération et évacuation vers un incinérateur	99 %	Augmentation	Augmentation
Récupération et évacuation vers les torches	98-99 %	Augmentation	Augmentation

Tableau 12.4 : Rendement et effets croisés des techniques de traitement des COV.

De plus amples informations peuvent être trouvées dans les BREF CWW, BREF LVOC et BREF ESB.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de COV.

Effets croisés

L'utilisation des techniques d'incinération thermique et catalytique augmentera la consommation énergétique et les émissions de CO₂.

Données d'exploitation

Si la valeur calorifique du gaz est supérieure à 11 MJ/Nm³, le rendement de torchage est de 98 à 99 %.

Applicabilité

Généralement, applicable à tous les procédés. Cependant ces techniques ne peuvent pas être utilisées en présence de substances organiques chlorées dans le flux. Les substances chlorées sont déjà éliminées des gaz résiduels par stripping ou par techniques de condensation au cours des étapes du procédé précédent.

Des oxydants thermiques sont utilisés pour réduire les émissions de presque toutes les sources de COV, y compris les événements du réacteur, les événements de distillation, les solvants de procédé et les rejets des fours, les fours de séchage. Ces oxydants peuvent certes réduire les fluctuations dans le flux mais un phénomène trop important de fluctuations exige l'utilisation du torchage. Leur consommation de combustible peut être élevée avec une charge d'alimentation composée de gaz résiduels à petit débit. Pour cette raison, les unités thermiques sont plus appropriées pour une utilisation dans des procédés de moindre envergure avec des charges de COV moyennes à élevées.

L'oxydation catalytique est utilisée pour réduire les émissions provenant de différentes sources stationnaires. Les émissions de COV provenant de l'évaporation du solvant représentent les émissions principales, et l'oxydation catalytique est largement utilisée par de nombreux secteurs industriels dans cette catégorie.

Aspect économique

Pour une usine de polyoléfines, les coûts d'investissement pour installer un oxydant thermique couplé à un système de récupération se situent entre 3 et 6 millions d'euros par ligne.

Moteur de la mise en œuvre

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002, 8, Commission européenne, 2003, 19, ESIG, 2003]

12.1.10 Systèmes de torchage et minimisation des flux torchés

Description

La filière de réacteur représente une des sources potentielles et principales d'émission discontinue générées par les procédés de fabrication de polymères. Les émissions discontinues des filières de réacteur se produisent pendant les phases de démarrage (de purge, par exemple), les arrêts de fabrication et les arrêts d'urgence.

Les systèmes de torchage sont utilisés pour traiter les émissions discontinues. Ces systèmes de torchage s'appuient sur des pointes de brûlage à rendement élevé et sur la technique d'injection de vapeur pour supprimer la formation de fumée et pour minimiser les émissions. Les débits potentiels envoyés au torchage en vue de l'incinération peuvent inclure :

- des flux de purge d'hydrocarbures gazeux durant les démarrages et les arrêts.
- des flux de purge d'éthylène pour contrôler la formation de substances inertes et rares durant le procédé.
- des vapeurs d'hydrocarbures de l'unité intermédiaire de purge.

Les flux d'hydrocarbures à envoyer au système de torchage sont limités par l'intermédiaire des :

- des flux de purge d'hydrocarbures gazeux durant les démarrages et les arrêts :
 - réduction du besoin de purge d'hydrocarbures en utilisant l'azote pour éliminer l'O₂ de l'unité avant le démarrage.
- des flux de purge d'éthylène pour contrôler la formation de substances inertes et rares durant le procédé :
 - recyclage vers une fraction légère d'hydrocarbure dans le procédé.
 - utilisation de l'éthylène de purge comme combustible.
 - installation d'une unité de purification et de distillation séparée pour supprimer les substances inertes et les hydrocarbures plus lourds.

La dernière technique ne supprimera pas totalement le besoin de torchage mais en réduira la fréquence :

- des vapeurs d'hydrocarbures de l'unité intermédiaire de purge :
 - la purge d'hydrocarbure peut être fortement réduite en appliquant une purge d'azote à circuit fermé / un système de condensation.

D'autres informations peuvent être obtenues dans le document consacré le BREF CWW

Avantages pour l'environnement

En envoyant au torchage le contenu de la filière du réacteur, il est possible d'éliminer les émissions d'hydrocarbures dans l'air et de réduire les émissions poussiéreuses.

Effets croisés

Le torchage augmente les émissions de CO₂ et le bruit engendré par l'activité de torchage représente aussi un aspect non négligeable.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Applicable à tous les procédés, à l'exception du procédé PE haute-pression et des flux de gaz chlorée dans les procédés PVC. Le torchage avec des flammes basses est plus approprié pour l'incinération des

flux de gaz résiduels bas puisqu'il permettra de réduire les émissions sonores et lumineuses.

Aspect économique

Les coûts totaux dépendent du nombre d'unités de polymérisation, qui peuvent être reliées et varient entre 3 et 5 millions d'euros pour le torchage avec flammes élevées et lignes reliées.

Moteur de la mise en œuvre

Non disponible.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.11 Utilisation de l'électricité et de la vapeur récupérées des installations de cogénération.

La plupart des systèmes de cogénération emploient un moteur et une turbine à vapeur ou une turbine de combustion qui alimente un générateur électrique. Un échangeur récupère la chaleur résiduelle dégagée par le moteur et/ou les gaz d'échappement afin de produire de l'eau chaude ou de la vapeur. La cogénération fournit de l'énergie électrique et de la chaleur en se servant de 10 à 30 % en moins de combustible qu'il serait nécessaire pour produire la même quantité d'électricité et de chaleur séparément.

La technique de cogénération est en général mise en service lorsque les usines utilisent la vapeur produite ou lorsque la vapeur produite peut être acheminée vers des usines de transformation finale. L'électricité produite peut être soit utilisée soit par l'usine soit exportée. [27, TWG Comments, 2004].

Avantages pour l'environnement

Le rendement énergétique global de l'utilisation du fioul comme combustible a connu une augmentation atteignant 90 %.

Effets croisés

L'utilisation d'une usine de cogénération permet de réduire non seulement les coûts énergétiques mais aussi les émissions résultant de la production d'électricité.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

L'utilisation d'un système de cogénération ne s'adresse pas uniquement aux consommateurs d'une quantité importante d'électricité, comme le démontrent les données fournies au Tableau 12.5.

D'autres opportunités d'utilisation peuvent être trouvées à proximité, si nécessaire.

Unité	Electricité	Rendement %		
		Conversion électrique	Récupération thermique	Cogénération globale
Plus petits moteurs à gaz alternatifs	10 - 500 kW	20 - 32	50	74 - 82
Plus grands moteurs à gaz alternatifs	500 – 3.000 kW	26 - 36	50	76 - 86
Moteurs gazole	10 – 3.000 kW	23 - 38	50	73 - 88
Plus petites turbines à gaz	800 – 10.000 kW	24 - 31	50	74 - 81
Plus grandes turbines à gaz	10 - 20 MW	26 - 31	50	78 - 81
Turbines à vapeur	10 - 100 MW	17 - 34	-	-

Tableau 12.5 : Rendement énergétique des systèmes de cogénération de différentes tailles

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons économiques et environnementales.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[1, APME, 2002, 3, APME, 2002, 7, California Energy Commission, 1982]

12.1.12 Récupération de la chaleur exothermique de réaction au travers de la production de vapeur à basse pression

Description

La chaleur de réaction récupérée peut être utilisée dans la génération de vapeur à basse pression pour des besoins de préchauffage (les procédés tubulaires, les séparateurs à haute pression ou les réacteurs tubulaires dans les procédés PEBD, par exemple), pour d'autres usages internes ou pour l'exportation vers un utilisateur externe.

Avantages pour l'environnement

Réduction de la consommation énergétique.

Effets croisés

Aucun effet croisé n'a été signalé.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Cette technique peut être utilisée dans différents procédés mais son environnement de prédilection est celui des usines intégrées, qui disposent de débouchés pour la vapeur produite.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et économiques.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002]

12.1.13 Utilisation d'une pompe à engrenages à la place ou en combinaison avec une extrudeuse

Description

Les pompes à engrenages, dont le schéma est représenté à la Figure 12.1, présentent un rendement énergétique supérieur à celui des extrudeuses, ce qui permet d'augmenter la pression jusqu'au niveau requis pour transformer en boulettes les produits. Cependant les contraintes pour liquéfier les polymères et pour disperser de façon efficace les additifs dans les polymères liquides pourraient restreindre l'utilisation de pompes à engrenages.

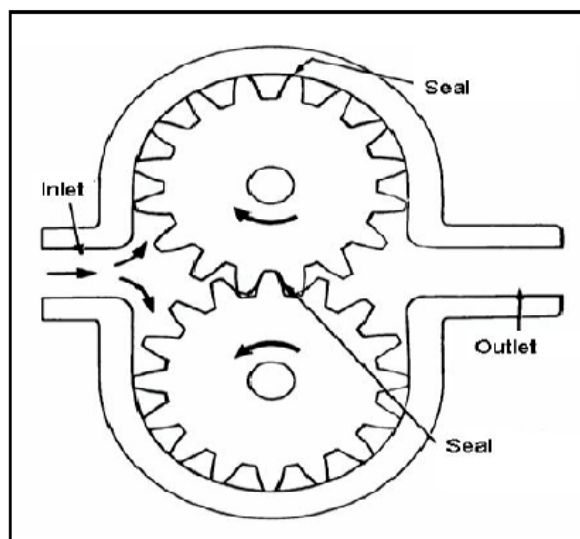


Figure 12.1 : Vue schématique d'une pompe à engrenages

Avantages pour l'environnement

Les pompes à engrenages consomment moins d'énergie que les extrudeuses et par conséquent elles sont installées afin d'obtenir une réduction de la consommation énergétique.

Effets croisés

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Cette technique peut être mise en place lorsque le polymère est déjà fondu. Le bouletage du polymère est réalisé dans certains cas après le mélangeage, qui correspond à un processus effectué en aval et n'entre pas dans la portée de ce document.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons économiques.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002]

12.1.14 Extrusion - mélangeage**Description**

La technique d'extrusion-mélangeage est utilisée, lorsque les opérateurs veulent consommer le moins d'énergie possible. Par conséquent, ils préfèrent effectuer le mélangeage en ligne plutôt qu'en mode autonome car le mélangeage en mode autonome nécessite une liquéfaction supplémentaire du produit. Le choix du type de mélangeage dépend aussi des contraintes du marché.

Avantages pour l'environnement

Réduction de la consommation énergétique.

Effets croisés

Aucun effet croisé n'a été signalé.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Généralement, cette technique est applicable. Le bouletage du PVC est réalisé après le mélangeage, qui correspond à une opération effectuée en aval et n'entre pas dans la portée de ce document.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002]

12.1.15 Réutilisation des déchets

Description

Les mesures d'un processus intégré appropriées aident à la prévention ou à la réduction de la quantité de déchets produits par une usine de fabrication de polymères. Ces déchets sont composés d'huile et de solvant usagés, de cires et de résidus de polymères, d'agents à épurer et de résidus de catalyseurs.

Les huiles et les solvants usés peuvent être utilisés, le cas échéant, comme intermédiaires de craquage ou comme combustibles. Dans certains cas, les cires concentrées de polymères peuvent être vendues comme un sous-produit de l'industrie de la cire. Les résidus de polymères peuvent être recyclés. L'utilisation d'agent à épurer devrait être limitée par la régénération en direct et par une durée de vie étendue. La nouvelle génération de catalyseurs est conçue pour atteindre un niveau de rendement suffisamment élevé, condition nécessaire pour que les résidus de catalyseurs restent dans le polymère et rendant ainsi inutile le lavage du catalyseur et l'élimination des résidus de catalyseurs.

Avantages pour l'environnement

Minimisation de la production de déchets et récupération de l'énergie.

Effets croisés

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

L'application de cette technique est dictée par le type de déchet généré au cours du procédé. La Directive concernant l'incinération des déchets fixe des règlements pour l'incinération et pour la surveillance, qu'il pourrait s'avérer difficile de respecter dans les installations existantes.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.1.16 Dispositifs de raclage

Description

La technologie de raclage correspond à une branche du transport des produits et de la technologie de nettoyage. Au cours du raclage, le contenu d'une tuyauterie est poussé par un bouchon fileté (racleur) afin d'évacuer le produit presque en totalité hors de la tuyauterie. Le racleur est la plupart du temps actionné par un gaz propulseur (par exemple l'air comprimé). Les composantes principales d'un système de raclage industriel sont :

- le racleur
- la tuyauterie pouvant être raclée avec vannes de raclage

- le bras de chargement et la station de déchargement
- la distribution du propulseur
- le système de contrôle

Le raclage peut être effectué dans différentes unités, par exemple :

- entre les cuves dans une usine de production
- installation de traitement - parc à réservoirs de stockage
- parc à réservoirs de stockage - installations de remplissage

Avantages pour l'environnement

Les principaux avantages environnementaux obtenus sont notamment :

- aucune procédure de rinçage n'est requise ou, le cas échéant, seule une faible quantité d'agents de nettoyage est nécessaire.
- la charge des eaux de rinçage est inférieure.
- la perte de produit est minime

Données d'exploitation

En fonction de la nature particulière l'opération à réaliser.

Effets croisés

Aucun problème.

Applicabilité

Le système de raclage peut s'appliquer à une vaste gamme d'activités. Ce système est tout particulièrement intéressant pour les longues canalisations et tuyauteries, pour les usines multi-produits et pour les processus industriels par lot.

Aspect économique

100 m de tuyauterie, 7,6 cm de diamètre			
Système conventionnel	EUR	Système de raclage	EUR
Coûts d'investissement (10 ans de durée de vie)			
Matériel de raclage Construction Vannes, brides		Matériel de raclage Construction Vannes, brides, cuve de surpression	
Total	65 000	Total	105 000
Coûts d'exploitation			
Agent de nettoyage Rinçage Perte de produit Elimination du produit perdu et de l'agent de nettoyage		3 racleurs, 250 EUR l'unité Maintenance (pas de rinçage)	
Total	14 000	Total	3 250

Tableau 12.6 : Comparaison des coûts entre un système conventionnel et un système de raclage de tuyauterie

Moteur de la mise en œuvre

- automatisation possible, économie en temps par rapport au système de vidage manuel.
- coûts inférieurs.

Installations de référence

Usine de polyesters saturés DSM, Schoonebeek, Pays-Bas

Littérature de référence

[12, Hiltcher, 2003]

12.1.17 Tampon eaux usées

Description

L'installation d'un réservoir tampon suffisamment large en amont de la station d'épuration des eaux de procédé contaminées permet de garantir la stabilité du procédé de traitement des eaux usées en fournissant un flux d'entrée constant.

Le tampon fonctionne aussi comme un réservoir (réservoir de vidange secondaire) pour les eaux usées, qui ne répondent pas aux exigences des limites de concentration maximum avant la décharge. Ces eaux usées sont réacheminées vers le réservoir tampon en vue pour subir un autre traitement.

Les eaux de rinçage peuvent aussi être tamponnées et recyclées en agent de nettoyage de réacteur dans la production par lots (par exemple PVC) avec l'objectif de réduire la quantité d'eau de rinçage.

De plus amples informations peuvent être trouvées dans le BREF CWW.

Avantages pour l'environnement

Une qualité constante des eaux usées et par conséquent une performance constante des stations d'épuration.

Effets croisés

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Généralement applicable à tous les procédés PVC, ESBR (caoutchouc butadiène styrène polymérisé en émulsion) et ceux générant des flux d'eau usée.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales, sanitaires et de sécurité.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[11, EVCM, 2002, 13, International Institut of Synthetic Rubber Producers, 2002, 27, TWGComments, 2004.

12.1.18 Traitement des eaux usées

Description

Il existe différentes techniques pour traiter les eaux usées : le biotraitement, la dénitrification, la déphosphatation, la sédimentation, la flottation, etc. Le choix des techniques de traitement des eaux usées les plus appropriées dépend de l'effluent d'eau usée, de sa composition et du fonctionnement de l'usine.

En général, l'unité principale d'une station d'épuration consiste dans l'unité de transformation biologique et aérobie des boues activées. Un ensemble d'opérations de séparation préparatoires et subséquentes sont regroupées autour de cette unité centrale. Cette unité peut être soit une installation conçue à cet effet sur le site industriel de fabrication de polymères, soit une installation centrale in situ comprenant l'unité de fabrication de polymères, une station d'épuration externe en agglomération et reliée par un pipeline spécifique ou encore un système d'égouts à faible risque de débordement pluvial installé avant la station d'épuration. L'usine centrale de traitement des eaux est normalement équipée avec :

- des volumes d'amortisseur ou d'égalisation, s'ils ne sont pas déjà fournis par d'autres équipements situés en amont
- une station de mélange, où des produits chimiques de neutralisation et de floculation sont ajoutés et mélangés (habituellement lait de chaux et/ou acides inorganiques, sulfate ferreux), fermée ou couverte si cela s'avère nécessaire, afin d'empêcher des rejets de substances odorantes ; l'air d'échappement capturé est ensuite canalisé vers un système de réduction
- un purificateur primaire, dans lequel la floculation est éliminée, fermé ou couvert si cela s'avère nécessaire, pour empêcher des rejets de substances odorantes ; il est équipé d'un système de réduction des émissions gazeuses.
- une fraction de boues activées, par exemple :
 - un bassin d'aération avec une charge d'alimentation nutritive, fermée ou couverte si cela s'avère nécessaire, avec un système de réduction des émissions gazeuses
 - ou un réservoir de réaction fermé (par exemple une tour biologique) avec une canalisation de gaz reliée à un système de réduction des gaz
 - une phase de nitrification/dénitrification (en option) et l'élimination des phosphates.
- un purificateur intermédiaire facultatif avec le recyclage des boues, lorsque une deuxième étape biologique aérobie est réalisée au cours du procédé.
- une deuxième fraction de boues activées facultative pour une charge biologique basse.
- un purificateur en fin de chaîne, qui recycle et traite les boues équipé d'un filtre à sable de substitution et d'un dispositif MF ou UF
- en option, des installations de traitement spéciales supplémentaires pour éliminer la quantité restante de DCO, par exemple traitement UV ou les colonnes d'épuration.
- en option, des installations de traitement spéciales supplémentaires après le purificateur final, par exemple flottation à air
- en option, des installations de traitement des boues telles que :
 - lessiveurs
 - épaisseurs d'écumes
 - déshydrateurs de boues
 - incinérateurs de boues.
- et/ou d'autres technologies équivalentes de traitement des eaux usées

Avantages pour l'environnement

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Effets croisés

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Généralement applicable à tous les procédés qui génèrent des eaux usées.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[8, Commission européenne, 2003, 36, Retzlaff, 1993]

12.2 Techniques PE**12.2.1 Récupération de monomères depuis les compresseurs alternatifs****Description**

Les pertes vérifiées lors du conditionnement, au niveau des compresseurs multicellulaires à haute-pression utilisés dans les usines de polyéthylène, sont récupérées et recyclées vers la phase d'aspiration à basse-pression afin d'être confinées. Les monomères émis au niveau du compresseur à basse pression sont récupérés et acheminés vers un oxydant thermique ou vers un système de torchage.

Avantages pour l'environnement

Minimisation des émissions COV issues des compresseurs.

Effets croisés

- réduction des coûts de monomères grâce au recyclage
- réduction de la consommation énergétique en utilisant les techniques régénératrices
- augmentation des émissions de CO₂ due au torchage .

Données d'exploitation

Données non disponibles.

Applicabilité

S'applique aux procédés de production de PEBD à haute pression.

