

DRAGOSLAV M. STOILJKOVIĆ<sup>1</sup>  
SLOBODAN M. JOVANOVIĆ<sup>2</sup>  
JOVICA B. ĐORĐEVIĆ<sup>3</sup>  
BUDIMIR LJ. DAMJANOVIĆ<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Novi Sad

<sup>2</sup>Tehnološko–metalurški fakultet,  
Beograd

<sup>3</sup>HIP–Petrohemija, Pančevo

STRUČNI RAD

678.742+66.095.26:66.022.362

## DEKOMPOZICIJE PRI PROIZVODNJI POLIETILENA NISKE GUSTINE – UZROCI, POSLEDICE I SPREČAVANJE\*

*Pri proizvodnji polietilena niske gustine radikalnom polimerizacijom etilena pri visokom pritisku ponekad dolazi do razgradnje (dekompozicije) etilena i polietilena na ugljenik, vodonik i metan uz izuzetno veliko povećanje pritiska i temperature. Javljaju se burne eksplozije u reaktoru za polimerizaciju i drugim delovima postrojenja. Poznati su mnogi uzroci dekompozicije i razrade ne su mnoge mere za njihovo sprečavanje i ublažavanje.*

*U ovom radu je ukazano na još jedan uzrok, koji do sada nije prepoznat industrijskoj praksi, a to je polimerizacija u uslovima pritiska i temperature pri kojima je entropija etilena jednaka kritičnoj.*

*Posvećeno Branislavu Keniću, prvom rukovodiocu fabrike PENG u HIP–Petrohemija.*

Pri proizvodnji polietilena niske gustine (PELD) molekuli gasovitog etilena se vezuju za radikale nastale raspadom organskih peroksida. Osobnost te reakcije je da je ona moguća samo pri visokom pritisku (nekoliko stotina do nekoliko hiljada bara) i visokoj temperaturi (150–290 °C). Međutim, ako se u nekom delu reaktora, makar i kratkotrajno, ostvari temperatura iznad 300 °C, umesto polimerizacije preovlađuje razlaganje molekula etilena i polietilena na metan, ugljenik i vodonik. Istovremeno dolazi do naglog lokalnog porasta temperature, što se proširuje na ceo reaktor i nastaju snažne dekompozicije, koje u svakom slučaju dovode do finansijskih gubitaka usled zastoja proizvodnje, a mogu izazvati i znatno oštećenje opreme. Dekompozicije se javljaju skoro u svakom pogonu u svetu, čak i po nekoliko puta godišnje. One predstavljaju ključni problem u pogonima za proizvodnju PELD kod nas i u svetu, problem koji se rešava već više od sedamdeset godina i još nije rešen.

Poznati su mnogobrojni uzroci za početno lokalno povećanje temperature. Međutim, naša teorijska istraživanja i industrijska iskustva ukazuju na još jedan uzrok, koji do sada nije prepoznat u stručnoj praksi i rastumačen naučnoj literaturi, a to je da lokalnom povećanju temperature prethodi pad temperature ispod određene vrednosti kada se takođe stiču uslovi za nastanak dekompozicije. U radu su data neka originalna teorijska objašnjenja ove pojave, njene posledice i mogućnosti za njeno sprečavanje.

\*Deo ovog rada je saopšten na 12. Savetovanju "Upravljanje rizicima, preventiva i osiguranje u energetici", Dunav–Preving, Beograd, 11–12. novembar 2004.

Adresa autora: Dragoslav Stoilković, Tehnološki fakultet, 21000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1

E-mail: dragos@uns.ns.ac.yu

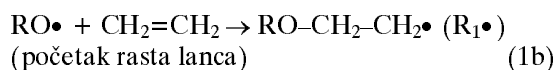
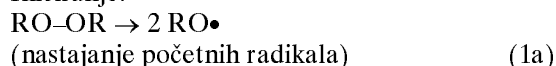
Rad primljen: Septembar 10, 2007.

Rad prihvaćen: Oktobar 20, 2007.