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Cette technique réduit les émissions des usines et, au moyen du recyclage, la consommation de monomères.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[31, UBA, 2004]

12.2.2 La récupération des effluents gazeux générés par les extrudeuses

Description

Les effluents gazeux en provenance de la section d'extrusion, dans la production de PEBD, sont riches en monomères. Il est possible de réduire les émissions de monomères en aspirant les fumées s'échappant de l'unité d'extrusion. Les effluents gazeux sont récupérés et traités dans une unité d'oxydation thermique.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de monomères (COV) issues de l'unité d'extrusion.

Effets croisés

Il est possible de réduire la consommation énergétique de l'usine par la production de vapeur à basse pression.

Données d'exploitation

L'efficacité de la réduction est supérieure à 90 %.

Applicabilité

Applicable de façon générale.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et d'ordre juridique.

Installations de références

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Littérature de référence

[31, UBA, 2004]

12.2.3 Émissions en provenance des unités de finissage et de stockage

Les matériaux à peine transformés en granulés dans les unités d'extrusion et de **bouletage** contiennent encore des résidus de monomères, de comonomères et/ou de solvants. Pour cette raison, il pourra se produire des émissions à partir de ces composants au cours des étapes de bouletage, de classification et de séchage ainsi que durant la première phase du stockage des granules, le soi-disant silo de mélange. La température des granules lors de leur entrée dans les silos est relativement élevée (40 à 60°C) ce qui favorise l'émission de composants d'hydrocarbures potentiels. Cette source d'émission potentielle peut être réduite en minimisant le niveau d'hydrocarbure dans les polymères, qui entrent dans l'unité d'extrusion/de stockage, par la technique de dégazage à vide durant l'extrusion du polymère et par le post-traitement de purges d'air en provenance des silos de mélange. Les techniques et facteurs suivants devront être pris en considération pour réduire les émissions COV de granulés de polyéthylène :

12.2.3.1 Réduire la teneur en hydrocarbure du polyéthylène dans l'unité d'extrusion

Description

En fonction du procédé de traitement du polyéthylène, il existe plusieurs techniques pour réduire la teneur en hydrocarbure résiduel :

- procédés de polyéthylène haute pression : exploitation de la cuve du séparateur basse pression (LPS) à la pression minimum en réduisant la chute de pression dans la section appelée 'section de recyclage à basse pression' entre le LPS et le côté aspiration du surpresseur tout en maintenant une charge d'alimentation stable en polymères vers l'extrudeuse.
- procédés à phase gazeuse et à suspension épaisse (PEHD et PEBDL) : mise en œuvre de systèmes de purge d'azote à circuit fermé pour éliminer les monomères et/ou les solvants des particules de polymère. Les monomères éliminés peuvent être recueillis et envoyés vers une unité d'oxydation thermique.
- procédé de solution de PEBDL : dégazage du polymère à un niveau de pression inférieure et/ou un niveau de vide.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de COV issues des produits de silos.

Effets croisés

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Conformément à la description.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Installations de références

Aucun détail supplémentaire n'a été communiqué.

Littérature de référence

[2, APME, 2002]

12.2.3.2 Optimisation du stripping dans les procédés en suspension (PP, PEHD)

Description

Les phases de désactivation et de stripping sont exécutées dans un four à vapeur à agitation. L'homogénéité et la durée du contact avec la vapeur sont donc améliorées.

Au cours de la condensation, qui s'ensuit, le monomère pourra être strippé et recyclé dans le procédé après avoir été purifié. Avant la mise en place de l'unité de recyclage des effluents gazeux issus du four à vapeur, ces mêmes gaz devront être brûlés à la torche.

Avantages pour l'environnement

- réduction de la quantité de monomères dans le produit et par conséquent réduction du monomère
- recyclage du monomère dans le procédé et donc réduction des émissions de CO₂.

Effets croisés

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Données d'exploitation

- la teneur en monomère dans le produit a été réduite de plus de 75 %
- il est possible de réintroduire dans le procédé environ 10 kg de monomères par tonne de produit.

Applicabilité

Généralement applicable à tous les procédés utilisant le stripping.

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et légales.

Installations de références

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Littérature de référence

[31, UBA, 2004]

12.2.3.3 Condensation du solvant**Description**

Le solvant, qui s'évapore du séchoir à lit fluidisé après le passage à la centrifugeuse dans les procédés PEHD, est condensé et réintroduit dans le procédé.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions d'hydrocarbures.

Effets croisés

Aucun effet croisé n'a été identifié.

Données d'exploitation

Non disponible.

Aspect économique

Non disponible.

Installations de références

Il existe de nombreux exemples.

Littérature de référence

[2, APME, 2002]

12.2.3.4 Sélection du solvant et du comonomère pour les procédés de PE**Description**

Un solvant est nécessaire comme support de catalyseur ou charge d'amorçage ou comme diluant du réacteur pour les procédés en solution et utilisant une suspension épaisse, tandis qu'un comonomère est

utilisé pour contrôler la densité en polymère dans le produit fini. En principe, plus le solvant d'hydrocarbure et le comonomère sont volatils, plus il sera facile de les séparer du polymère. Il existe toutefois quelques limites pratiques :

- sélection du comonomère : la sélection du comonomère est dictée par la conception du produit, par les fonctions d'utilisation souhaitées ainsi que par la valeur du produit ciblé.
- sélection du solvant pour le procédé PEBDL en solution : de manière générale, le procédé en solution permet d'obtenir des degrés de PEBDL supérieurs en utilisant l'hexène-1 ou l'octène-1 en tant que comonomère. Ces comonomères sont compatibles avec les solvants d'hydrocarbures, généralement de la gamme C6 à C9, utilisés dans le système du réacteur. Il est en principe possible d'obtenir des comonomères et/ou solvants légers, mais cette transformation pourrait nécessiter une pression opérationnelle du réacteur plus élevée et par conséquent un plus grand apport d'énergie afin d'éviter la phase de séparation et de maintenir des conditions de phase unique.
- sélection du solvant et du comonomère pour le procédé PEBDL en phase gazeuse : l'utilisation du butène-1 en tant que comonomère entraîne des niveaux très bas d'hydrocarbures résiduels dans les polymères chargés dans l'unité d'extrusion. Cependant, l'utilisation d'hexène-1 en tant que comonomère (pour une amélioration de la valeur du produit) et/ou l'utilisation d'un solvant condensable (pour améliorer la productivité de l'usine et la consommation énergétique) augmentera la teneur en hydrocarbure résiduel.
- sélection du solvant pour le procédé PEHD utilisant des suspensions épaisses : en principe, plus le solvant en suspension est volatil, plus l'élimination sera facile ; cependant les solvants légers requièrent un système de condensation / de récupération plus complexe. D'autre part, la conception de l'usine (opérations unitaires et pression d'épreuve) peut empêcher l'utilisation de solvants légers dans la gamme C4 à C6
- sélection du solvant pour le procédé de polyéthylène à haute pression : les solvants sont utilisés comme un support d'initiateur afin de faciliter l'injection régulière de l'initiateur utilisé. En principe il est possible d'utiliser deux types de solvants dans le procédé de polyéthylène à haute pression, notamment des solvants d'hydrocarbure légers dans la gamme C7 à C9 ainsi que des solvants à point d'ébullition élevé dans la gamme C10 à C12. Un solvant léger facilitera son élimination du produit, mais il provoquera une accumulation de niveaux plus élevés dans les systèmes de recyclage d'éthylène. Il est plus difficile d'éliminer un solvant à point d'ébullition élevé du polymère, mais sa condensation dans les flux de recyclage est plus facile et conduira donc à des niveaux plus bas dans les systèmes de recyclage. L'effet net sur le niveau de solvant résiduel pourrait s'avérer neutre. La bonne pratique dans le procédé de polyéthylène à haute pression consiste à limiter l'utilisation des solvants d'hydrocarbure tout en maintenant une injection stable des initiateurs dans le système du réacteur. Une exploitation à plus grande échelle permet de réduire la consommation de solvant ainsi que le niveau de solvant résiduel dans les polymères.

Avantages pour l'environnement

Les solvants légers et les agents en suspension peuvent être éliminés du produit plus simplement avec une consommation énergétique inférieure, ce qui permet une réduction des émissions COV issus du stockage.

Effets croisés

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

Conformément à la description. Des diluants moins volatils sont utilisés pour quelques produits spéciaux comme le PP pour les lamelles pour condensateurs afin de garantir la qualité du produit.

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Installations de références

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002]

12.2.3.5 Description pendant l'étape d'extrusion pour les procédés de PEBD et PEBDL

Description

Cette technique, également connue sous le nom de dégazage d'extrudeuse, est employée pour éliminer les composant résiduels d'hydrocarbure dans les procédés où le produit est extrudé à partir de la forme fondue, par exemple des PEBDL en solution et des PEBD à haute pression. Cette technique nécessite une extrudeuse étendue puisque le polymère doit être comprimé, séché par aspiration et ensuite comprimé à nouveau pour l'étape finale de bouletage. Les vapeurs d'hydrocarbure en provenance du dôme sous vide sont traitées dans un système d'épuration à vide. Les substances non condensables, dont principalement l'éthylène, sont envoyées vers une torche en raison du risque de contamination non souhaitée par l'oxygène.

La technique d'extrusion par dégazage, tout en permettant la libération de substances à faible teneur organique volatile, nécessite un système correctement conçu conformément à la configuration des vis, aux circuits de commande en boucle et la prévention de fuites d'oxygène.

Afin de maintenir une disponibilité et une qualité de produit similaire à celles obtenues avec des extrudeuses sans dégazage, il faut porter une attention toute particulière pour éviter les intrusions d'oxygène et l'encrassement au niveau du dôme de dégazage. Une étude et une conception correctes de l'extrudeuse sont nécessaires pour permettre une exploitation des extrudeuses par dégazage similaire aux extrudeuses sans dégazage.

Avantages pour l'environnement

- réduction des émissions de COV issues du sécheur et des silos de mélange / de stockage. À titre d'exemple, la teneur en COV d'une solution PEBDL avec 10 à 15 % de solvant est réduite à 500 ppm par l'extrusion avec dégazage.
- réduction de la consommation de ressources (monomère, catalyseur, combustible et électricité).

Effets croisés

- le dégazage d'extrudeuse permet le dégazage des silos sans traitement ultérieur des flux de purge.
- le dégazage d'extrudeuse évite l'utilisation de combustible supplémentaire pour le post-traitement thermique des flux de purge à faible charge.
- la durée de dégazage dans les silos peut être réduite d'environ 20 à 30 % par rapport à la durée normale ou, dans certains cas, le dégazage peut être totalement évité.
- la sécurité générale de l'usine en aval de l'extrudeuse à dégazage est améliorée.
- les comonomères et les solvants sont recueillis dans l'installation sous vide et sont normalement envoyés vers un incinérateur ou un four (valeur thermique).
- la technique de torchage sera employée plus souvent lorsque l'alignement vers un four n'est pas possible.
- la réduction effective d'hydrocarbures à point d'ébullition élevé représente un autre avantage potentiel du dégazage de l'extrudeuse en dehors du dégazage de l'éthylène. De tels polymères dégazés libèrent, par exemple, des émissions moins importantes pendant le traitement dans les convertisseurs.

Les propriétés des produits peuvent être altérées par la formation de gel, qui pourrait être accélérée par l'intrusion d'oxygène et la formation de polymères réticulés dans le **couvercle de vide**.

Données d'exploitation

Une usine de référence utilise deux lignes pour la production de PEBD (aussi bien des homopolymères que de l'acide méthacrylique). Les deux lignes ont été modifiées pour pouvoir s'adapter au dégazage

d'extrudeuse ; l'une d'entre elles a été modifiée au début des années quatre-vingt-dix et en 1996. Les substances volatiles générées par ce procédé sont utilisées dans un processus de traitement thermique dans une usine de British Petroleum.

Par ce procédé de dégazage d'extrudeuse, le temps d'aération normal du silo a pu être réduit jusqu'à une valeur inférieure à 50%.

En dehors du dégazage de l'éthylène, l'avantage principal du dégazage de l'extrudeuse est la réduction effective d'hydrocarbures à volatilité élevée. De tels polymères dégazés libèrent des émissions considérablement moins importantes au cours du traitement ultérieur.

Une autre usine fait état de teneur en monomères dans leur copolymère EVA (l'exemple porte sur un degré d'acétate de vinyle de 28%) avec et sans l'utilisation d'équipement de dégazage (voir Tableau 12.7) :

	Éthylène ppm	Acétate de vinyle ppm
Avec équipement de dégazage	150	1500
Sans équipement de dégazage	1700	6200

Tableau 12.7 : Teneur en monomère dans le copolymère EVA avec et sans équipement de dégazage

La déconnexion du procédé de traitement sous vide en raison de problèmes opérationnels ou de tout autre ordre conduirait à une augmentation temporaire des niveaux d'émission.

La capacité maximale d'une extrudeuse de dégazage actuellement démontrée est de 250 kt/an pour les lignes d'homopolymères.

Applicabilité

- s'applique principalement aux PEBD, mais également aux PEBDL
- s'appliquerait également aux PEHD, si nécessaire.

Aspect économique

Le tableau 12.8 ci-dessous établit une comparaison des coûts variables de fonctionnement d'une extrudeuse de dégazage par rapport au traitement de l'air de purge par une unité d'oxydation thermique régénératrice. Le calcul est basé sur un prix d'électricité de 0,05 EUR/kWh et un prix de combustible de 0,0162 EUR/kWh.

Charges d'exploitation en euro (EUR)/tonne de produit	A	B
Alimentation électrique – extrudeuse	3	3,9
Alimentation électrique – dégazage de silo	0,5	0,1
Alimentation électrique – ventilateurs d'incinérateur	0,2	0,0
Combustible d'incinérateur	0,3	0,0
Maintenance permanente	0,4	0,5
Total des coûts	4,4	4,5
A: Extrudeuse sans dégazage		
B: Extrudeuse avec dégazage		

Tableau 12.8 : Coûts d'exploitation par tonne de produit d'homopolymère (2 MFI) avec (B) et sans (A) extrusion avec dégazage

La comparaison de coûts, basée sur les coûts variables d'exploitation d'une chaîne d'homopolymères PEBD, montre que l'extrusion avec dégazage et le traitement de l'air de purge par l'oxydation thermique régénératrice comporte des charges d'exploitation similaires.

Comparé à une extrudeuse normale d'une longueur de 12 D (D= Diamètre de la vis), une extrudeuse de dégazage nécessite une longueur supplémentaire de 8 D pour pouvoir loger la section de dégazage. En raison des limitations d'espace, l'occupation au sol supplémentaire nécessaire rend la modification d'une ligne de production existante difficile.

Dans le cadre de la modification de polymère par réaction chimique, l'extrudeuse à dégazage possède des capacités d'homogénéisation afin de disperser les adjuvants et d'élimination des sous-produits non souhaités, qui se forment lors de la réaction. Avec une extrudeuse conventionnelle, une seconde étape

serait nécessaire pour ce procédé, ce qui augmenterait considérablement le coût, à savoir d'environ 0,40 EUR/kg.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons économiques et environnementales, notamment :

- réduction efficace de monomères, de comonomères et de solvants résiduels dans le produit.
- émissions moins importantes au cours du traitement dans le convertisseur.

Installations de référence

BP à Cologne, Allemagne
AT-Plastics à Edmonton, Canada
Sabic à Geleen, Pays-Bas
Dow à Terneuzen, Pays-Bas
Dow à Leuna, Allemagne

En fait 13 entreprises chimiques exploitent environ 30 extrudeuses à dégazage dans des usines PEBD d'homo- et copolymères. La plupart de ces extrudeuses sont des extrudeuses à une vis avec une capacité de 35 t/h

Littérature de référence

[2, APME], [18, Pfleiderer, 2004, 27, TWGComments, 2004] [46, TWGComments, 2005]

12.2.3.6 L'oxydation thermique pour traiter des flux d'air de purge en provenance des silos de produits

Description

Directement après la production, le PEBD contient toujours des monomères dissous dans le polymère. Les silos de dégazage sont utilisés pour récupérer les monomères et les acheminer vers une unité d'oxydation catalytique ou thermique régénératrice.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de monomères provenant des silos de produit.

Effets croisés

Réduction des consommations énergétiques en utilisant des techniques régénératrices.

Données d'exploitation

Réduction jusqu'à 10 % des émissions de monomères provenant des silos de produit.

Applicabilité

S'appliquent aux procédés PEBD à haute pression.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons d'ordre juridique et environnementales.

Installations de référence

Borealis, Schwechat, Autriche.

Littérature de référence

[31, UBA, 2004]

12.2.4 Augmentation maximale de la concentration de polymère dans le système du réacteur

Description

En augmentant la concentration du polymère dans le réacteur, l'efficacité énergétique générale du processus de production est optimisée comme suit :

- procédé de polyéthylène à haute pression : dans le procédé de polyéthylène à haute pression, ce résultat est obtenu en maximisant le transfert de chaleur. Les propriétés du produit et la concentration du polymère dans le réacteur sont toutefois interactives. C'est pour cette raison, que la qualité de produit souhaitée impose une limitation au niveau de conversion de l'éthylène le plus haut possible.
- procédés en solution : la concentration maximale de polymères dans le procédé en solution dépend de la capacité maximale de température du système catalytique, de la capacité d'évacuation de la chaleur et de la viscosité de procédé maximum autorisée.
- procédé en phase gazeuse : en principe, il n'existe aucune limite tant que les conditions fluidisées et les conditions homogènes de température sont maintenues dans le système du réacteur. L'énergie de recyclage est réduite par l'amélioration de la chaleur en ajoutant un solvant condensable et/ou un comonomère dans le système du réacteur (appelé aussi « mode de condensation »)
- procédé de suspension épaisse PEHD : la viscosité maximum des suspensions épaisses limite la concentration maximum des corps solides de polymère dans le diluant d'hydrocarbure. Les suspensions épaisses doivent être transportables. Selon la distribution granulométrique des particules, la concentration en corps solides doit être maintenue à un niveau situé entre 30 et 35 vol - %.

Avantages pour l'environnement

Augmentation de l'efficacité énergétique.

Effets croisés

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons économiques et environnementales.

Installations de référence

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002]

12.2.5 Livraison du produit dans la forme initiale des particules

Description

Cette possibilité est surtout valable pour les produits en phase gazeuse et en suspension épaisse, mais elle est peu utilisée en raison de la basse densité apparente, qui augmente les coûts de stockage et de transport ainsi que les problèmes d'hygiène industrielle et de sécurité (des explosions de poussières sont possibles). En revanche, une livraison du produit en vrac minimise le recours au matériel d'emballage.

Avantages pour l'environnement

Le conditionnement n'est pas nécessaire.

Effets croisés

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique aux procédés en suspension épaisse et en phase gazeuse.

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Installations de références

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.2.6 Systèmes d'eau de refroidissement en boucle fermée

Description

Les usines de polyéthylène consomment de petites quantités d'eau de procédé. La consommation d'eau de procédé est limitée à la production de vapeur d'eau (des usines de polyéthylène à haute pression), au fonctionnement des tours d'eau de refroidissement et des systèmes de refroidissement des granules. Pour réduire la consommation en eau, les usines sont équipées de systèmes de tours de refroidissement à boucle fermée.

Toutefois, quelques usines implantées sur le littoral ou à proximité d'un delta de rivière utilisent également de l'eau de mer ou de rivière en une seule opération.

Avantages pour l'environnement

Réduction de la consommation d'eau.

Effets croisés

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Applicable de façon générale.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons économiques et environnementales.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

12.3 Techniques PS

Les techniques énumérées au Tableau 12.10 et 12.11 ont été mesurées conformément au schéma indiqué au tableau 12.9.

Caractéristiques	Puissance d'efficacité, %	Coût d'exploitation / an, EUR/t COV	Coût d'installation, EUR/t COV
Bas	< 30	< 1000	< 22 000
Moyen	30 – 70	1 000 – 5 000	22 000 – 100 000
Haut	> 70	> 5 000	> 100 000

Tableau 12.9 : Schéma de puissance pour les techniques de réduction des émissions dans les procédés PS

12.3.1 GPPS

Emissions	Techniques disponibles	Coût	Efficacité	Annotations
Gazeux				
Stockage	Minimisation des variations de niveau	L	M	Sites intégrés uniquement
	Lignes d'équilibrage des gaz	M	M	Pour les réservoirs installés à proximité Grands réservoirs uniquement
	Toits flottants	H	H	
	Condenseurs installés	H	H	
	Récupération des effluents gazeux pour traitement ultérieur	H	H	
Equipement de procédé	Récupération des effluents gazeux	H	H	
Poussière	Granulateur / enrobeur	H	M	En fonction du type et de la taille
	Filtres	H	M	
	Hydrocyclones	H	M	
Granulateur / enrobeur	Récupération et traitement	H	M	
Liquide				
Purge	Récupérée pour être utilisée avec le combustible ou incinérée	M	H	
Eaux usées	Traitement biologique*	L	M	
Déchets solides **				
Déchets dangereux et non dangereux	Minimiser le volume par ségrégation efficace	L	M	
	Récupération pour traitement externe	M	H	
Techniques de management		M	H	
* usine de traitement existante ** quantité non significative uniquement				

Tableau 12.10 : Techniques utilisées dans les procédés GPPS

12.3.2 HIPS

Emissions	Techniques disponibles	Coût	Efficacité	Annotations
Gaz				
Stockage	Minimisation des variations de niveau	L	M	Sites intégrés uniquement
	Lignes d'équilibrage des gaz	M	M	Pour les réservoirs installés à proximité
	Toits flottants	H	H	Grands réservoirs uniquement
	Condenseurs installés	H	H	
	Récupération des effluents gazeux. pour traitement ultérieur	H	H	
Système de dissolution	Cyclone pour filtrer l'air de transport	M	M	Coûts élevés pour modernisation des équipements
		H	H	
	Système de pompage à forte concentration	L	M	
	Système de dissolution continue	L	M	
	Lignes d'équilibrage des vapeurs	M	M	
	Récupération des effluents gazeux. pour traitement ultérieur	H	M	
	Condenseurs			
Equipement de procédé	Récupération des effluents gazeux	H	H	
Poussière	Granulateur / enrobeur	H	M	En fonction du type et de la taille
	Filtres	H	M	
	Hydrocyclones	H	M	
Granulateur / enrobeur	Récupération et traitement	H	M	
Liquide				
Purge	Récupérée pour être utilisée avec le combustible ou incinérée	M	H	
Eaux usées	Traitement biologique*	L	M	
Déchets solides **				
Déchets dangereux et non dangereux	Minimiser le volume par ségrégation efficace	M	H	
	Récupération pour traitement externe			
Techniques de management		M	H	
* usine de traitement existante ** quantité non significative uniquement				

Tableau 12.11 : Techniques utilisées dans les procédés HIPS

12.3.3 PSE

Emissions	Techniques disponibles	Coût	Efficacité	Annotations
Gaz				
Stockage	Minimisation des variations de niveau	L	M	Sites intégrés uniquement
	Lignes d'équilibrage des gaz	M	M	Pour les réservoirs installés à proximité
	Toits flottants	H	H	Grands réservoirs uniquement
	Condenseurs installés	H	H	
	Récupération des effluents gazeux. pour traitement ultérieur	H	H	
Préparation des charges d'alimentation organiques des réacteurs	Lignes d'équilibrage des vapeurs	L	H	[46, TWGComments, 2005]
	Récupération des effluents gazeux pour traitement ultérieur (oxydant thermique régénérative)	M	H	
Emission de pentane après la phase de polymérisation	Systèmes d'adsorption / de désorption/ torchage	H	H	Augmentation ultérieure de l'efficacité provoque une croissance exponentielle des coûts
Liquide				
Purge	Récupérée pour être utilisée avec le combustible ou incinérée	M	H	
Eaux usées	Traitement biologique*	L	M	
Déchets solides **				
Déchets dangereux et non dangereux	Minimiser le volume par ségrégation efficace	L	M	
	Récupération pour traitement externe	M	H	
Techniques de management		M	H	
* usine de traitement existante				
** quantité non significative uniquement				

Tableau 12.12 : Techniques utilisées dans les procédés PSE

12.4 Techniques PVC

12.4.1 Prévention des émissions issues des installations de stockage

Description

La charge d'alimentation de chlorure de vinyle monomère (CVM) est en général amenée par les pipelines des unités de production proches. Les usines doivent être équipées d'installations de stockage appropriées pour le CVM. Ces réservoirs doivent être conçus et entretenus de façon à éviter les fuites et toute pollution de l'eau et terrestre, qui en résultent. Le CVM peut aussi être stocké dans :

- des réservoirs réfrigérants à pression atmosphérique ou
- des réservoirs pressurisés à température ambiante.

Des effluents gazeux ne surviennent qu'en cas de charge excessive en gaz inerte (généralement l'azote) ou en raison d'un retour de vapeur à la suite des opérations de chargement. Il est possible de prévenir les émissions en équipant les réservoirs :

- de condenseurs réfrigérants à reflux
- d'un raccordement au système de récupération du CVM ou à des équipements de traitement des événements adaptés.

Avantages pour l'environnement

Prévention des émissions de CVM issues des installations de stockage.

Effets croisés

Aucun effet croisé

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés PVC

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales.

Installations de référence

Les usines respectant la Charte de l'ECVM sur la production du PVC.

Littérature de référence

[11, ECVM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.2 Prévention des émissions issues des équipements de déchargement du CVM

Description

Les émissions de CVM générées durant les opérations de déchargement peuvent être générées à cause du découplage des raccords de tuyaux, si le CVM accumulé entre les raccords n'a pas été évacué avant le découplage. Il sera alors nécessaire de purger les raccords de couplage vers un système de récupération de CVM ou d'incinération.

Les usines, qui déchargent le CVM uniquement des camions, des véhicules sur rails ou des navires et dont les réservoirs mobiles, étant donné que les flux de la phase gazeuse en sortie et en entrée des réservoirs de CVM sont équilibrés.

Des mesures doivent être prises pour éviter une éventuelle augmentation du contenu en oxygène afin de prévenir la formation de polyperoxydes de vinyle durant la phase de stockage.

Avantages pour l'environnement

Prévention des émissions de CVM générées pendant les opérations de déchargement.

Effets croisés

Aucun effet croisé

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés de production du PVC

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales.

Installations de référence

Les usines respectant la Charte de l'ECVM sur la production du PVC.

Littérature de référence

[11, ECVM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.3 Prévention des émissions issues de la polymérisation

Description

En absence d'application de mesures de prévention, la quantité de CVM résiduel dans le réacteur avant l'ouverture pourrait être rejetée dans l'environnement ; ce rejet peut avoir lieu entre chaque chargement ou tous les 50 chargements. Pour cette raison, le réacteur devra être dégazé et rincé par injection de vapeur avant chaque ouverture.

Le niveau final des émissions est déterminé par une combinaison adéquate de la fréquence d'ouverture et de l'efficacité du rinçage par injection de vapeur. Les techniques pour obtenir une réduction efficace de CVM résiduel dans les réacteurs sont :

- la diminution de la fréquence des ouvertures de réacteurs
 - l'abaissement de la pression interne du réacteur par évacuation des gaz vers le système de récupération de CVM
 - la vidange du contenu liquide dans des cuves fermées
 - le rinçage et nettoyage du réacteur avec de l'eau
 - la vidange de cette eau par stripage
 - la vaporisation et/ou le rinçage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte pour éliminer les traces résiduelles de CVM avec transfert des gaz vers une installation de récupération de CVM.
- L'utilisation d'un extracteur peut aussi être prise en considération.

Durant l'opération de dégazage, il est nécessaire de contrôler, avec une précaution particulière, la formation de mousse afin d'empêcher qu'elle ne s'échappe de la cuve autoclave. Cela requiert un contrôle précis par ordinateur de la vitesse d'ouverture de la vanne. Durant cette opération, le moussage peut être réduit par l'ajout d'un désémulsifiant chimique. Les usines d'E-PVC doivent intégrer des systèmes pour attraper et contenir toute substance en latex s'échappant du réacteur au cours du dégazage ; ce latex est acheminé vers des systèmes de séparation du latex ou des eaux usées.

Avantages pour l'environnement

Prévention des émissions de CVM issues des réacteurs.

Effets croisés

Aucun effet croisé [TWGComments, 2004].

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés de production de PVC

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et d'ordre sanitaire.

Installations de référence

Les usines respectant la Charte de l'ECVM sur la production du PVC.

Littérature de référence

[11, ECVM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.4 Dégazage

Description

Il est possible d'obtenir une suspension ou un produit en latex à faible teneur en CVM durant le stripage à la vapeur d'une part, en combinant judicieusement la température, la pression et le temps de séjour, et d'autre part, en maximisant le ratio de surface sans latex par rapport au volume de latex total.

Le temps de séjour maximum et la température opératoires sont déterminés par la dégradation thermique du PVC et par la propension du latex à coaguler. Le taux le plus bas de pression et celui le plus haut du stripage est déterminé par la tendance à mousser et, par conséquent, par le transport du polymère dans le condenseur de vapeur et dans d'autres tuyauteries situées en aval de l'unité de séparation ainsi que leur encrassement respectif.

L'efficacité du procédé de stripage est aussi influencée par la distribution granulométrique de la particule, en particulier, par l'existence de particules d'un diamètre de 2 μm et au-dessus, comme c'est le cas avec les latex produits par des procédés de polymérisation en microsuspension et les en miniémulsion. En ce qui concerne les particules de latex plus petites, les procédés de détermination de la vitesse sont dictés par la propagation du CVM de la surface de la particule de PVC dans la phase aqueuse et de la phase aqueuse dans la phase gazeuse. À plus grandes échelles, l'étape limitante est dictée par la propagation du CVM dans la particule de PVC solide et ensuite dans la phase aqueuse.

Le stripage peut être réalisé directement dans la cuve autoclave si celle-ci est équipée d'un condenseur ou dans une unité de séparation externe opérant soit en mode charge, soit en mode continu soit en une combinaison charge / continu. Le stripage le plus efficace est obtenu lorsque à la fois l'interface gaz-polymère et le temps de séparation sont optimisés. Les réacteurs sont probablement conçus pour pouvoir optimiser l'efficacité du refroidissement au cours de la polymérisation en maximisant la zone de contact entre leurs contenus liquides et les parois de la cuve ; cela ne maximise pas l'interface gaz-polymère, surtout lorsque le volume du réacteur augmente. Les unités de séparation externes opérant en continu sont bien adaptées au stripage du PVC en suspension.

L'unité de séparation du E-PVC peut être conçue pour maximiser l'interface gaz-latex en présentant le latex comme une fine pellicule, mais le temps de stripage est peu flexible étant défini directement par la taille géométrique et physique de l'unité de séparation ainsi que par le rythme de production de l'usine. Le meilleur stripage du latex est obtenu par des unités de séparation externes opérant en mode charge ou en combinaison charge/continu. Toutefois de telles unités de séparation ne sont pas toujours appropriées et cela est plus évident lors des procédés de polymérisation continus.

Avantages pour l'environnement

- élimination du CVM du latex et de la suspension épaisse.
- prévention des émissions atmosphériques de CVM au cours de la phase de séchage.
- prévention des émissions de CVM issues du produit final.

Effets croisés

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés de production du S- PVC et E-PVC.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales, d'ordre économique et sanitaire.

Installations de référence

Les usines respectant la Charte de l'ECVM sur la production du PVC.

Littérature de référence

[11, ECVM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.5 Prévention des émissions de poussières dues au séchage

Description

Les sècheurs sont généralement caractérisés par des taux de vitesse d'écoulement d'air (en général quelques 1000m³ / tonne de PVC) avec un contenu faible de CVM.

En raison de l'écart de grandeur entre les particules élémentaires du E-PVC et du S-PVC, la résine sèche est séparée de l'air par des filtres à manche multiples pour le E-PVC ou par des cyclones pour le S-PVC.

Les filtres à manche sont plus efficaces pour éliminer la poussière mais les manches peuvent être parfois endommagés et, par conséquent, il est important que la teneur en poussière de l'air en sortie soit contrôlée de façon continue ou efficacement afin de pouvoir détecter et remplacer immédiatement les manches endommagés. Une autre méthode pour obtenir une élimination efficace de la poussière dans le produit final est le lavage hydraulique.

S-PVC

Habituellement et le plus souvent possible, la suspension séparée est desséchée par des procédés mécaniques (essorage, par exemple) afin de réduire la consommation énergétique nécessaire pour la phase de séchage. La phase de séchage est ensuite assurée par une des nombreuses étapes du processus de séchage dans des installations de conception différente ; toutes ces étapes procurent le même niveau d'efficacité et poursuivent le même objectif d'optimiser la combinaison de température, d'écoulement d'air et de temps de séjour.

E-PVC

Le latex est vaporisé au moyen d'éjecteurs-diffuseurs, en principe avec de l'air comme fluide secondaire ou en utilisant une roue patinant à une vitesse élevée. Bien que la technique de vaporisation circulaire présente une efficacité énergétique élevée, elle est, pour des raisons de rhéologie des plastisols finaux, peu utilisée. L'accumulation et le brûlage du latex dans le support de roue représentent des problèmes.

Si le latex contient de grosses particules de PVC, les éjecteurs-diffuseurs de vaporisation peuvent être bloqués. Pour cette raison, le latex est souvent filtré avant le séchage afin d'améliorer le rythme de production du sécheur.

D'autres procédés de séchage sont utilisés pour la production de produits spéciaux en résine, notamment la coagulation du latex avec un acide minéral, l'égouttage mécanique au moyen d'une centrifugeuse suivie par une phase de séchage utilisant un tambour rotatif chauffé, opérant dans certains cas, sous vide.

Avantages pour l'environnement

Prévention des émissions de poussières issues des procédés de séchage.

Effets croisés

Aucun effet croisé

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés de production de S-PVC et E-PVC.

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales.

Installations de référence

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Littérature de référence

[11, ECVM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.6 Traitement des gaz d'échappement du système de récupération**Description**

Les émissions de CVM du système de récupération dépendent de l'efficacité du procédé de condensation. Pour éliminer le CVM, les gaz de purge sont traités au moyen des techniques suivantes :

- absorption
- adsorption
- oxydation catalytique
- incinération

L'efficacité du procédé de condensation dépend du nombre d'étapes de condensation et de la combinaison de la température et de la pression réduites, précédemment obtenue.

Avantages pour l'environnement

- élimination du CVM des gaz de purge
- prévention des émissions de CVM issues du système de récupération.

Effets croisés

Aucun effet croisé.

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés de production du PVC.

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et économiques.

Installations de référence

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Littérature de référence

[11, ECVM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.7 Prévention et contrôle des émissions fugitives de CVM

Description

Les principales sources d'émissions de CVM sont :

- l'ouvertures des cuves de polymérisation et des équipements situés en aval pour procéder aux opérations de nettoyage. Avant l'ouverture, l'équipement est purgé et / ou rincé à la vapeur et dégazé. Toutefois, toute trace résiduelle de CVM dans l'installation avant l'ouverture s'échappera dans l'atmosphère. L'utilisation d'un extracteur peut aussi être prise en considération.
- l'ouvertures des équipements pour procéder aux travaux de maintenance malgré une purge et un rinçage soignés.
- l'évaporation de CVM dissous dans la soupape hydraulique des réservoirs à gaz.

Les émissions fugitives consistent en des émissions issues des jonctions et des joints des équipements, qui sont normalement considérés comme étant étanches. Une exploitation adéquate permet de réduire les émissions, par la sélection d'équipements étanches, l'installation de systèmes de contrôle du CVM et la vérification régulière de l'intégrité de tous les joints d'étanchéité. Les systèmes de management de la santé, de la sécurité et de l'environnement des installations comportent des programmes de détection et réparation des fuites. De telles actions sont également nécessaires afin d'obtenir un niveau d'exposition suffisamment bas pour préserver la santé du personnel travaillant sur le site.

L'ECVM a développé des méthodologies de référence :

- pour mesurer et contrôler les émissions fugitives (méthode de référence ECVM « Identification, mesure et contrôle des émissions fugitives issues des fuites de procédé des équipements », octobre 2004)
- pour évaluer les émissions des réservoirs à gaz (méthode de référence ECVM pour l'évaluation des émissions atmosphériques des réservoirs à gaz, octobre 2004, 2^{ème} révision)

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions fugitives de CVM.

Effets croisés

Aucun effet croisé

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés de production de PVC.

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et d'ordre sanitaire.

Installations de référence

Les usines respectant la Charte de l'ECVM sur la production du PVC.

Littérature de référence

[9, ECVM, 2000, 10, ECVM, 2001, 11, ECVM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.4.8 Prévention des émissions accidentelles de CVM

Description

Les émissions accidentelles de CVM peuvent avoir lieu si, par exemple, la vitesse du réacteur au cours du processus de polymérisation excède la fourchette normale et les limites de contrôle d'urgence. Si les dispositifs de contrôle habituels ne fonctionnent pas, l'énergie de réaction devra être évacuée en ayant recours à une purge d'urgence du CVM.

Il existe des mesures supplémentaires pour prévenir le rejet atmosphérique exceptionnel de CVM, notamment :

- un dispositif de contrôle spécifique des charges du réacteur et des conditions d'exploitation
- des systèmes inhibiteurs chimiques pour arrêter la réaction
- un dispositif de refroidissement d'urgence du réacteur
- un dispositif de dégazage contrôlé en cas d'urgence avec récupération des gaz par le système de récupération du CVM.

Avantages pour l'environnement

Prévention des émissions COV en cas d'accident.

Effets croisés

Aucun effet croisé identifié.

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés de production de PVC.

Aspect économique

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et en matière de sécurité.

Installations de référence

Les usines respectant la Charte de l'ECVM sur la production du PVC en général.

Littérature de référence

[11, ECVM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

12.5 Techniques UP (polyester insaturé)

12.5.1 Technologies pour le traitement des rejets gazeux

Description

Les flux gazeux sont générés à partir de nombreux points sources (en particulier les cuves de procédé), qui doivent être traités avant l'évacuation du gaz résiduel dans l'air. La technique la plus utilisée pour traiter ces gaz est l'oxydation thermique.

Toutefois, il existe d'autres techniques, qui sont aussi utilisées. Par exemple, celle qui consiste en l'adsorption du charbon actif, utilisée pour éliminer les COV des flux d'événements, qui sont relativement faibles en débit et en concentration de COV.

D'autres exemples sont notamment :

- les laveurs au glycol, utilisés pour traiter les événements issus des cuves de stockage d'anhydride maléique et phtalique.
- les cellules de sublimation (pièges cryogéniques, permettant la sublimation des anhydrides, y compris un système de maintenance, de nettoyage et de remaniement du matériel récupéré).

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de COV issues des réacteurs.

Effets croisés

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales.

Installations de référence

DSM, Schoonebeek, Pays-Bas (oxydant thermique)
Ashland, Benicarlo', Espagne (tambours charbon actif)

Littérature de référence

[5, CEFIC, 2003, 8, Commission européenne, 2003]

12.5.2 Traitement thermique des eaux usées

Description

Les eaux usées dans la production de polyester sont principalement des eaux de réaction. Ces eaux sont traitées soit sur le site, soit hors-site. Le traitement sur le site consiste en un traitement par oxydation thermique.