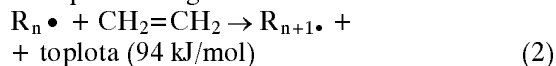
### KLASIČNO TUMAČENJE RADIKALNE POLIMERIZACIJE ETILENA

Uobičajeno je shvatanje da se polimerizacija komprimovanog gasovitog etilena može tumačiti klasičnim slobodno–radikalnim mehanizmom [1]:

Iniciranje:



Rast polimernog lanca:



Završetak rasta:



U jednačinama (2) i (3),  $n$  i  $m$  predstavljaju broj molekula etilena povezanih u polimerni lanac.

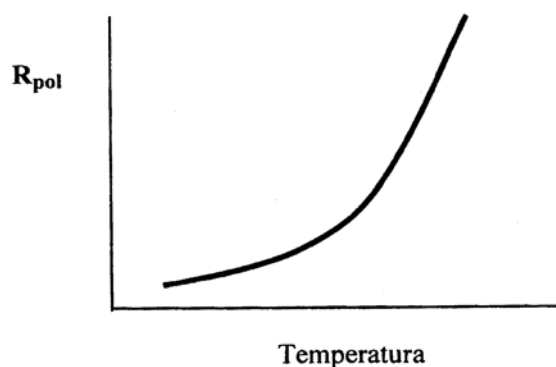
Iniciranje započinje raspadom inicijatora (1a). To su najčešće organski peroksidi (RO–OR) ili kiseonik. Na tako stvorenim početnim radikalima započinje rast polimernog lanca (1b). Dalji rast lanca se ostvaruje vezivanjem jednog po jednog molekula etilena za rastući radikal ( $\text{R}_n\bullet$ ) (2). Završetak rasta (3) nastaje spajanjem ili disproporcijom rastućih radikala pri čemu nastaje jedan ( $\text{P}_{m+n}$ ) ili dva ( $\text{P}_m + \text{P}_n$ ) polimerna lanca. Raspad inicijatora se ostvaruje na povišenoj temperaturi (150–300°C) te je za započinjanje polimerizacije u početku potrebno zagreјati reakcionu smešu. Međutim, pošto se u toku rasta makromolekulskih lanca (2) oslobađa toplota, dalje zagreјvanje reakcione smeše nije potrebno.

Uz predpostavke da svi rastući radikali imaju istu reaktivnost i da postoji kvazi–stacionarna koncentracija radikala, dobija se izraz (4) za brzinu polimerizacije ( $R_{\text{pol}}$ ), koji je opšte poznat u kinetici radikalne polimerizacije.

$$R_{\text{pol}} = k_p (f k_i/k_t)^{1/2} [\text{M}] [\text{I}]^{1/2}$$
 (4)

gde su:  $k_i$ ,  $k_p$  i  $k_t$  – konstante brzine iniciranja, rasta i završetka rasta, redom;  $f$  predstavlja uspešnost iniciranja, tj. udeo radikala  $RO\bullet$  nastalih raspadom inicijatora (1a) koji su uspeli da se povežu sa molekulima etilena (1b);  $[M]$  i  $[I]$  predstavljaju koncentracije monomera (etilena) i inicijatora, redom.

Energija aktivacije je veća za iniciranje nego za reakcije rasta i završetka rasta. Stoga, prema ovom uobičajenom tumačenju, a na osnovu izraza (4), očekuje se da se brzina polimerizacije eksponencijalno povećava sa povećanjem temperature (slika 1).



Slika 1. Očekivani oblik zavisnosti brzine polimerizacije  $R_{pol}$  od temperature prema klasičnoj teoriji polimerizacije etilena (jednačina 4)