L'utilisation d'équipements combinés pour le brûlage des déchets liquides et des gaz résiduels est, à l'heure actuelle, la technique la plus répandue. Les incinérateurs sont aussi utilisés pour la récupération de la chaleur. L'incinérateur peut récupérer l'énergie au moyen de la production de vapeur ou d'huile chaude, qui sera ensuite utilisée dans le procédé à des fins de chauffage.

Une autre méthode pour le traitement de l'eau de réaction consiste en l'acheminement de cette même eau vers une station d'épuration (STEP).

Avantages pour l'environnement

Élimination des émissions de COV et de DCO/COT généralement issues des réacteurs.

Effets croisés

- récupération de la chaleur
- augmentation des émissions de CO₂ et de NO_x

Données d'exploitation

Aucune information spécifique n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés. La Directive sur l'incinération des déchets fixe les obligations en matière d'incinération et de contrôle.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et économiques.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[5, CEFIC, 2003]

12.5.3 Traitement biologique des eaux usées

Description

Les eaux usées dans la production de polyester sont principalement générées par la réaction. Ces eaux sont traitées soit sur le site, soit hors-site. Le traitement sur le site consiste en un traitement par oxydation thermique. Une autre méthode pour le traitement de l'eau de réaction consiste en l'acheminement de cette même eau vers une station d'épuration biologique (STEP) ou vers un digesteur anaérobie.

Avantages pour l'environnement

- élimination des émissions de COV et DCO/COT généralement issues des réacteurs
- élimination des composés organiques nocifs sans avoir recours à la technique du brûlage de l'eau

- aucune utilisation de combustibles
- pas d'émission atmosphérique.

Effets croisés

Problème d'odeur durant le transport et dans les STEP.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

Dépend de la composition de l'eau de réaction. Il est nécessaire de tester le pouvoir de biodégradabilité.

Aspect économique

Cette technique s'avère être moins onéreuse que la technique de brûlage de l'eau (selon la distance du transport).

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et économiques.

Installations de référence

Ashland Finland Oy, Porvoo, Finlande

Littérature de référence

[27, TWGComments, 2004], [46, TWGComments, 2005],

12.6 Techniques pour le ESBR

[13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002]

Les techniques énumérées ci-après ont été évaluées conformément à la méthode indiquée au Tableau 12.9.

Emissions	Techniques disponibles	Coût	Efficacité
Gaz			
Stockage	Minimisation des variations de niveau (sites intégrés uniquement)	L	M
	Lignes d'équilibrage des gaz (réservoirs installés à proximité uniquement)	M (H)	M (H)
	Toits flottants (grands réservoirs uniquement)	H	H
	Condenseurs d'évent	H	H
	Technique de stripage du styrène améliorée	M	M
	Récupération d'évent pour traitement hors site (habituellement incinération)	H	H
Equipement de procédé	Récupération des événements pour un traitement hors site (habituellement incinération)	H	H
Poussière, caoutchouc dans l'équipement de finissage, poudre des adjuvants	Filtres	H	M
	Hydrocyclones	H	M
	Récupération des événements. pour traitement hors site (habituellement incinération)		
Emissions diffuses (fugitives)	Contrôle des brides, des pompes, des joints, etc.	H	M
	Maintenance de prévention	H	M
	Échantillonnage en circuit fermé	H	H
	Rénovation de l'usine : joints mécaniques à deux corps, vannes étanches, garnitures de conception améliorée	H	H
Liquide			
Eaux de procédé	Recyclage à l'intérieur de l'usine	M	H
Eaux usées	Traitement biologique	L	H
	Fosses de sédimentation	L	L
	Unités de séparation des eaux usées	H	H
Déchets solides			
Déchets dangereux	Minimiser le volume par ségrégation efficace	L	M
	Récupération pour traitement hors site	H	H
Déchets non dangereux	Minimiser le volume par un système de management et un recyclage hors site appropriés	L	M

Tableau 12.13 : Techniques utilisées dans les procédés ESBR

12.6.1 Stockage

Description

La charge d'alimentation est, en général, amenée par les pipelines des unités de production proches ou des terminaux maritimes. Les monomères sont livrés, dans certaines usines, par véhicules citernes ou par wagons-citernes. Les réservoirs de stockage des usines doivent être conçus et entretenus de façon à éviter les fuites et toute pollution terrestre et aquatique, qui en résultent.

Le butadiène est stocké dans des sphères à la pression de vapeur opératoire, qui le caractérise. Les parois de ces sphères sont recouvertes avec un matériau réfractaire afin de minimiser les risques d'incendie externe.

Le styrène est stocké dans un réservoir réfrigéré au moyen d'un échangeur de chaleur externe. Ces deux monomères contiennent un inhibiteur tel que le t-butyle catéchine pour prévenir la formation de polymère et, en situation exceptionnelle, pour prévenir aussi une réaction aberrante de polymérisation.

En général, tous les réservoirs de stockage sont équipés de cloisons pare-feu étanches pour confiner la dispersion de liquide, au cas où des fuites se produiraient. Le butadiène fait exception à cela ; la meilleure pratique consiste en la canalisation de toutes les fuites plutôt que de laisser le liquide se répandre et s'accumuler sous la cuve. Cette pratique permet donc d'éviter que le liquide ne s'accumule sous le réservoir et par conséquent de prévenir des feux de nappe de butadiène. Les émissions gazeuses issues des installations de stockage du butadiène sont récupérées.

De plus amples informations peuvent être trouvées dans le BREF concernant le stockage (ESB)

Avantages pour l'environnement

Prévention des émissions issues des installations de stockage.

Effets croisés

Aucun effet croisé connu

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et économiques.

Installations de référence

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Littérature de référence

[13, Institut international des producteurs de caoutchouc synthétique, 2002]

12.7 Techniques pour les fibres de viscose

12.7.1 Aménagements pour les métiers à filer

Description

Les métiers à filer représentent une des sources d'émission de CS₂. Ces émissions peuvent être évitées en confinant les chaînes de filage dans un local.

Pour une exploitation correcte, le local doit être équipé de fenêtres coulissantes étanches. Des systèmes d'aspiration doivent être installés dans le local où le CS₂ est épuré et acheminé vers une unité de récupération afin d'éviter l'accumulation de gaz nocifs et explosifs.

Avantages pour l'environnement

Minimisation des émissions de CS₂ générées par le processus de filage.

Effets croisés

La récupération du CS₂ permet de réduire la quantité de produits chimiques frais nécessaire pour l'exploitation correcte du procédé.

Données d'exploitation

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Applicabilité

S'applique à toutes les chaînes de filage.

Aspect économique

Aucune information supplémentaire n'a été communiquée.

Moteur de la mise en œuvre

Cette technique réduit les émissions industrielles et, au moyen du recyclage, la consommation de CS₂.

Installations de référence

Lenzing, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004]

12.7.2 Récupération du CS₂ au moyen de la condensation

Description

Des systèmes de condensation sont utilisés pour les gaz résiduels provenant des chaînes de filage, où le CS₂ rejeté par les métiers à filer est condensé pour une utilisation successive dans le procédé de production.

Un mélange de vapeur, de CS₂ et d'air avec une température d'environ 95°C est éliminé du réservoir de condensation de CS₂ par aspiration. La majeure partie de la vapeur est condensée dans le condenseur de vapeur en ajoutant de l'eau. La température de l'eau en sortie du condenseur est d'environ 70 à 75°C et la même eau est réinjectée dans le système de circulation de l'eau acide pour compenser la quantité d'eau transportée par le produit à l'extérieur du système. La température d'alimentation de l'eau utilisée par le condenseur de vapeur ne devrait pas être inférieure à 50°C afin d'éviter la condensation du CS₂ à l'intérieur même du condenseur de vapeur.

Le CS₂ et l'air saturé de vapeur sont transportés dans le condenseur, où les gaz sont extraits par un jet de vapeur dans lequel une quantité importante de CS₂ est condensée par l'eau froide.

La phase gazeuse est ensuite séparée de la phase liquide au moyen d'un séparateur d'air.

La phase gazeuse contient de l'air ainsi que tous les gaz non condensés, alors que la phase liquide est composée de l'eau de procédé et du CS₂ condensé, qui sont ensuite séparés dans une cuve de décantation. La phase gazeuse est purgée ultérieurement, comme il est décrit au Chapitre 12.7.3. Le processus de purification est expliqué à la Figure 12.2.

Le CS₂ récupéré est caractérisé par un degré de pureté très élevé et pour cette raison il peut être à nouveau utilisé dans le procédé de traitement de la viscose sans devoir subir un traitement de nettoyage supplémentaire. Le flux d'eau de la cuve de décantation ne contient qu'une très faible quantité de CS₂ et il peut donc être utilisé, après le traitement à la soude caustique, pour éliminer le H₂S résiduel.

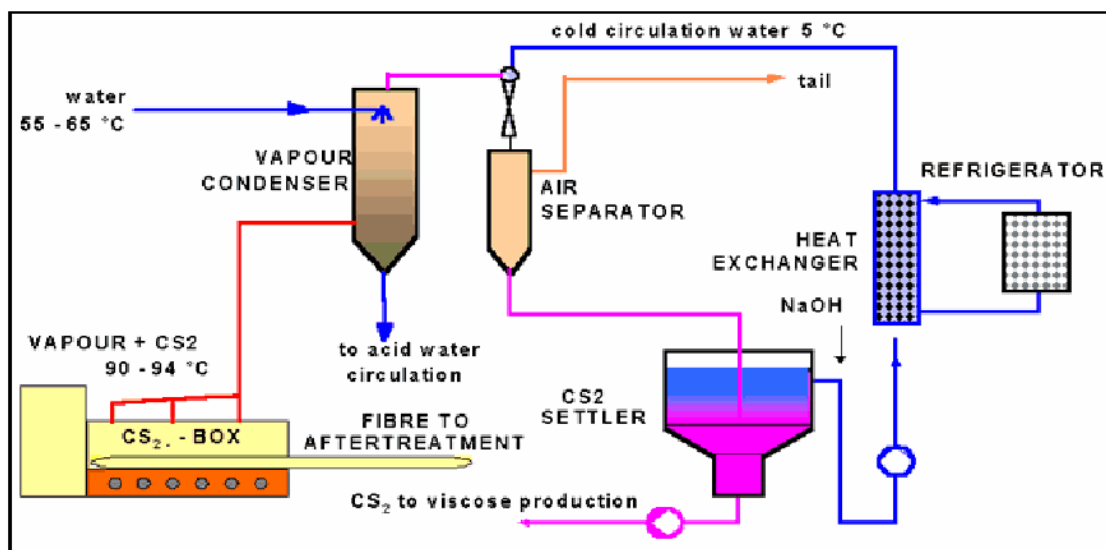


Figure 12.2: Vue schématique du processus de condensation de CS₂ de la production des fibres de viscose

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de CS₂.

Effets croisés

Le CS₂ récupéré est recyclé dans le procédé de production.

Données d'exploitation

La technique est caractérisée par une efficacité de récupération pouvant aller jusqu'à 98 % du contenu de CS₂ dans la vapeur.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés.

Aspect économique

Données non disponibles.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales, économiques et légales.

Installations de référence

Lenzing, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004, 41, Lenzing-Technik]

12.7.3 Récupération du CS₂ par adsorption du charbon actif**12.7.3.1 Récupération du CS₂ uniquement****Description**

Cette technique n'est applicable qu'aux flux de gaz résiduels, qui ne contiennent pas de H₂S. Afin d'éviter une contamination avec le H₂S, les gaz sont traités dans un appareil de lavage NaOH avant d'être envoyés dans l'unité d'adsorption.

Dans un premier temps, l'air rejeté saturé en vapeur est épuré du H₂S. Ce processus est réalisé dans deux équipements : d'abord dans une unité d'adsorption composée de deux épurateurs à vapeur fonctionnant avec de la soude caustique diluée et ensuite dans un épurateur centrifuge pour éliminer la fumée vaporisée de NaOH. L'air rejeté est ensuite envoyé dans deux ou trois unités d'adsorption parallèles pour adsorber le CS₂. Lorsque ces unités atteignent leur capacité de chargement maximum, elles sont régénérées à contre-courant du chargement par désorption avec la vapeur. Le mélange de vapeur et de CS₂ - gazeux est condensé et les composants sont séparés dans un appareil d'élutriation du fait que la densité varie selon le composant. Le CS₂, ainsi récupéré, est recyclé sans devoir subir d'autres phases de nettoyage dans le procédé pour la viscose. La vapeur condensée est épurée des résidus de CS₂ et est ensuite utilisée comme eau de dilution dans les épurateurs de flux.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de CS₂ et de la consommation grâce au recyclage.

Effets croisés

Données non disponibles

Données d'exploitation

Les données d'exploitation d'une installation de référence sont :

• Flux gazeux :	110 000 N m ³ /h
• CS ₂ en entrée :	5 – 15 g/ m ³
• CS ₂ en sortie :	< 150 mg/ m ³
• H ₂ S en sortie :	< 5 mg/m ³
• Efficacité d'élimination du CS ₂ :	94 – 96 %

Applicabilité

S'applique aux procédés de traitement des gaz résiduels avec une faible concentration de H_2S .

Aspect économique

Données non disponibles.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et économiques.

Installations de référence

Lenzing, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004]

12.7.3.2 Récupération du CS_2 et du soufre élémentaire**Description**

Cette technique permet de traiter les flux à teneur élevée en H_2S rejetés par les métiers à filer.

Au cours du procédé appelé « **procédé Sulfosorbon** », le H_2S est converti en soufre élémentaire, qui peut être extrait avec le CS_2 . Une colonne de séparation permet de réaliser la séparation de soufre et CS_2 , qui en résulte.

Le soufre est extrait avec le CS_2 récupéré. Le mélange produit est à nouveau séparé par distillation. Le H_2S adsorbé dans la partie supérieure est épuré par régénération thermique.

Les gaz de combustion sont refroidis et saturés en vapeur lorsqu'ils pénètrent dans les unités d'adsorption. Les sections les plus basses de ces mêmes unités sont remplies avec du charbon actif imprégné d'iodure de potassium (KI), afin de faciliter la conversion du H_2S en soufre élémentaire. Le soufre adsorbé est utilisé pour produire de l'acide sulfurique après désorption par le CS_2 , par l'évaporation subséquente du CS_2 et par distillation, comme il est indiqué au Chapitre 12.7.4.2.

Les sections supérieures de l'unité d'adsorption sont utilisées pour la récupération du CS_2 . Lorsqu'elles sont saturées, le charbon actif est régénéré avec la vapeur. Le mélange de vapeur et de CS_2 est séparé par condensation et le CS_2 est directement recyclé dans le parc à réservoirs de stockage. Le CS_2 résiduel dans l'eau est épuré.

Les émissions gazeuses générées par le stripage sont recyclées à nouveau dans l'unité d'adsorption.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de CS_2 et de la consommation grâce au recyclage.

Effets croisés

Données non disponibles

Données d'exploitation

Les données d'exploitation d'une installation de référence sont :

- CS_2 en entrée : 5 – 15 g/ m³
- CS_2 en sortie : < 150 mg/ m³
- H_2S en sortie : < 5 mg/m³
- Efficacité d'élimination du CS_2 : 96 – 98 %

Applicabilité

S'applique aux procédés de traitement des gaz résiduels contenant des solvants.

Aspect économique

Données non disponibles.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et économiques.

Installations de référence

Lenzing, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004]

12.7.4 Désulfuration avec la production de H_2SO_4

En présence de concentrations élevées de composés de soufre dans l'air rejeté ($> 0,5$ vol- %), il existe un vaste choix de techniques disponibles. Dans la pratique, c'est la technique de la combustion de l'air rejeté par oxydation catalytique en acide sulfurique, qui est souvent sélectionnée. Ce procédé n'est économiquement viable, que si l'acide peut être produit avec les concentrations souhaitées.

12.7.4.1 Procédé catalytique par voie humide (simple couche catalytique)**Description**

L'installation de référence traite un écoulement atmosphérique gazeux d'environ $22\,000\text{ Nm}^3/\text{h}$ issu du traitement des gaz de combustion des quatre sources d'émission principales (la sulfuration, la solution, le dégazage à vide, la préparation du bain de filage). Ces gaz contiennent approximativement $2,4\text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ H_2S et $2,3$ à $2,4\text{ g}\cdot\text{Nm}^{-3}$ CS_2 . Les gaz sont brûlés en SO_2 à une température d'environ 350 et 400°C sur un catalyseur de métal précieux et ils sont ensuite oxydés en SO_3 en une étape sur un catalyseur par voie humide (V_2O_5). Ces gaz contenant du SO_3 sont condensés à une température de 250°C , ce qui permet d'obtenir environ 88% d'acide sulfurique. Les aérosols d'acide sulfurique résiduels sont éliminés en utilisant un ballon séparateur électrostatique humide. Les installations permettent de produire environ 200 l/h d'acide sulfurique, qui sont ensuite utilisés dans le procédé de filage.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de CS_2 et H_2S .

Effets croisés

- augmentation des émissions de SO_2
- recyclage de l'acide sulfurique dans le même procédé.

Données d'exploitation

- les émissions résiduelles de SO_x (en tant que SO_2) augmentent jusqu'à 100 à $190\text{ mg}/\text{Nm}^3$ environ. Le CS_2 résiduel est indiqué avec $5\text{ mg}/\text{Nm}^3$ et on ne trouve aucune trace de H_2S dans le gaz brûlé.
- le taux de conversion est de 99%
- en traitant ultérieurement le H_2O_2 des effluents gazeux, il est possible d'obtenir $50\text{ mg}/\text{Nm}^3$ de SO_2 .

Applicabilité

S'applique principalement aux flux gazeux contenant du CS_2 et du H_2S en quantité supérieure à 5 g par Nm^3 en totalité émis par la sulfuration, la solution, le dégazage à vide et la préparation du bain de filage.

Aspect économique

Données non disponibles.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales, d'ordre juridique et économique.

Installations de référence

Glanzstoff, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004], [41, Lenzing-Technik], [43, Glanzstoff]

12.7.4.2 Procédé catalytique à double contact par voie humide et sèche**Description**

Au cours de ce procédé, le gaz de combustion provenant de l'unité de production des fibres (environ 40 à 45 vol-% de H_2S et environ 10 à 15 vol-% de CS_2) est brûlé. Le procédé peut fonctionner tant avec du soufre élémentaire qu'avec des gaz à forte concentration.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de CS_2 et de SO_2 .

Effets croisés

Recyclage de l'acide sulfurique dans le même procédé

Données d'exploitation

- émissions de SO_2 : 500 mg/Nm³
- taux de conversion du SO_2 en SO_3 : 99,8 %

Applicabilité

S'applique aux gaz brûlés à forte concentration.

Aspect économique

Données non disponibles.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales, d'ordre juridique et économique.

Installations de référence

Lenzing, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004]

12.7.5 Récupération du sulfate des bains de filage**Description**

Le sulfate neutre de sodium peut être cristallisé en tant que sel de Glauber. Par conséquent, la solution du bain de filage est envoyée dans des épaisseurs à étapes multiples afin d'augmenter la concentration de

Na_2SO_4 . De l'eau est alors vaporisée jusqu'au point de saturation et le phénomène de cristallisation peut avoir lieu.

Une pulpe de sulfate neutre de sodium est obtenue par recristallisation dans des chaudières de fusion et par évaporation de l'eau cristalline dans les cristallisoirs.

La pulpe ainsi obtenue est essorée et séchée à une température de 450°C dans une tour de séchage par chauffage direct au gaz naturel. Une autre technique de séchage consiste en l'utilisation d'un tambour de séchage et en une séparation successive dans un cyclone.

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de sulfate.

Effets croisés

Le Na_2SO_4 obtenu peut être vendu en tant que sous-produit.

Données d'exploitation

Données non disponibles.