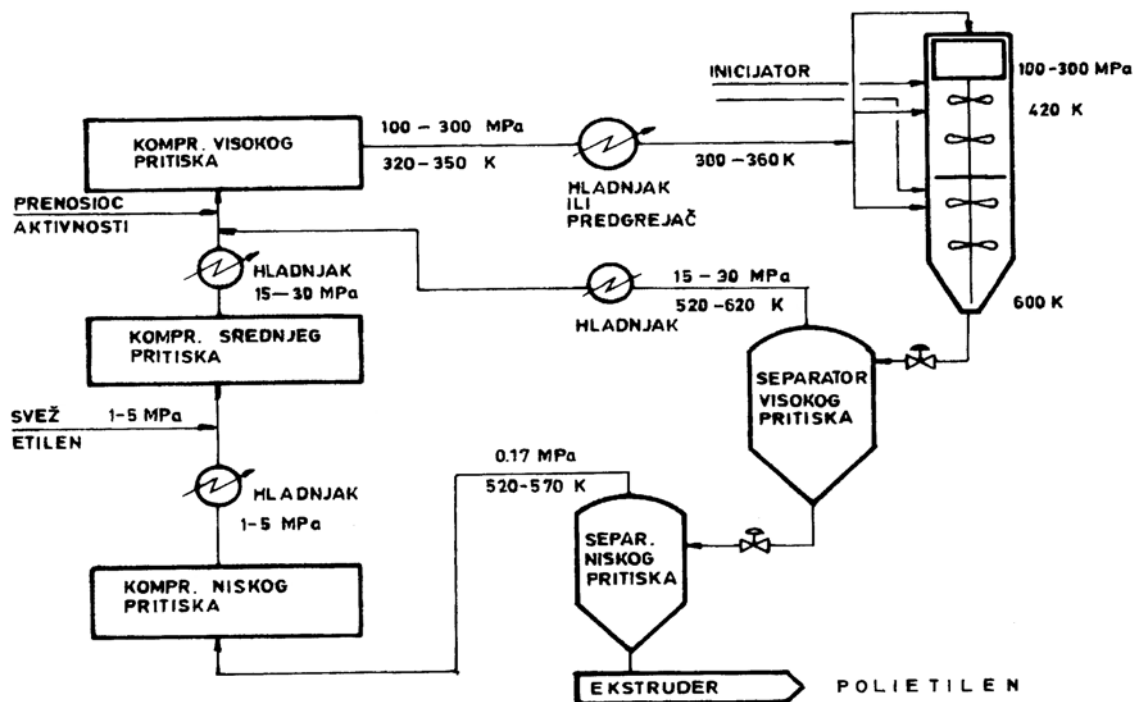
Figure 1. Dependence of polymerization rate  $R_{pol}$  on temperature expected by the classical theory of ethylene polymerization (equation 4)

Mada su opisane reakcije veoma jednostavne, njihova glavna osobenost je to što su one moguće samo kada se gasoviti etilen nalazi pod veoma velikim pritiskom od nekoliko stotina bara, a u industrijskim uslovima u opsegu 1200 do 3000 bar.

### TEHNOLOŠKI POSTUPAK PROIZVODNJE POLIETILENA NISKE GUSTINE (LDPE)

Tehnološki postupak sastoji se od nekoliko osnovnih sekcija koje su detaljnije opisane u radu [2]. Ovde će biti dat samo kratak prikaz osnovnih sekcija (slika 2) i ukratko opisan postupak koji se primenjuje u HIP–Petrohemija (Pančevo).

Gasoviti etilen se sabija klipnim kompresorima od atmosferskog pritiska do 1200–3000 bara. Tako komprimovani etilen se na temperaturi 20–65 °C uvođi u protočni reaktor za polimerizaciju, autoklavnog ili cevnog tipa. (U HIP–Petrohemija je autoklavni reaktor.) Hladna napojna struja etilena koja dolazi iz sekcije kompresije se mešalicom u reaktoru meša sa toplom reakcionom smešom čija je temperatura na ulazu u reaktor 150 °C, a na izlazu do 290 °C. Posebnim vodovima se u reaktor uvode inicijatori koji se raspadaju na radikale i izazivaju polimerizaciju etilena. Toplota oslobođena polimerizacijom služi za zagrevanje hladne napojne struje etilena. Temperatura u reaktoru se automatski reguliše količinom inicijatora koji se uvode u reaktor. Stepem reagovanja etilena je 12–20%, tako da se reakciona smeša na izlasku iz reaktora sastoji od polietilena i nreproreagovalog etilena. Na izlasku iz reaktora snižava se pritisak i sa-



Slika 2. Šema proizvodnje polietilena niske gustine

Figure 2. Scheme of low density polyethylene production process

držaj upućuje u separatore za razdvajanje polietilena od neproreagovalog etilena. Polietilen se hladi, granulise i skladišti u silosima, a neproreagovali etilen se nakon prečišćavanja upućuje na ponovno komprimovanje.