Applicabilité

S'applique généralement pour réduire la quantité de sulfate. Au cas où il serait nécessaire de réduire ultérieurement la quantité de sulfate, il est possible d'utiliser la technique décrite au Chapitre 12.7.7.

Aspect économique

Données non disponibles.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et d'ordre juridique.

Installations de référence

Lenzing et Glanzstoff, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004]

12.7.6 Traitement des flux d'eaux usées contenant du ZnSO_4

Description

Le Zn, des autres solutions et contenant du ZnSO_4 , est éliminé par neutralisation à deux ou trois phases des eaux usées, à supposer que la valeur du pH augmente de 4 à 10 par lait de chaux.

Le zinc est précipité sous forme d'hydroxyde ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) et séparé par sédimentation primaire réalisée en aval. Cette boue, qui est composée d'hydroxyde de zinc et d'une quantité excessive de chaux, est concentrée dans des épaisseurs et desséchée dans des séparateurs centrifuges ou dans des filtres-presses à chambres. Après cette phase d'essorage mécanique, la substance sèche a un poids équivalent à environ 50 à 55 % de son poids original et a une teneur en zinc comprise entre 10 et 15 % ou 8 et 10 % selon la technique d'essorage mécanique exploitée.

Au cours de la deuxième phase, le H_2S peut être utilisé pour précipiter ultérieurement le Zn sous forme de ZnS .

Avantages pour l'environnement

Réduction de la quantité de Zn contenue dans les eaux usées.

Effets croisés

Le traitement des boues générées durant la phase de précipitation doit être pris en considération.

Données d'exploitation

En utilisant la première étape de cette technique, la concentration du Zn contenue dans les eaux usées peut être réduite de 35 à moins de 1 mg/l et à 350 g/t avant l'acheminement vers la station d'épuration centrale.

En utilisant les deux étapes, la concentration du Zn contenue dans les eaux usées est réduite à moins de 0,2 mg/l et à 15 g/t.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés.

Aspect économique

Données non disponibles.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et d'ordre juridique.

Installations de référence

Lenzing et Glanzstoff, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004]

12.7.7 Réduction anaérobie du sulfate**Description**

Dans un réacteur anaérobie, le sulfate est réduit à H_2S par microorganismes. Une importante partie du gaz est transférée durant la phase liquide dans le réservoir d'aération. Le reste du H_2S est concentré dans la phase gazeuse. Une partie du H_2S dissout est recyclé pour séparer en flocons le Zn sous forme de ZnS , comme indiqué au Paragraphe 12.7.6. Dans la zone d'aération, le H_2S est soigneusement réoxydé avec des quantités d'oxygène définies dans le but d'obtenir du soufre élémentaire, qui sera évacué avec l'excédent des effluents de boues du procédé de nettoyage. Les eaux usées restantes sont mélangées aux eaux usées municipales et industrielles et sont ensuite traitées.

Avantages pour l'environnement

Réduction de la quantité de sulfate contenue dans les eaux usées.

Effets croisés

Le H_2S produit par réduction anaérobie est utilisé dans le procédé de précipitation du Zn.

Données d'exploitation

Données non disponibles.

Applicabilité

S'applique aux techniques de réduction du sulfate contenu dans les eaux usées déchargées dans des bassins hydrauliques sensibles.

Aspect économique

Données non disponibles.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et d'ordre juridique.

Installations de référence

Lenzing, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004]

12.7.8 Traitement des déchets non dangereux**Description**

Les déchets solides non dangereux provenant de la production des fibres de viscose sont utilisés pour la production de vapeur et d'électricité. Ils sont principalement composés de boues des effluents (boue primaire et activée).

Ces déchets sont incinérés dans un incinérateur à lit fluidisé.

Les cendres résultant de la production des fibres de viscose sont utilisées pour la récupération du matériel, comme par exemple dans l'industrie du ciment.

Avantages pour l'environnement

Réduction des déchets et des combustibles.

Effets croisés

La consommation de combustibles lors de la production de vapeur et d'électricité est diminuée.

Données d'exploitation

Données non disponibles.

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés. L'application est réglementée par la Directive sur l'incinération des déchets.

Aspect économique

Données non disponibles.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et d'ordre juridique.

Installations de référence

Lenzing, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004]

12.7.9 Traitement biologique des eaux usées

Description

Après la réduction du sulfate et du zinc contenus dans les eaux usées, l'effluent est transféré dans une station d'épuration biologique. Une vue schématique du traitement réalisé dans la station d'épuration est indiquée à la Figure 12.3.

Les boues récupérées et l'excédent des différentes sédimentations sont égouttés mécaniquement jusqu'à obtenir environ 35 à 40% de substance sèche et ensuite incinérés par combustion sur lit fluidisé. L'eau comprimée est, à ce stade, récupérée et mélangée aux effluents de l'usine.

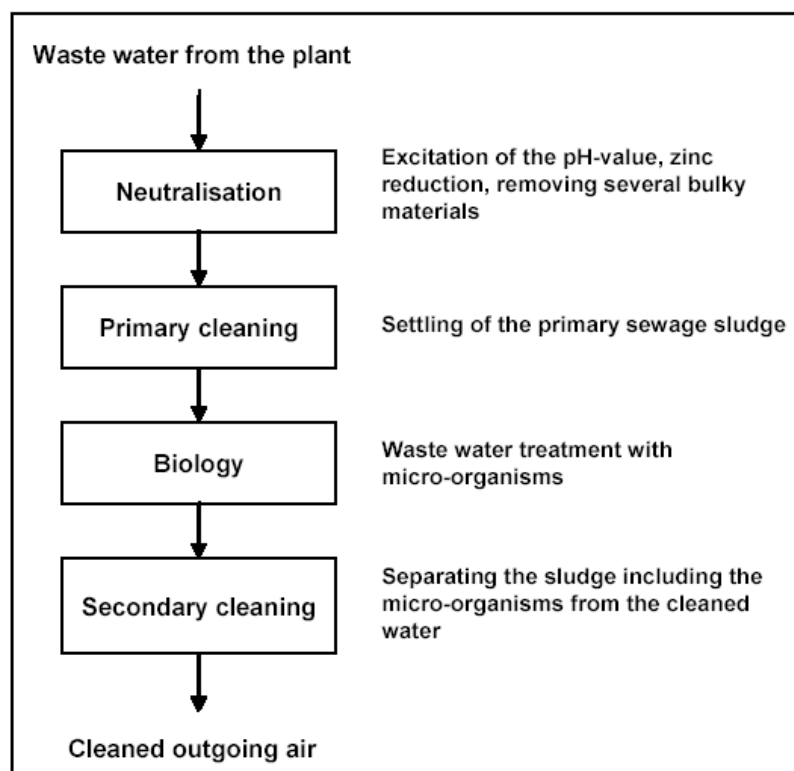


Figure 12.3: Vue schématique du traitement biologique des eaux usées [43, Glanzstoff]

Avantages pour l'environnement

- réduction du DCO
- élimination du sulfate et du Zn résiduels.

Effets croisés

Le traitement des boues d'épuration doit être pris en considération.

Données d'exploitation

Les valeurs d'émission suivantes ont été obtenues :

- DCO < 20 mg/l

Applicabilité

S'applique généralement à tous les procédés.

Aspect économique

Données non disponibles.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales et d'ordre juridique.

Installations de référence

Lenzing, Autriche.

Littérature de référence

[30, UBA, 2004]

13 MEILLEURES TECHNIQUES DISPONIBLES

Pour une compréhension maximale de ce chapitre et de son contenu, nous invitons le lecteur à se reporter à la préface du présent document, et en particulier à la cinquième section de celle-ci : « Compréhension et utilisation de ce document ». Les techniques et les niveaux d'émission et/ou de consommation associés ou les plages de niveaux, qui sont présentés dans ce chapitre ont été évalués au moyen d'un processus itératif se décomposant ainsi :

- identification des principaux problèmes environnementaux du secteur ;
- étude des techniques les plus appropriées pour traiter ces problèmes-type ;
- identification des meilleurs niveaux de performance environnementale à partir des données disponibles dans l'Union européenne et dans le monde ;
- étude des conditions dans lesquelles ces niveaux de performance ont été atteints, tels que les coûts, les effets croisés et les principaux moteurs de la mise en œuvre des techniques ;
- sélection des meilleures techniques disponibles (MTD) et des niveaux d'émission et/ou de consommation associés applicables à l'ensemble du secteur, conformément à l'Article 2(11) et à l'Annexe IV de la Directive.

L'expertise du bureau européen pour la prévention et réduction intégrées de la pollution (BEPRIP) et la compétence du groupe de travail technique (GTT) ont considérablement influencé chacune de ces étapes ainsi que le mode de présentation des informations de ce document.

Cette évaluation a permis de déterminer les techniques présentées dans ce chapitre et, autant que possible, les niveaux d'émission et de consommation associés à leur utilisation ; ces techniques sont considérées comme appropriées pour l'ensemble du secteur et reflètent dans de nombreux cas, les performances actuelles de certaines installations du secteur. Lorsque ce document évoque les niveaux d'émission ou de consommation « associés aux meilleures techniques disponibles », il désigne les niveaux représentant les performances environnementales qui découleraient en principe de l'application, dans ce secteur, des techniques décrites, et cela en tenant compte de l'équilibre entre les coûts et les avantages inhérents à la définition des MTD. Cependant, aucune valeur limite d'émission ou de consommation n'est spécifiée, et aucune valeur indiquée ne devrait être interprétée comme telle. Il est possible que, dans certains cas, les meilleurs niveaux d'émission ou de consommation soient techniquement atteints, mais que la technique correspondante, compte tenu des coûts ou des effets croisés associés, ne soit pas considérée comme une MTD appropriée à l'ensemble du secteur. Cependant, de tels niveaux peuvent être considérés comme justifiés dans des situations plus spécifiques, lorsqu'ils représentent des moteurs spéciaux.

Les niveaux d'émission et de consommation associés à l'utilisation des MTD doivent être considérés en tenant compte des conditions de référence éventuellement précisées (période de moyenne, par exemple).

Il convient de différencier les « niveaux associés aux MTD » décrits ci-dessus des « niveaux pouvant être atteints », mentionnés ailleurs dans ce document. Lorsqu'un niveau est décrit comme « pouvant être atteint » au moyen d'une technique particulière ou d'une combinaison de techniques, cela signifie qu'il peut, en principe, être atteint au bout d'une période substantielle dans une installation correctement gérée et exploitée ou au cours d'une procédure appliquant ces techniques.

Lorsque des données afférentes aux coûts sont disponibles, elles sont indiquées avec la description des techniques, au chapitre précédent. Ces informations permettent d'évaluer approximativement l'ampleur des coûts associés. Cependant, le coût effectif de la mise en œuvre d'une technique dépendra fortement de la situation spécifique concernant, par exemple, les taxes, les rémunérations et les caractéristiques techniques de l'installation en question. Il est impossible de fournir une analyse complète de ces facteurs dans ce document. Quand aucune donnée concernant les coûts n'est disponible, les conclusions apportées quant à la viabilité économique des techniques sont tirées de l'observation des installations existantes.

Les MTD générales énoncées dans ce chapitre ont pour vocation de servir de valeurs de référence lors de l'évaluation de la performance d'une installation existante ou en projet. Elles aideront ainsi à déterminer des conditions « basées sur les MTD » pertinentes pour l'installation ou pour l'instauration de prescriptions irrévocables et générales conformes à l'Article 9, paragraphe 8. Les nouvelles installations pourront être conçues de manière à fonctionner à des niveaux égaux ou supérieurs à ceux des MTD générales présentées ici. Il est également considéré, que les installations existantes puissent évoluer vers les niveaux des MTD générales, voire les dépasser, sous réserve de l'applicabilité technique et économique des techniques dans chaque cas.

Les documents de référence des MTD ne constituent pas des normes à caractère obligatoire ; ils sont fournis à titre informatif à l'attention de l'industrie, des Etats-membres et du public quant aux niveaux d'émission et de consommation qu'il est possible d'atteindre au moyen des techniques spécifiées. Les valeurs limites appropriées doivent être déterminées au cas par cas en tenant compte des objectifs de la Directive IPPC et des considérations locales.

Lien avec le BREF CWW [31, UBA, 2004]

Le BREF sur les « Systèmes communs de traitement et de gestion des eaux et des gaz résiduaux dans l'industrie chimique » (CWW) décrit des techniques qui sont généralement applicables à toute l'industrie chimique. Ce document fournit aussi une description détaillée des techniques de récupération ou de réduction de la pollution.

Les niveaux d'émission associés aux MTD des techniques au point de rejet, qui sont décrits dans le BREF CWW, sont aussi des niveaux d'émission associés aux MTD dès lors que ces techniques sont appliquées dans le secteur des polymères.

Débit massique et niveaux de concentration

Dans ce chapitre, où les niveaux d'émission associés aux MTD générales sont exprimés en termes de concentration et de débit massique, ce sont les niveaux représentant les volumes les plus importants dans certains cas particuliers qui sont considérés comme les MTD de référence. Tous les niveaux d'émission associés aux MTD se rapportent aux émissions totales, comprenant les émissions de sources ponctuelles et les émissions fugitives.

Compréhension de l'application des MTD décrites dans ce chapitre

Ce document présente différents types de polymère (polyéthylène ou polyester, par exemple). Les MTD énumérées dans ce chapitre comprennent les MTD génériques (voir Section 13.1) et les MTD spécifiques (voir Sections 13.2 à 13.10) applicables à chacun des polymères traités dans ce document. Le Tableau 13.1 présente une méthode de détermination de MTD applicable pour un polymère donné. Les MTD génériques sont les techniques applicables d'une manière générale à tous les types d'installations de fabrication de polymères. Les MTD spécifiques sont applicables de manière spécifique aux installations qui produisent principalement ou exclusivement certains types de polymères.

Par conséquent, pour déterminer une MTD, il convient de prendre en compte à la fois des techniques génériques et des techniques spécifiques (voir Tableau 13.1).

MTD générique comme décrite à la Section 13.1	plus	MTD spécifiques aux polymères
		Polyoléfines - Section 13.2
		Polystyrène - Section 13.3
		PVC- Section 13.4
		Polyester insaturé - Section 13.5
		Caoutchouc butadiène styrène polymérisés en émulsion - Section 13.6
		Caoutchouc butadiène polymérisés en solution - Section 13.7
		Polyamides - Section 13.8
		Fibres de polyéthylène téréphthalate - Section 13.9
		Fibres de viscose - Section 13.10

Tableau 13.1 : Comment combiner les MTD décrites dans ce chapitre pour chaque type de polymère ?

Il faut constater que, pour les polyamides et les fibres de PET, les échanges d'informations n'ont pas permis de tirer de conclusions quant à des MTD et niveaux de MTD spécifiques ; par conséquent, il est considéré que la MTD applicable pour ces polymères est la MTD générique et que les niveaux de MTD applicables sont ceux du BREF CWW.

Compte tenu, d'une part, de l'impossibilité d'être exhaustif et, d'autre part, du dynamisme de ce secteur industriel et de la nature éphémère de ce document, il se peut qu'il existe d'autres techniques non décrites dans ce document qui atteignent ou dépassent les niveaux de MTD présentés dans ce chapitre.

13.1 MTD génériques

On considère généralement que la combinaison de MTD énumérées ici (Section 13.1) et de MTD spécifiques aux types de polymères concernés (Sections 13.2 à 13.10) constituent un bon point de départ pour déterminer les techniques et les conditions locales relatives à une installation de fabrication de polymères particulière. L'objectif concret consiste donc à optimiser la situation de l'installation en tenant compte à la fois de ce document de référence concernant les MTD et des autres facteurs locaux.

Par conséquent, pour obtenir des niveaux de performance compatibles d'une manière générale avec les MTD, il convient de combiner les MTD spécifiques indiquées dans les sections suivantes de ce chapitre avec les MTD de fabrication de polymères suivantes :

1. La MTD consiste à mettre en œuvre et à respecter un système de management environnemental (SME)

Un certain nombre de techniques de management environnemental sont considérées comme des MTD. La portée (niveau de détail, par exemple) et le type (standardisés ou non standardisés, etc.) des SME sont généralement en rapport avec la nature, l'échelle et la complexité de l'installation, ainsi qu'avec les divers impacts possibles sur l'environnement.

Un SME peut comprendre, selon les cas, les composantes suivantes :

- définition par les cadres supérieurs (l'implication de ces derniers étant considérée comme une condition préalable à la mise en œuvre réussie des autres aspects du SME) d'une politique environnementale pour l'installation ;
- planification et détermination des procédures nécessaires ;
- mise en œuvre des procédures, avec une attention particulière aux axes suivants :
 - structure et responsabilité ;
 - formation, sensibilisation et compétence ;
 - communication ;
 - participation du personnel ;
 - documentation ;
 - contrôle de procédé efficace ;
 - programme de maintenance ;
 - gestion et préparation aux situations d'urgence ;
 - conformité à la législation sur l'environnement.
- contrôle de la performance et mise en place d'actions correctives, et plus particulièrement :
 - surveillance et mesure (voir également [32, Commission européenne, 2003]) ;
 - actions correctives et actions de prévention ;
 - tenue d'archives ;
 - audit interne indépendant (si possible) visant à déterminer si le système de management environnemental est conforme aux principes énoncés et s'il a été correctement mis en œuvre et géré.
- revue de direction.

Trois autres mesures, complémentaires aux précédentes, peuvent également être appliquées pour renforcer celles-ci. Les MTD peuvent cependant être mises en place en l'absence de ces mesures. Ces dernières sont les suivantes :

- vérification et validation du système de management et de la procédure d'audit par un organisme de certification agréé ou par un vérificateur externe SME;
- préparation et publication (et, éventuellement, validation externe) d'une déclaration environnementale standard décrivant tous les aspects significatifs de l'installation sur le plan de l'environnement et permettant une analyse comparative annuelle par rapport aux cibles et objectifs environnementaux ainsi que par rapport aux points de référence du secteur, selon les cas ;
- mise en œuvre et respect d'un système volontaire accepté internationalement tel que le SMEA et la norme ISO 14001:1996. Cette approche volontaire peut augmenter la crédibilité du SME. Plus particulièrement, le SMEA, qui recouvre toutes les actions susmentionnées, accroît cette crédibilité. Cependant, les systèmes non standardisés peuvent en principe être tout aussi efficaces, à condition qu'ils soient conçus et mis en œuvre correctement.

En ce qui concerne l'industrie des polymères en particulier, il est également important de tenir compte des caractéristiques potentielles suivantes des SME :

- impact environnemental du déclassement éventuel de l'unité tandis qu'une nouvelle usine est encore à l'étude ;
- développement de technologies plus propres ;
- dans la mesure du possible, réalisation périodique d'analyses comparatives notamment sur les activités favorables à l'efficacité énergétique et aux économies d'énergie, le choix des matériaux utilisés, les émissions atmosphériques, les déverse dans l'eau, la consommation d'eau et la production de déchets.

2. La MTD consiste à réduire les émissions fugitives par une conception avancée des équipements (voir Section 12.1.2.)

Les dispositifs techniques destinés à prévenir et à réduire au minimum les émissions fugitives de polluants atmosphériques sont notamment les suivants :

- utilisation de vannes à soufflet ou à double garniture ou d'équipements d'efficacité équivalente. Les vannes à soufflet sont particulièrement recommandées pour les opérations sur les produits extrêmement toxiques.
- pompes à entraînement magnétique, **pompes à stator chemisé**, ou pompes à double joint d'étanchéité et barrière liquide ;
- compresseurs à entraînement magnétique, **hermétiques à stator externe**, ou compresseurs à double joint d'étanchéité et barrière liquide ;
- agitateurs à entraînement magnétique, **agitateurs rotor/stator**, ou agitateurs à double garniture et barrière liquide ;
- réduction maximale du nombre de brides (raccords) ;
- joints efficaces ;
- systèmes d'échantillonnage en circuit fermé ;
- évacuation des effluents contaminés en circuit fermé ;
- collecte des **événements**.

Si l'installation est en projet, ces techniques doivent être prises en compte dès l'étude de ce projet. Si l'installation est existante, elles doivent être mises en œuvre étape par étape en fonction des résultats des techniques décrites aux Sections 12.1.3 et 12.1.4 (voir les MTD 3 et 4).

3. La MTD consiste à évaluer et à mesurer les émissions et pertes fugitives afin de classer les composants par type, conditions d'exploitation et procédé, en vue de déterminer ceux qui sont les plus susceptibles de donner lieu à des pertes fugitives (voir Section 12.1.3).

4. La MTD consiste à mettre en place et à gérer un programme de surveillance et de maintenance des équipements et/ou un programme de détection et de réparation des fuites (voir Section 12.1.4) qui s'appuient sur une base de données des composants et services, couplée à l'évaluation et à la mesure des pertes fugitives (voir Section 12.1.3).

5. La MTD consiste à réduire les émissions poussiéreuses (voir Section 12.1.5) par une combinaison des techniques suivantes :

- transport en courant dense, plus efficace, pour éviter les émissions poussiéreuses, que le transport en phase diluée ;
- réduction maximale de la vitesse des systèmes de transport en phase diluée ;
- réduction des émissions de poussières au niveau des lignes de transport grâce à un traitement de surface et à un alignement adéquat des tuyaux ;
- utilisation de cyclones et/ou de filtres dans les événements des unités de dépoussiérage. Les systèmes de filtres à manches sont plus efficaces, surtout pour les poussières fines [27, TWGComments, 2004] ;
- utilisation de dépoussiéreurs par voie humide [27, TWGComments, 2004].

6. La MTD consiste à réduire le nombre de démarrages et d'arrêts des installations (voir Section 12.1.6) dans le but d'éviter les pics d'émission et de diminuer les différentes consommations (énergie, monomères par tonne de produit, etc.).

7. La MTD consiste à préserver le contenu du réacteur en cas d'arrêt d'urgence (en recourant par exemple à des systèmes de confinement ; voir Section 12.1.7).

8. **La MTD consiste à recycler les matières récupérées dans les systèmes de confinement par la MTD 7 ou à les utiliser en tant que combustible.**
9. **La MTD consiste à réduire la pollution de l'eau par un système de canalisations et par des matériaux appropriés (voir Section 12.1.8.)**

Afin de faciliter les inspections et les réparations, des systèmes de collecte des eaux résiduelles sont prévus dans les nouvelles installations ou mis en place dans les installations existantes, notamment :

- les tuyaux et pompes sont placés au-dessus du sol ;
- les tuyaux sont placés dans des conduites accessibles aux fins d'inspection et de réparation.

10. **La MTD consiste à utiliser des systèmes de récupération d'effluent différents (voir Section 12.1.8) pour :**

- les eaux des effluents de procédé contaminés ;
- les eaux potentiellement contaminées provenant de fuites ou d'autres sources, y compris les eaux de refroidissement et les eaux de ruissellement du site de fabrication, etc. ;
- les eaux non contaminées.

11. **La MTD consiste à traiter les flux de purge d'air provenant des silos de dégazage et des événements des réacteurs (voir Section 12.1.9) par une ou plusieurs des techniques suivantes :**

- recyclage ;
- oxydation thermique ;
- oxydation catalytique ;
- torchage (flux discontinus uniquement).

Dans certains cas, l'utilisation de techniques d'adsorption constitue également une MTD envisageable.

12. **La MTD consiste à utiliser des dispositifs de torchage pour traiter les émissions discontinues du système de réacteurs (voir Section 12.1.10)**

Le torchage des émissions discontinues des réacteurs ne fait partie des MTD qu'à la condition que ces émissions ne puissent pas être recyclées dans le processus ni servir de combustible (voir MTD 7 ci-dessus).

13. **La MTD consiste à utiliser, dans la mesure du possible, de l'électricité et de la vapeur récupérées des installations de cogénération (voir Section 12.1.11)**

Des unités de cogénération sont normalement mises en place lorsque l'installation utilise la vapeur produite ou lorsqu'il existe un débouché pour la vapeur produite. L'électricité produite peut être utilisée sur place ou exportée.

14. **La MTD consiste à récupérer la chaleur dégagée par la réaction pour la production de vapeur à faible pression (voir Section 12.1.12) utilisée sur place ou en dehors du site.**

15. **La MTD consiste à réutiliser les déchets potentiels des installations de fabrication des polymères (voir Section 12.1.15)**

En général, la réutilisation des déchets potentiels est préférable à un dépôt en décharge contrôlée.

16. **La MTD consiste à utiliser des dispositifs de raclage dans les installations polyvalentes traitant des matières premières et des produits liquides (voir Section 12.1.16)**

17. **La MTD consiste à utiliser un tampon pour les eaux usées en amont de la station d'épuration afin de garantir des eaux usées de qualité constante (voir Section 12.1.17)**

Cette mesure s'applique à tous les procédés de fabrication produisant des eaux usées, notamment pour le PVC et les caoutchoucs butadiène-styrène polymérisés en émulsion (ESBR).

18. La MTD consiste à traiter efficacement les eaux usées (voir Section 12.1.8)

Le traitement des eaux usées peut être réalisé dans une installation centrale ou dans une installation réservée à une activité particulière. En fonction de la qualité des eaux usées, un prétraitement spécialisé supplémentaire peut s'avérer nécessaire.

13.2 MTD pour la production de polyoléfine

En plus des MTD génériques (voir Section 13.1), pour la production de polyoléfines, les MTD suivantes doivent être prises en compte.

1. La MTD consiste à récupérer les monomères des compresseurs à piston dans les procédés PEBD (voir Section 12.2.1) dans le but :

- d'assurer leur recyclage dans le procédé et/ou
- de les envoyer vers un oxydant thermique.

2. La MTD consiste à collecter les effluents gazeux provenant des extrudeuses (voir Section 12.2.2)

Dans la fabrication du PEBD, les effluents gazeux issus de la phase d'extrusion (joint d'étanchéité arrière de l'extrudeuse) sont riches en COV. L'aspiration des fumées générées durant la phase d'extrusion permet de réduire les émissions de monomères. L'efficacité du traitement est supérieure à 90 %.

3. La MTD consiste à réduire les émissions issues des phases de finissage et de stockage (voir Section 12.2.3)

Pour réduire les émissions issues des phases de finissage et de stockage dans les procédés de production du PEBD, la MTD consiste à :

- exploiter la cuve de séparation basse pression (LPS) à la pression minimale, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.1 et/ou
- sélectionner le solvant, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.4 et
- procéder à l'extrusion avec dégazage, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.5 ou
- traiter l'air de purge provenant des silos de dégazage, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.6.

Pour réduire les émissions issues des phases de finissage et de stockage dans les procédés en suspension à basse pression, la MTD consiste à :

- appliquer des systèmes de purge de l'azote en circuit fermé, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.1 ;
- optimiser le procédé de stripage, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.2. L'optimisation du procédé d'extraction permet de réduire jusqu'à moins de 25 % les monomères contenus dans les polyoléfines produits au moyen de procédés technologiques en suspension à basse pression (PP, PEHD) ;
- recycler les monomères issus de l'extraction, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.2. Plutôt que d'être brûlés à la torchère, les monomères sont recyclés au cours du processus de production. La quantité de monomères pouvant être recyclée par tonne de produit est d'environ 10 kg ;
- condenser le solvant, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.3, et
- sélectionner le solvant, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.4.

Pour réduire les émissions issues des phases de finissage et de stockage dans les procédés en phase gazeuse (PEBDL, PEHD et PP), la MTD consiste à :

- appliquer des systèmes de purge de l'azote en circuit fermé, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.1 et
- sélectionner le solvant et les co-monomères, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.4 (PEBDL uniquement).

Pour réduire les émissions issues des phases de finissage et de stockage dans les procédés de production du PEBDL en solution, la MTD consiste à :

- condenser le solvant, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.3 et/ou
- sélectionner le solvant, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.4 et
- procéder à l'extrusion avec dégazage, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.5 ou
- traiter l'air de purge provenant des silos de dégazage, conformément aux techniques décrites à la Section 12.2.3.6.

4. La MTD consiste à exploiter le réacteur à la concentration maximale de polymères (voir Section 12.2.4)

L'augmentation de la concentration des polymères dans le réacteur optimise le rendement énergétique global du procédé de production.

5. La MTD consiste à utiliser des systèmes de refroidissement en boucle fermée (voir Section 12.2.6)

6. En tenant compte des MTD énumérées aux Sections 13.1 et 13.2, les niveaux d'émission et de consommation suivants sont associés aux MTD pour la production de polyoléfines :

PEBD	Unité par tonne de produit	MTD NEA
Consommations		
Consommation de monomères	kg	1006
Consommation d'énergie directe*	GJ	Tube : 2,88 - 3,24** Autoclave 3,24 - 3,60
Consommation d'énergie primaire*	GJ	Tube : 7,2 - 8,1** Autoclave : 8,1 - 9,0
Consommation d'eau	m³	1,7
Emissions atmosphériques		
Emission de poussières	g	17
Emission de COV Nouvelles installations Installations existantes	g	700 - 1100 1100 - 2100
Emissions dans l'eau		
Emissions de DCO	g	19 - 30
Déchets		
Déchets inertes	kg	0,5
Déchets dangereux	kg	1,8 - 3
19.	L'énergie directe est la consommation d'énergie délivrée	
20.	L'énergie primaire est l'énergie convertie en combustible fossile. Les rendements énergétiques suivants ont été utilisés pour le calcul de l'énergie primaire : électricité : 40 % et vapeur : 90 %. La différence importante entre les consommations d'énergie directe et d'énergie primaire correspond à la quantité élevée d'énergie électrique utilisée dans la fabrication du PEBD	
21.	La valeur poussière inclut toutes les émissions de poussières rapportées par les participants	
22.	La valeur COV inclut tous les hydrocarbures et autres composés organiques, notamment les émissions fugitives	
23.	Déchets inertes (déposés en décharge contrôlée) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t)	
24.	Déchets dangereux (traités ou incinérés) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t)	
* Energie importée uniquement		
** Exclut un éventuel crédit positif de 0 à 0,72 GJ/t pour la vapeur à faible pression (en fonction des possibilités d'exportation de la vapeur à faible pression).		

Tableau 13.2 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de PEBD

Concernant la viabilité économique des MTD décrites ci-dessus pour les installations existantes dont la durée d'activité restante est limitée, une distinction a été faite entre les installations existantes et les nouvelles installations en termes d'émissions de COV.

Copolymères PEBD	Unité par tonne de produit	MTD NEA
Consommations		
Consommation de monomères	kg	1020
Consommation d'énergie directe	GJ	4,5
Consommation d'énergie primaire	GJ	10,8
Consommation d'eau	m ³	2,8
Emissions atmosphériques		
Emission de poussières	g	20
Emission de COV	g	2000
Déchets		
Déchets inertes	kg	1,3
Déchets dangereux	kg	5
La production de copolymères haute pression entraîne une consommation d'énergie significativement plus élevée. La production de copolymère à taux d'éthylène élevé (18 % w/w) peut faire augmenter les émissions de COV de 1500 g/tonne.		

Tableau 13.3 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de copolymères PEBD

Remarque : Les émissions de COV et de DCO varient en fonction des différents types et niveaux de comonomères et sont, en principe, plus élevées que celles relevées pour le PEBD.

PEHD	Unité par tonne de produit	MTD NEA
Consommations		
Consommation de monomères	kg	1008
Consommation d'énergie directe	GJ	Nouvelles installations 2,05 Installations existantes 2,05 - 2,52
Consommation d'énergie primaire	GJ	Nouvelles installations 4,25 Installations existantes 4,25 - 5,36
Consommation d'eau	m ³	1,9
Emissions atmosphériques		
Emission de poussières	g	56
Emission de COV	g	
Nouvelles installations		300 - 500
Installations existantes		500 - 1800
Emissions dans l'eau		
Emissions de DCO	g	17
Déchets		
Déchets inertes	kg	0,5
Déchets dangereux	kg	3,1
25. L'énergie directe est la consommation d'énergie délivrée 26. L'énergie primaire est l'énergie convertie en combustible fossile. Les rendements énergétiques suivants ont été utilisés pour le calcul de l'énergie primaire : électricité : 40 % et vapeur : 90 % 27. La valeur poussière inclut toutes les émissions de poussières rapportées par les participants. Les émissions de poussière sont principalement issues du séchage de la poudre préalablement à l'extrusion. 28. La valeur COV inclut tous les hydrocarbures et autres composés organiques, notamment les émissions fugitives 29. Déchets inertes (déposés en décharge contrôlée) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t) 30. Déchets dangereux (traités ou incinérés) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t)		

Tableau 13.4 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de PEHD

PEBDL	Unité par tonne de produit	MTD NEA
Consommations		
Consommation de monomères	kg	1015
Consommation d'énergie directe	GJ	Nouvelles installations 2,08 Installations existantes 2,08 - 2,45
Consommation d'énergie primaire	GJ	Nouvelles installations 2,92 Installations existantes 2,92 - 4,14
Consommation d'eau	m ³	1,1
Emissions atmosphériques		
Emission de poussières	g	11
Emission de COV	g	
Nouvelles installations		200 - 500
Installations existantes		500 - 700
Emissions dans l'eau		
Emissions de DCO	g	39
Déchets		
Déchets inertes	kg	1,1
Déchets dangereux	kg	0,8
31. L'énergie directe est la consommation d'énergie délivrée 32. L'énergie primaire est l'énergie convertie en combustible fossile. Les rendements énergétiques suivants ont été utilisés pour le calcul de l'énergie primaire : électricité : 40 % et vapeur : 90 % 33. La valeur poussière inclut toutes les émissions de poussières rapportées par les participants 34. La valeur COV inclut tous les hydrocarbures et autres composés organiques, notamment les émissions fugitives. Les émissions de COV varient en fonction du type de comonomères (200 ppm pour le butane-1 et 500 ppm pour l'octane-1) 35. Déchets inertes (déposés en décharge contrôlée) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t) 36. Déchets dangereux (traités ou incinérés) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t)		

Tableau 13.5 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de PEBDL

13.3 MTD pour la production de polystyrène

En plus des MTD génériques (voir Section 13.1), pour la production de polystyrène, les MTD suivantes doivent être prises en compte.

1. La MTD consiste à réduire et à contrôler les émissions issues de la phase de stockage (voir Section 12.3)

La MTD consiste à utiliser une ou plusieurs des techniques suivantes :

- minimisation des variations de niveau
- dispositifs d'équilibrage des gaz
- toits flottants (grands réservoirs uniquement)
- condenseurs
- récupération et traitement des événements.

2. La MTD consiste à récupérer tous les flux de purge et de tous les événements provenant des réacteurs (voir Section 12.3)

Les flux de purge sont utilisés comme fioul ou traités au moyen d'oxydants thermiques pouvant servir pour la récupération de chaleur et la production de vapeur.

3. La MTD consiste à collecter et à traiter les émissions gazeuses issues de l'enrobage (voir Section 12.3)

Généralement, l'air aspiré durant la phase d'enrobage est traité avec les événements des réacteurs et les flux de purge. Cette mesure s'applique uniquement aux procédés GPPS et HIPS.

4. La MTD consiste à réduire les émissions issues de la phase de préparation des procédés de fabrication du polystyrène expansé (voir Section 12.3)

La MTD consiste à utiliser une ou plusieurs des techniques suivantes ou de techniques équivalentes :

- dispositifs d'équilibrage des vapeurs
- condenseurs
- récupération des événements pour traitement.

5. La MTD consiste à réduire les émissions issues du système de dissolution des procédés HIPS (voir Section 12.3)

La MTD consiste à utiliser une ou plusieurs des techniques suivantes ou de techniques équivalentes :

- cyclones pour filtrer l'air de transport
- systèmes de pompage pour fortes concentrations
- systèmes de dissolution continue
- dispositifs d'équilibrage des vapeurs
- récupération des événements pour traitement ultérieur
- condenseurs.

6. En tenant compte des MTD énumérées aux Sections 13.1 et 13.3, les niveaux d'émission et de consommation suivants sont associés aux MTD pour la production de polystyrène :

GPPS	Unité par tonne de produit	MTD NEA
Emissions atmosphériques		
Poussières	g	20
COV total	g	85
Emissions dans l'eau		
DCO	g	30
Matières en suspension	g	10
Total d'hydrocarbures	g	1,5
Eaux résiduaires	t	0,8
Eaux de purge de la tour de refroidissement	t	0,5
Déchets		
Dangereux	kg	0,5
Non dangereux	kg	2
Consommations		
Energie totale	GJ	1,08
Styrène	t	0,985
Pétrole	t	0,02
Eaux de refroidissement (circuit fermé)	t	50
Eaux de traitement	t	0,596
Azote	t	0,022
Diluant	t	0,001
Adjuvants	t	0,005
37. Les valeurs d'émission dans l'eau sont mesurées après traitement. La station de traitement des eaux résiduaires peut se trouver dans l'usine ou dans une installation centralisée. 38. Eaux de purge de la tour de refroidissement non comprises 39. Déchets dangereux (traités ou incinérés) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t) 40. Déchets inertes (déposés en décharge contrôlée) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t)		

Tableau 13.6 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de polystyrène courant

HIPS	Unité par tonne de produit	MTD NEA
Emissions atmosphériques		
Poussières	g	20
COV total	g	85
Emissions dans l'eau		
DCO	g	30
Matières en suspension	g	10
Total d'hydrocarbures	g	1,5
Eaux résiduaires	t	0,8
Eaux de purge de la tour de refroidissement	t	0,6
Déchets		
Dangereux	kg	0,5
Non dangereux	kg	3
Consommations		
Energie totale	GJ	1,48
Styrène	t	0,915
Pétrole	t	0,02
Caoutchouc	t	0,07
Eaux de refroidissement (circuit fermé)	t	50
Eaux de traitement	t	0,519
Azote	t	0,010
Diluant	t	0,001
Adjuvants	t	0,005
41.	Les valeurs d'émission dans l'eau sont mesurées après traitement. La station de traitement des eaux résiduaires peut se trouver dans l'usine ou dans une installation centralisée.	
42.	Eaux de purge de la tour de refroidissement non comprises	
43.	Déchets dangereux (traités ou incinérés) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t)	
44.	Déchets inertes (déposés en décharge contrôlée) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t)	

Tableau 13.7 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de HIPS

Polystyrène expansé	Unité par tonne de produit	MTD NEA
Emissions atmosphériques		
Poussières	g	30
COV, y compris le pentane provenant de sources ponctuelles ¹	g	450 - 700
Emissions dans l'eau		
DCO	g	
Matières totales	g	
Total d'hydrocarbures	g	
Matières dissoutes	g	0,3
Eaux résiduaires	t	5
Eaux de purge de la tour de refroidissement	t	1,7
Phosphate (P ₂ O ₅)	g	
Déchets		
Dangereux	kg	3
Non dangereux	kg	6
Consommations		
Energie totale	GJ	1,8
Styrène	t	0,939
Pentane	t	0,065
Eaux de refroidissement (circuit fermé)	t	17
Eaux de traitement	t	2,1
Azote	t	0,01
Adjuvants	t	0,03
45.	Emissions de stockage non comprises	
46.	Les valeurs d'émission dans l'eau sont mesurées après traitement. La station de traitement des eaux résiduaires peut se trouver dans l'usine ou dans une installation centralisée.	
47.	Déchets dangereux (traités ou incinérés) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t)	
48.	Déchets inertes (déposés en décharge contrôlée) en kilogrammes par tonne de produit (kg/t)	

Tableau 13.8 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD (MTD NEA) pour la production de polystyrène expansé

13.4 MTD pour la production de PVC

En plus des MTD génériques (voir Section 13.1), pour la production de PVC, les MTD suivantes doivent être prises en compte.

- 1. La MTD consiste à avoir recours à des installations de stockage appropriées pour la charge d'alimentation CVM, conçues et exploitées de manière à éviter les fuites et toute pollution atmosphérique, terrestre et de l'eau qui en résultent (voir Section 12.4.1)**

La MTD consiste à stocker du CVM :

- dans des réservoirs réfrigérants à pression atmosphérique
- dans des réservoirs pressurisés à température ambiante.

La MTD consiste à éviter les émissions de CVM en utilisant des réservoirs équipés :

- de condenseurs réfrigérants à reflux et/ou
- d'un raccordement au système de récupération du CVM ou à des équipements adaptés de traitement des événements.

- 2. La MTD consiste à décharger du chlorure de vinyle monomère afin de réduire les émissions issues des raccordements (voir Section 12.4.2)**

La MTD consiste à utiliser une des techniques suivantes :

- utilisation de dispositifs d'équilibrage des vapeurs
- évacuation et traitement du chlorure de vinyle monomère avant la dépose des raccordements.

- 3. La MTD consiste à réduire les émissions de CVM résiduaire des réacteurs (voir Section 12.4.3)**

La MTD consiste en une combinaison adéquate des techniques suivantes ou des techniques équivalentes :

- diminution de la fréquence des ouvertures du réacteur
- abaissement de la pression interne du réacteur par évacuation des gaz vers le système de récupération du chlorure de vinyle monomère
- vidange du contenu liquide dans des cuves fermées
- rinçage et nettoyage du réacteur avec de l'eau
- vidange de cette eau dans le système d'extraction
- vaporisation et/ou rinçage du réacteur à l'aide d'un gaz inerte pour éliminer les traces de chlorure de vinyle monomère, avec transport des gaz vers l'installation de récupération du chlorure de vinyle monomère.

- 4. La MTD consiste à extraire de la suspension ou du latex pour obtenir un produit à faible teneur en chlorure de vinyle monomère (voir Section 12.4.4)**

Il est nécessaire de combiner judicieusement la température, la pression et le temps de résidence, et de maximiser le ratio de surface de latex libre par rapport au volume de latex total afin d'augmenter l'efficacité du processus.

- 5. La MTD consiste à produire du PVC par une combinaison des techniques suivantes :**

- stripage
- floculation
- traitement biologique des eaux résiduaires (voir Section 12.1.18).

6. La MTD consiste à réduire les émissions de poussières dues au séchage (voir Section 12.4.5)

En raison de l'écart de taille entre les particules d'E-PVC et de S-PVC, les différentes techniques suivantes sont considérées comme appropriées :

- MTD pour l'utilisation de filtres à manches multiples pour l'E-PVC
- MTD pour l'utilisation de filtres à manches pour la polymérisation en microsuspension
- MTD pour l'utilisation de cyclones pour la polymérisation en suspension.

7. La MTD consiste à traiter les émissions de chlorure de vinyle monomère provenant du système de récupération (voir Section 12.4.6)

La MTD consiste à utiliser une ou plusieurs des techniques suivantes ou de techniques équivalentes :

- absorption
- adsorption
- oxydation catalytique
- incinération.

8. La MTD consiste à réduire et à contrôler les émissions fugitives de chlorure de vinyle monomère issues des raccords et des joints des équipements (voir Section 12.4.7)

Une exploitation adéquate permet de réduire les émissions, par la sélection d'équipements étanches, l'installation de systèmes de contrôle du CVM et la vérification régulière de l'intégrité de tous les joints d'étanchéité. Les systèmes de management de la santé, de la sécurité et de l'environnement des installations comportent des programmes de détection et réparation des fuites. De telles actions sont également nécessaires afin d'obtenir un niveau d'exposition suffisamment bas pour préserver la santé du personnel travaillant sur le site.

9. La MTD consiste à réduire les émissions accidentelles de polychlorure de vinyle monomère issues des réacteurs de polymérisation (voir Section 12.4.8)

La MTD consiste à utiliser une ou plusieurs des techniques suivantes ou de techniques équivalentes :

- dispositifs de contrôle spécifiques pour la charge des réacteurs et les conditions d'exploitation
- systèmes d'inhibiteurs chimiques pour arrêter la réaction
- dispositif de refroidissement d'urgence du réacteur*
- alimentation électrique de secours pour l'agitation
- dispositif de purge contrôlée en cas d'urgence avec récupération des gaz par le système de récupération du chlorure de vinyle monomère.

(*) L'alimentation électrique de secours pour l'agitation n'est pas nécessaire si le catalyseur est uniquement soluble dans l'eau.

10. En tenant compte des MTD énumérées aux Sections 13.1 et 13.4, les niveaux d'émission et de consommation suivants sont associés aux MTD pour la production de PVC :

PVC	Unité par tonne de produit	MTD NEA pour le S-PVC	MTD NEA pour l'E-PVC
Emissions atmosphériques			
CVM total	g	18 - 45	100 - 500
Poussière de PVC	g	10 - 40	50 - 200
Emissions dans l'eau			
Déversement de CVM dans l'eau*	g	0,3 - 1,5	1 - 8
DCO**	g		50 - 480
Matières en suspension***	g		10
Déchets			
Déchets dangereux***	g	10 - 55	25 - 75
* avant traitement des eaux usées ** dans les effluents terminaux *** déchets solides contenant >0,1 % de CVM **** après prétraitement, afin d'obtenir des valeurs AOX comprises entre 1 et 12 g/t PVC/M dans les effluents terminaux pour les sites de production de PVC ou de DCE, de CVM et de PVC combinés			

Tableau 13.9 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD pour la production de polychlorure de vinyle

Divergence de vues

Trois États membres ont souhaité qu'il soit fait état de leur divergence de vues concernant les valeurs figurant dans le Tableau 13.9. Conformément aux informations fournies à la Section 5.3, les valeurs indiquées dans le Tableau 13.10 sont considérées comme MTD :

PVC	Unité par tonne de produit	MTD NEA pour le S-PVC	MTD NEA pour l'E-PVC
Emissions atmosphériques			
CVM total	g	18 - 72	160 - 700

Tableau 13.10 : Divergence de vues - Niveaux d'émission associés aux MTD

La valeur supérieure de la fourchette indiquée correspond aux petits sites de production. L'amplitude de la fourchette des MTD NEA ne s'explique pas par les différences de performance des MTD mais par des différences dans la gamme des produits fabriqués. Toute valeur comprise dans cette fourchette correspond à des installations qui appliquent les MTD d'un bout à l'autre des processus de production.

13.5 MTD pour la production de polyesters insaturés

En plus des MTD génériques (voir Section 13.1), pour la production de polyester insaturé, les MTD suivantes doivent être prises en compte.

1. La MTD consiste à traiter efficacement les rejets gazeux (voir Section 12.5.1)

La MTD consiste à utiliser une ou plusieurs des techniques suivantes ou de techniques équivalentes :

- oxydation thermique
- charbon activé
- laveurs au glycol
- cellules de sublimation.

2. La MTD consiste en un traitement thermique des eaux résiduaires principalement générées par la réaction (voir Section 12.5.2)

L'utilisation d'équipements combinés pour le brûlage des déchets liquides et des gaz résiduaires est à l'heure actuelle la technique la plus répandue.

3. En tenant compte des MTD énumérées aux Sections 13.1 et 13.5, les niveaux d'émission et de consommation suivants sont associés aux MTD pour la production de polyester insaturé :

PI	Unité	Fourchette MTD NEA	
Consommations			
Energie	GJ/t	2	3,5
Eau	m ³ /t	1	5
Emissions atmosphériques			
Emissions de COV	g/t	40	100
Emissions de CO	g/t		50
Emissions de CO ₂	kg/t	50	150
Emissions de NOX	g/t	60	150
Emissions de SO ₂	g/t	~ 0	100
Emissions de particules	g/t	5	30
Déchets			
Déchets dangereux traités en externe	kg/t		7

Tableau 13.11 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD pour la production de PI

13.6 MTD pour la production d'ESBR

En plus des MTD génériques (voir Section 13.1), pour la production d'ESBR, les MTD suivantes doivent être prises en compte.

1. **La MTD consiste à concevoir et à entretenir des réservoirs de stockage de l'usine de manière à éviter les fuites et par conséquent la pollution de l'air, du sol et de l'eau (voir Section 12.6.1)**

La MTD consiste à stocker du butadiène au-dessous de sa pression de vapeur dans des réservoirs sphériques dotés d'un revêtement en matériau réfractaire pour réduire les risques d'incendie provenant de l'extérieur.

La MTD consiste à stocker du styrène dans un environnement refroidi au moyen d'un échangeur thermique externe.

La MTD consiste à utiliser une ou plusieurs des techniques suivantes ou des techniques équivalentes :

- minimisation des variations de niveau (installations intégrées uniquement)
- dispositifs d'équilibrage des gaz (réservoirs situés à proximité uniquement)
- toits flottants (grands réservoirs uniquement)
- condenseurs
- extraction améliorée du styrène
- récupération et traitement des événements (généralement incinération).

2. **La MTD consiste à contrôler et à réduire au minimum des émissions diffuses (fugitives) (voir Section 12.6)**

La MTD applique les techniques suivantes ou des techniques équivalentes :

- surveillance des brides, pompes, joints, etc.
- entretien préventif
- échantillonnage en circuit fermé
- modernisation des installations : doubles garnitures d'étanchéité, vannes antifuite, joints améliorés.

3. **La MTD consiste à collecter les événements provenant des matériaux de fabrication afin de les traiter (généralement incinérés) (voir Section 12.6)**

4. **La MTD consiste à recycler l'eau (voir Section 12.6)**

5. **La MTD consiste à épurer les eaux résiduelles par un traitement biologique ou par des techniques équivalentes (voir Section 12.6)**

6. **La MTD consiste à réduire au minimum les volumes de déchets dangereux grâce à une collecte sélective efficace avant expédition pour traitement externe (voir Section 12.6)**

7. **La MTD consiste à réduire au minimum les volumes de déchets non dangereux grâce à une gestion efficace et à un recyclage en dehors du site (voir Section 12.6)**

8. En tenant compte des MTD énumérées aux Sections 13.1 et 13.6, les niveaux d'émission et de consommation suivants sont associés aux MTD pour la production d'ESBR :

	Unité	MTD NEA
Emissions atmosphériques		
COV total	g/t de produit solide	170 - 370
Emissions dans l'eau		
DCO	g/t	150 - 200

Tableau 13.12 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD pour la production d'ESBR par tonne de produit

13.7 MTD pour les caoutchoucs butadiène polymérisés en solution

En plus des MTD génériques (voir Section 13.1), pour la production de copolymère styrène-butadiène, la MTD suivante doit être prise en compte.

1. La MTD consiste à extraire les solvants du produit par l'une des deux techniques suivantes ou par les deux ou par des techniques équivalentes :

- extrusion avec dégazage
- extraction à la vapeur.

13.8 MTD pour la production de polyamides

En plus des MTD génériques (voir Section 13.1), pour la production de polyamides, la MTD suivante doit être prise en compte.

- 1. La MTD consiste à traiter les gaz de combustion issus des procédés de production des polyamides par dépoussiérage par voie humide**

13.9 MTD pour la production de fibres de polyéthylène-téréphtalate

En plus des MTD génériques (voir Section 13.1), pour la production de fibres de polyéthylène-téréphtalate, les MTD suivantes doivent être prises en compte.

1. La MTD consiste à prétraiter les eaux résiduelles par:

- extraction
- recyclage
- ou équivalent

avant d'envoyer les eaux résiduelles des procédés de production du PET dans une station d'épuration.

2. La MTD consiste à traiter les flux de gaz résiduels émanant des procédés de production du PET par oxydation catalytique ou par des techniques équivalentes.

13.10 MTD pour la production de fibres de viscose

En plus des MTD génériques (voir Section 13.1), pour la production de fibres de viscose, les MTD suivantes doivent être prises en compte.

1. **La MTD consiste à faire fonctionner les métiers à filer à l'intérieur de locaux (voir Section 12.7.1)**
2. **La MTD consiste à condenser l'air rejeté du filage afin de récupérer le CS₂ pour le recycler en le réinjectant dans le processus (voir Section 12.7.2)**
3. **La MTD consiste à récupérer du CS₂ contenu dans l'air rejeté par adsorption sur charbon activé (voir Section 12.7.3)**

En fonction de la teneur en H₂S de l'air rejeté, différentes techniques sont utilisables pour récupérer le CS₂ par adsorption.

4. **La MTD consiste à appliquer des procédés de désulfuration de l'air rejeté basés sur l'oxydation catalytique avec production de H₂SO₄ (voir Section 12.7.4)**

En fonction des débits massiques et des concentrations, divers procédés peuvent être appliqués pour oxyder le soufre contenant de l'air rejeté.

5. **La MTD consiste à récupérer les sulfates contenus dans les bains de filage (voir Section 12.7.5)**

La MTD consiste en la séparation des sulfates présents sous forme de Na₂SO₄ dans les eaux résiduaires. Le sous-produit est économiquement viable et est vendu.

6. **La MTD consiste à réduire les concentrations de Zn dans les eaux résiduaires par précipitation alcaline, suivie d'une précipitation des sulfures (voir Section 12.7.6)**

La MTD doit permettre d'atteindre une teneur en Zn de 1,5 mg/l.

Pour les masses d'eau sensibles, la MTD doit permettre d'atteindre une teneur en Zn de 0,3 mg/l.

7. **La MTD consiste à utiliser des techniques de réduction anaérobie des sulfates pour les masses d'eaux sensibles (voir Section 12.7.7)**

Si une élimination encore plus poussée des sulfates est nécessaire, il convient d'appliquer une technique de réduction anaérobie en H₂S.

8. **La MTD consiste à utiliser des incinérateurs à lit fluidisé pour incinérer les déchets non dangereux (voir Section 12.7.8) et récupérer la chaleur afin de produire de la vapeur ou de l'énergie**

9. En tenant compte des MTD énumérées aux Sections 13.1 et 13.10, les niveaux d'émission et de consommation suivants sont associés aux MTD pour la production de fibres de viscose :

Fibres de viscose	Unité par tonne de produit	Fourchette MTD NEA	
Consommations par tonne de produit			
Energie	GJ	20	30
Eaux de traitement	m³	35	70
Eaux de refroidissement	m³	189	260
Pulpe	t	1,035	1,065
CS₂	kg	80	100
H₂SO₄	t	0,6	1,0
NaOH	t	0,4	0,6
Zn	kg	2	10
Ensimage de filature	kg	3	5
NaOCl	kg	0	50
Emissions par tonne de produit			
S dans l'air	kg	12	20
SO₄²⁻ dans l'eau	kg	200	300
Zn dans l'eau	g	10	50
DCO	g	3000	5000
Déchets			
Déchets dangereux	kg	0,2	2
Emissions sonores			
Emissions sonores dans l'enceinte	dB(A)	55	70

Tableau 13.13 : Niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD pour la production de fibres de viscose

14 TECHNIQUES EMERGENTES

14.1 Procédé de régénération de chaleur catalytique pour la récupération de H_2SO_4 dans la production de fibres de viscose

Description

Dans cette usine industrielle pilote, 100 000 Nm^3/h de gaz d'échappement faiblement chargé (environ $2\text{g}/\text{Nm}^3 \text{CS}_2$) en provenance du filage de fil pour pneus, d'une part, et ceux issus de la phase de post-traitement, d'autre part, sont purgés dans l'usine. Les faibles concentrations en SO_2 empêchent la combustion autothermique, cette usine fonctionne donc suivant le principe de la catalyse de récupération thermique. Ainsi, la chaleur du processus d'absorption est donc utilisée pour le chauffage des rejets gazeux à travers des masses de stockage en céramique dans deux réacteurs utilisés en alternance. Après la phase de chauffage, il se produit une oxydation directe en SO_3 sur un catalyseur à métal précieux à environ 450°C ainsi qu'une condensation sur l'autre réacteur en céramique.

Une vue schématique du procédé est montrée à la Figure 14.1:

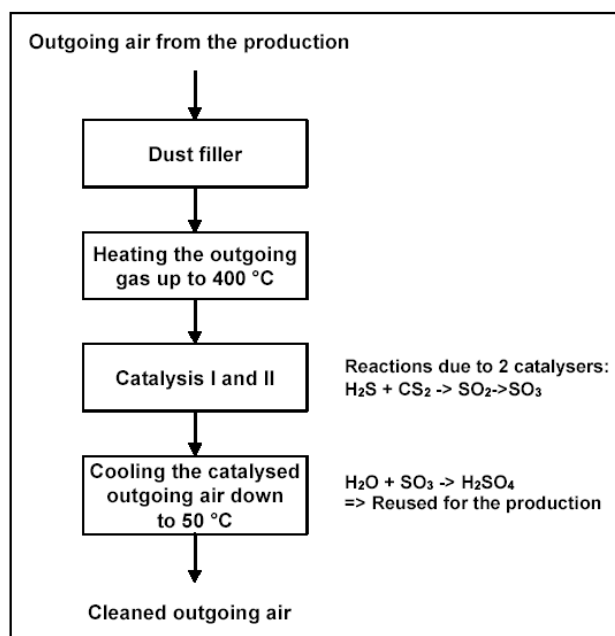


Figure 14.1 : Désulfuration et production de H_2SO_4 par catalyse double
[43, Glanzstoff]

Avantages pour l'environnement

Réduction des émissions de CS_2 et de H_2S

Effets croisés

- augmentation des émissions de SO_2
- l'acide sulfurique est recyclé dans le procédé.

Données d'exploitation

Les émissions résiduelles de SO_x (comme le SO_2) s'élèvent à environ $180\text{ mg}/\text{Nm}^3$. Le CS_2 résiduel est indiqué avec une valeur de $45\text{ mg}/\text{Nm}^3$ et il n'y a aucune trace de H_2S dans les rejets gazeux.

Applicabilité

S'applique particulièrement aux flux d'effluents gazeux de faible concentration.

Aspects économiques

Aucune donnée n'est disponible.

Moteur de la mise en œuvre

Raisons environnementales, d'ordre juridique et économiques.

Installations de référence

Glanzstoff, AT

Littérature de référence

[30, UBA, 2004], [43, Glanzstoff]

15 CONCLUSIONS

Historique des travaux

L'échange d'informations relatif aux Meilleures Techniques Disponibles pour la production de polymère s'est déroulé entre 2003 et 2005. Deux années ont été nécessaires pour regrouper les informations, pour tracer les grandes lignes de ce document et pour l'élaborer à partir des commentaires émis lors de deux consultations et de la réunion finale du Groupe de Travail Technique (TWG). Le Tableau 15.1 énumère les étapes de ce travail.

Réunion de démarrage	3 – 4 décembre 2003
Première ébauche	Septembre 2004
Seconde ébauche	Avril 2005
Réunion finale du TWG	24 – 27 octobre 2005

Figure 15.1 : Historique des travaux pour ce document

Sources d'information et élaboration de ce document

Quelques rapports ont été élaborés en amont de la réunion de démarrage dans le but de fournir des informations ciblées pour l'élaboration de ce document. Les rapports ont été soumis par Plastics Europe, représentant la majorité des producteurs européens de polymère, ainsi que par l'Allemagne, l'Italie et la France. Ces documents peuvent être considérés comme étant les composantes principales de la première ébauche.

Une grande partie des informations a été obtenue en visitant 12 sites de production en Espagne, en Belgique, aux Pays-Bas et en Autriche ; ces visites étaient habituellement organisées et accompagnées par un ou plusieurs membres du TWG. De plus, une vaste gamme d'autres sources a procuré des informations et des exemples en matière des bonnes pratiques. L'origine de ces informations comprend des groupes industriels et des États membres restant dans l'ombre. De plus, Plastics Europe et l'Autriche ont fourni des informations afin de pouvoir intégrer deux chapitres supplémentaires à la seconde ébauche.

De manière générale, l'échange d'informations a été dominé par les contributions d'associations d'industrie.

Ce document a été élaboré en se basant sur environ 600 commentaires concernant la première ébauche et environ 600 commentaires concernant la seconde ébauche. Les principaux sujets de discussion lors de la réunion finale furent la question des niveaux d'émissions associés aux MTD, de la méthodologie d'évaluation de ces mêmes niveaux à partir des données fournies et l'applicabilité de certaines technologies en fin de cycle utilisées pour éliminer les COV des procédés de production.

Informations fournies

Compte tenu de la complexité de ce secteur et de ce qui a été convenu lors de la réunion de démarrage, ce document ne saurait couvrir l'ensemble des procédés de production des polymères. Ce document se concentre sur les produits ou familles de produits les plus importants. Quelques produits importants, tels que le polyoxyméthylène ou le polycarbonate, ne sont pas pris en considération en raison du manque d'informations soumises.

Les vastes gammes d'émission et de consommation dans la production et le traitement du polyamide et du PET dépendent de chaque produit spécifique et celles-ci doivent être évaluées pour une meilleure compréhension afin d'identifier les niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD.

Méthodologie pour la détermination de niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD

Les niveaux d'émission et de consommation actuels fournis par l'APME révèlent une approche statistique, par exemple pour régler le niveau de MTD sur le rendement des 25 ou 50 % des meilleures installations. Lorsqu'il existait une justification technique pour cette approche, cette dernière était acceptée par le TWG.

Aucune justification technique n'a pu être approuvée pour le caoutchouc butadiène polymérisé en solution. Des niveaux d'émission et de consommation associés aux MTD n'ont donc pas pu être identifiés.

Niveau de consensus

Le processus d'échange d'information s'est déroulé avec succès et il a été atteint un haut degré de consensus pendant et après la réunion finale du Groupe de Travail Technique. Un seul point de vue divergent a été enregistré. Il faut cependant constater que les questions de confidentialité, toujours plus nombreuses, ont représenté un obstacle non négligeable durant ce travail.

Recommandations pour un futur travail

Il est conseillé d'élargir la portée de ce document et d'y intégrer un plus grand nombre de produits et de procédés génériques lors d'une révision. À cet effet, la collecte des données et leur mise à jour dans les États membres devraient être réalisées bien avant ce processus de révision.

Les informations concernant les données d'émission des oxydants thermiques devraient comprendre une déclaration expliquant si les émissions générées par le combustible utilisé pour les faire fonctionner sont incluses ou pas. Dans le cas des données fournies par l'APME dans ce document, ces émissions ont été prises en compte.

Sujets proposés pour de futurs travaux de R&D

À travers ses programmes de RDT, la Communauté européenne lance et soutient une série de projets traitant de technologies propres, de traitements émergents de flux de déchets ainsi que de technologies de recyclage et de stratégies de gestion. Ces projets pourraient potentiellement fournir une contribution utile à de futures révisions des BREF. Les lecteurs sont donc invités à informer le BEPRIP de tout résultat de recherche pertinent par rapport à la portée de ce document (voir également la préface de ce document).

GLOSSAIRE

ABS	Copolymère Acrylonitrile Butadiène Styrène
Acide	Donneur de protons. Substance qui émet plus ou moins facilement des ions d'hydrogène dans une solution aqueuse.
Agent de surface	Substance utilisée dans les détergents, les agents mouillants et les agents moussants pour réduire la tension superficielle d'un liquide.
AOX	Composés organohalogénés adsorbables. La concentration totale en milligrammes par litre, exprimée en chlore, de tous les composés halogénés (à l'exception du fluor) présents dans un échantillon d'eau et capables d'être adsorbés sur le charbon activé.
APE	Ethoxylates d'alkylphénol
ASA	Acrylonitrile-styrène acrylique
AV	Acétate de vinyle
Bactéricide	Pesticide utilisé pour contrôler ou détruire les bactéries.
BATAELs	Niveau d'émission associé aux Meilleures Techniques Disponibles
BATAELs	Emissions et consommations réalisables en utilisant les MTD.
BCF	Fil gonflant continu
BEPRIP	Bureau européen pour la prévention et réduction intégrées de la pollution (BEPRIP)
BF	Floculation par lot
BFW	Eau d'alimentation de chaudière pour produire de la vapeur.
Biodégradable	Qui peut être détruit physiquement et / ou chimiquement par des micro-organismes ou par d'autres environnements biologiques. Par exemple, de nombreux produits chimiques, les déchets alimentaires, le coton, la laine et le papier sont biodégradables.
BP	Basse pression
BR	Caoutchouc polybutadiène
BREF	Document de référence des MTD
BTEX	Benzène, toluène, éthylbenzène, xylène
BTX	BTX (benzène-toluène-xylènes)
CA	Cellulose alcali
Capacité assimilable	Possibilité pour une masse d'eau naturelle de recevoir les eaux usées ou les matériaux toxiques sans action négative et sans risque de dégât sur la vie aquatique.
Carbone Conradson	Quantité de résidus de carbone
CAS	Chemical Abstracts Service : base de données de substances chimiques significatives.
CCR	Résidu de carbone Conradson
CHP	Cogénération
COACI	Composés organiques adsorbables de chlore
COGV	Composés organiques fabriqués en grand volume
COT	Carbone organique total : mesure de composés organiques dans les eaux usées. N'inclut pas les autres agents de réduction dans la détermination (à la différence du DCOCr). La méthode standard européenne pour le carbone organique total (COT) est : EN 1484.
COV	L'expression « composé organique volatil », dans ce document, désigne tous les Composés organiques ayant à 293,15 K une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus ou ayant une volatilité correspondante, selon les conditions d'utilisation particulières
CPV	Chlorure de polyvinyle
CR	Chaudière de récupération
CS	Combustible de soute
CSBPE	Caoutchouc styrène-butadiène polymérisé en émulsion
CSEAO	Concentration sans effet adverse observé
CSEO	Concentration sans effet observé.
CSTR	Réacteur continu mélangé
CVM	Chlorure de vinyle monomère
DBO	Demande biologique en oxygène : quantité d'oxygène dissoute nécessaire afin

	que les microorganismes puissent décomposer les matières organiques. L'unité de mesure est le mg O ₂ /l. En Europe, le DBO est normalement mesuré après 3 (BOD ₃), 5 (BOD ₅) ou 7 (BOD ₇) jours.
DCE	Dichloréthane
DCO	Demande chimique en oxygène : quantité de dichromate de potassium, exprimée en oxygène, nécessaire pour oxyder chimiquement à 150 °C des substances présentes dans les eaux usées.
DCPD	Dicyclopentadiène
DMI	Diisocyanate de méthylène diphényle
DMM	Distribution massique molaire
DMT	Diméthyltéréphthalate
EC50	Effet concentration 50. Concentration à laquelle les effets sont observés dans 50 % des cas dans la zone de test et après administration d'une simple dose. Les effets incluent l'immobilisation de la daphnie, l'inhibition de la croissance, la division des cellules, la production de la biomasse ou encore la production de chlorophylle par les algues.
ECVM	Conseil Européen des producteurs de PVC
EF	Electrofiltre
Effets croisés	Calcul des impacts environnementaux des émissions dans l'eau, dans l'air et dans le sol, l'utilisation de l'énergie, la consommation de matières premières, le bruit et l'extraction de l'eau (c'est-à-dire tout ce qui est exigé dans le cadre de la Directive IPPC)
Effets croisés multiples	voir effets croisés
Effluent	Fluide physique (air ou eau avec polluants) générant une émission.
EG	Ethylène-glycol
Emission fugitive	Emission causée par des problèmes d'étanchéité et de fuite des équipements : émission dans l'environnement résultant d'une diminution progressive d'étanchéité de la pièce d'une machine conçue pour contenir un fluide (gazeux ou liquide), généralement causé par une différence de pression et par conséquent une fuite. Exemples d'émissions fugitives : fuite d'une bride, d'une pompe ou d'un équipement à joint ou serré, etc.
Emission spécifique	Emission calculée sur une base de référence, telle que la capacité de production ou la production réelle (par exemple masse par tonne ou par unité produite)
Emissions	Rejet direct ou indirect de substances, vibrations, chaleur ou bruit de sources individuelles ou diffuses dans l'installation dans l'air, l'eau ou le sol.
Emissions diffuses	Emissions issues du contact direct des substances volatiles ou légèrement poussiéreuses avec l'environnement (atmosphère dans des conditions normales de fonctionnement). Ces émissions peuvent résulter de : <ul style="list-style-type: none"> la conception inhérente des équipements (par exemple, les filtres, les sècheurs ...) les conditions de fonctionnement (par exemple au cours du transfert du matériel entre les containers) le type d'opération (par exemple les activités de maintenance) les émissions peuvent aussi résulter d'un rejet progressif vers d'autres moyens (par exemple vers l'eau de refroidissement ou les eaux usées)
Emulsionnant	Substance qui stabilise une émulsion.
EOP	Point de rejet
EPA	Agence américaine de protection de l'environnement
EPDM	Caoutchouc éthylène propylène diène
EPVC	Emulsion PVC
EVA	Copolymère d'éthylène-acétate de vinyle
Exploitant	Toute personne physique ou morale qui exploite ou qui supervise l'installation ou, selon la législation nationale, toute personne à laquelle le pouvoir décisionnel économique concernant le fonctionnement technique de l'installation a été délégué.
FAD	Flottation à l'air dissous
FC	Floculation continue
FEI	Forum d'échange d'informations (groupe informel de consultation au sein de la structure de la Directive IPPC)
fibres PEN	Fibres de polyéthylène naphthalate
FTE	Fil totalement étiré

FTO	Fil totalement orienté
GPPS	Polystyrène de grade général
GRV	Grand récipient pour vrac
GTT	Groupe de travail technique
HFO	Fioul lourd
HIPS	Polystyrène fort impact
HP	Haute pression
HPS	Séparateur haute pression
HTM	Fluide de transfert de chaleur
HVAC	Chauffage, ventilation, climatisation
HVU	Unité sous vide poussé. Unité de production (étape dans la chaîne de production) qui fonctionne sous vide poussé.
IE catalytique	Interestérification catalytique
Immission	Occurrence et niveau de la substance polluante, de l'odeur ou du bruit dans l'environnement.
Installation	Unité technique stationnaire dans laquelle sont réalisées une ou plusieurs activités énumérées à l'annexe I de la Directive IPPC et toutes autres activités directement associées, qui ont un rapport technique avec les activités réalisées sur le site et qui pourraient avoir des effets sur les émissions et sur la pollution.
Installation existante	Installation en activité ou, conforme à la législation en vigueur, existant avant la date d'application de cette Directive ; installation autorisée ou qui peut prétendre obtenir une autorisation des autorités compétentes à condition que cette installation soit opérationnelle au plus tard un an après la date de prise d'effet de la Directive.
IPPC	Prévention et réduction intégrées de la pollution (IPPC)
IPS	Polystyrène choc
LDAR	Programme LDAR (détection et réparation des fuites)
LF	Lit fluidisé
LOEC	Concentration minimale observée . Il s'agit de la concentration minimale constatée pour laquelle des effets indésirables peuvent être observés.
MDPE	Polyéthylène à moyenne densité
Médiane (valeur moyenne observée)	Valeur en dessous de laquelle 50 % des cas se situent
MEG	Monoéthylène-glycol
MES	Matières en suspension (teneur) (dans l'eau) (voir aussi TMES)
MEST	Total des matières en suspension (teneur) (dans l'eau) (voir aussi MES)
Mesure/technique primaire	Technique qui change d'une certaine façon le mode de fonctionnement du procédé principal en réduisant les émissions brutes ou les consommations (voir technique au point de rejet).
Mesure/technique secondaire	Voir technique au point de rejet
MF	Filtration sur membrane
MFI	Indice de fluidité
Micelles	Agrégat de molécules tensioactives dispersées dans une solution colloïdale.
MLSS	Matières solides en suspension dans la liqueur mixte. Il s'agit de la concentration des matières solides en suspension dans les boues activées de liqueur mixte, exprimée en milligrammes par litre. Utilisée généralement pour les unités d'aération de boue activée.
MS	Matière sèche (teneur). Masse de matière qui reste après séchage par la méthode standard de test.
MST	Matières solides totales (teneur). Teneur en matières solides avant séchage de la matière
MTD	Meilleures techniques disponibles
MWD	Distribution du poids moléculaire
n/a	Ne s'applique pas OU non disponible (selon le contexte)
n/d	Aucune donnée
Naphtènes	Hydrocarbures dont la molécule contient un ou plusieurs noyaux de 5 ou 6 atomes de carbone, noyaux auxquels est fixé un arrangement de type paraffinique (adjectif : naphénique)
NBR	Caoutchouc nitrile butadiène

N-Kj	Azote analysé selon la méthode Kjeldahl
NMMO	N-méthyl-morpholine N-oxyde
PA	Polyamide
PBT	Polybutylène téréphthalate
PBu	Polybutadiène
PC	Polycarbonate
PE	Polyéthylène
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEBD	Polyéthylène basse densité
PEBDL	Polyéthylène basse densité linéaire
PEBDL	Polyéthylène basse densité linéaire
PEEK	Polyétheréthercétone
PEHD	Polyéthylène haute densité
PE-HD	Polyéthylène haute densité
PEI	Polyétherimide
PES	Polyéthersulphone
PET	Polyéthylène téréphthalate
PI	Polyimide
PI	Intégré au procédé
PI	Polyester insaturé
PIB	Produit intérieur brut
PLA	Acide polylactique
PME	Petite(s) et Moyenne(s) Entreprise(s)
PMMA	Polymétacrylate de méthyle
Polluant	Substance individuelle ou groupe de substances qui peut nuire à l'environnement
POM	Polyoxyméthylène (polyacétal)
PP	Polypropylène
PPO	Oxyde de polyphénylène
PPS	Sulfure de polyphénylène
Produits biochimiques	Produits chimiques naturels ou identiques aux substances naturelles. Il s'agit par exemple des hormones, des phéromones et des enzymes. Les produits biochimiques agissent comme des pesticides par des actions non toxiques et non létales par exemple en rompant le mécanisme d'accouplement des insectes, en réglant la croissance ou encore en agissant comme un répulsif.
PS	Polystyrène
PSE	Polystyrène expansible
PTA	Acide téréphthalique
PTFE	Polytétrafluoréthylène
PUR	Polyuréthane
PVA	Polyacétate de vinyle
PVDC	Chlorure de polyvinylidène
PVDF	Polyfluorure de vinylidène
REP	Réacteur à écoulement piston
SAN	Copolymère styrène-acrylo-nitrile
SBC	Styrène bloc copolymère
SBP	Séparateur basse pression
SBR	Caoutchouc styrène-butadiène
SBS	Styrène butadiène styrène
SC	Sans chlore
SEBS	Styrène-éthylène-butylène-styrène
Sel synthèse de AH	Sel organique obtenu par la réaction chimique du 1,6-hexaméthylènediamine et de l'acide 1,6-hexane dicarboxylique.
séparateur API	Séparateur huile/eau/boue (conçu par l'Institut Américain du Pétrole)
SEPS	Styrène-éthylène propylène-styrène
SF	Séchage à froid
SIS	Styrène isoprène styrène
SM	Styrène monomère
SMA	Styrène-anhydride maléique

Sources diffuses	Sources d'émissions directes ou diffuses identiques qui sont multiples et distribuées à l'intérieur d'une zone définie.
S-PVC	PVC en solution
SSBR	Caoutchouc butadiène styrène en solution
STEP	Station d'épuration
STR	Réacteur mélangé
Surveillance	Procédé visant à évaluer ou déterminer la valeur réelle et les variations d'une émission ou d'un autre paramètre, basé sur des procédures de surveillance partielle, périodique ou systématique, d'inspection, d'échantillonnage et de mesurage ou sur d'autres méthodes d'évaluation destinées à fournir des informations sur les quantités émises et / ou sur les tendances pour les polluants émis.
SWS	Stripping des eaux acides
TBC	Catéchol (4-t-butyl) ou Tert butyl catéchol
Technique au point de rejet	Technique qui réduit les émissions finales ou les consommations en s'appuyant sur certains procédés supplémentaires mais qui ne modifie pas l'opération fondamentale du processus principal. Synonymes : "technique secondaire", "technique de réduction". Antonymes : "technique de procédé intégré", "technique primaire" (une technique qui d'une certaine façon modifie le mode de fonctionnement du procédé principal en réduisant les émissions brutes ou les consommations)
Techniques émergentes	futures MTD potentielles
THF	Tétrahydrofuranne
TMED	Tétraméthyléthylènediamine
TPA	Acide téréphtalique
UPL	Unité de polymérisation par lot.
UV	Ultraviolet
V.I.	Indice de viscosité
Valeurs limite d'émission (VLE)	Masse qui, exprimée en termes de certains paramètres spécifiques, concentration et / ou niveau d'émission, ne peut pas être dépassée au cours d'une ou plusieurs périodes.
VDI	Association des ingénieurs allemands
VI	Viscosité intrinsèque
VKE	Union allemande des fabricants de plastiques
VS	Viscosité de la solution
Zone aquifère	Couche aquifère composée de rochers (y compris le gravier et le sable) qui fournira de l'eau en quantité exploitable à un réservoir ou à une source.

UNITES COMMUNES, MESURES ET SYMBOLES

TERME	DEFINITION
~	environ, plus ou moins
an	an
atm	atmosphère normale (1 atm = 101 325 N/m ²)
bar	bar (1,013 bar = 1 atm)
°C	degré Celsius
cgs	centimètre gramme par seconde. Un système de mesure qui est maintenant largement remplacé par le SI.
cm	centimètre
cSt	centistoke = 10 ⁻² stoke
j	jour
g	gramme
GJ	gigajoule
Hz	hertz
h	heure
ha	hectare (10 ⁴ m ²)
J	joule
K	Kelvin (0 °C = 273,15 K)
kA	kilo ampère
kcal	kilocalorie (1 kcal = 4,19 kJ)
kg	kilogramme (1 kg = 1000 g)
kJ	kilojoule (1 kJ = 0,24 kcal)
kPa	kilopascal
kt	kilotonne
kWh	kilowattheure (1 kWh = 3600 kJ = 3,6 MJ)
l	litre
m	mètre
m ²	mètre carré
m ³	mètre cube
mg	milligramme (1 mg = 10 ⁻³ gramme)
MJ	mégajoule (1 MJ = 1000 kJ = 10 ⁶ joules)
mm	millimètre (1 mm = 10 ⁻³ m)
m/min	mètres par minute
Mt	mégatonne (1 Mt = 10 ⁶ tonnes)
Mt/a	mégatonnes par an
mV	millivolts
MW _e	mégawatt électrique (énergie)
MW _{ft}	mégawatt thermique (énergie)
ng	nanogramme (1 ng = 10 ⁻⁹ gramme)
Nm ³	mètre cube normal (101,325 kPa, 273 K)
Pa	pascal
ppb	partie par milliard
ppm	partie par million (par poids)
ppmv	partie par million (par volume)
s	seconde
t	tonne métrique (1000 kg ou 10 ⁶ grammes)
t/j	tonnes par jour
t/a	tonne(s) par an
V	volt
vol-%	pourcentage par volume. (aussi % v/v)
W	watt (1 W = 1 J/s)
wt-%	pourcentage par poids. (aussi % w/w)