### DEKOMPOZICIJE ETILENA I POLIETILENA

Već sam rad na tako visokim pritiscima stvara mašinske i tehnološke poteškoće i predstavlja izvor opasnosti, pogotovo kad se uzme u obzir da je gasoviti etilen zapaljiv u vazduhu. (Opseg zapaljivosti je 2.8–29 vol. % etilena).

Međutim, dodatnu opasnost predstavlja sklonost etilena i polietilena ka eksplozivnom razlaganju. Naime, pored sklonosti ka polimerizaciji, etilen ima još veću termodinamičku sklonost (zbog većeg smanjenja slobodne energije) ka razgradnji na metan, ugljenik (čad) i vodonik. (Videti reakcije u tabeli 1). Tu termodinamičku sklonost ka razgradnji ima i polietilen. Usled stvaranja gasovitih proizvoda (metan i vodonik) pritisak bi mogao da naraste od 2000 do 4690 bara, a temperatura od 227 do 1593 °C [4]. Povoljna okolnost je to što je pri temperaturama ispod 300 °C razgradnja etilena i polietilena veoma spora, a polimerizacija etilena brza reakcija. Zbog toga se u industrijskim postrojenjima vodi računa da temperatura nikad ni u jednom delu postrojenja ne pređe 300 °C. No, to se ipak ponekad dešava zbog uzroka koji će kasnije biti navedeni. Da bi se sprečio razvoj veoma visokog pritiska i visoke temperature, industrijska postrojenja su snabdevena sigurnosnim membranama koje pucaju pri nekom kritičnom pritisku i pri tome, proizvodi započete dekompozicije bivaju izbačeni iz reaktora u atmosferu pre nego što se ostvari potpuna razgradnja etilena i polietilena na gasovite proizvode i pre nego što se ostvari izuzetno visok pritisak i visoka temperatura u samom reaktoru.

### VRSTE I POSLEDICE DEKOMPOZICIJA

Poznate su mnoge vrste dekompozicija, koje su ovde samo ukratko prikazane, a detaljno su opisane u radu [4]. Postoji nekoliko načina njihovog razvrstava-

Tabela 1. Toplota reakcije i promena slobodne energije pri polimerizaciji i razgradnji etilena i polietilena na 227 °C [3]  
Table 1. Heats of reaction and free energy changes of polymerization and degradation of ethylene at 227 °C [3]

Reakcija	Toplota reakcije (kJ/mol etilena)	Promena slobodne energije (kJ/mol etilena)
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{polietilen}$	94	-23
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$	47	-80
$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{C} + \text{CH}_4$	127	-113
$\text{polietilen} \rightarrow 2\text{C} + 2\text{H}_2$	-46	-58
$\text{polietilen} \rightarrow \text{C} + \text{CH}_4$	35	-90

nja prema: a) mestu odigravanja, b) pritisku započinjanja, c) vremenu odigravanja i d) načinu ispoljavanja.

a) Po mestu započinjanja dekompozicije mogu biti u: sekciji kompresije, reaktoru, separatorima, sistemu za povrat neproreagovog etilena, cevovodima i drugim delovima postrojenja.

b) Po pritisku započinjanja dekompozicije mogu biti: pri niskom (ispod 1000 bara) i visokom pritisku (iznad 1000 bara).

c) Po vremenu odigravanja dekompozicije mogu biti: u toku dodavanja inicijatora radi započinjanja reakcije pri startu proizvodnje, u prvom času nakon započinjanja, u toku ravnomernog rada, pri promeni uslova proizvodnje, u toku zaustavljanja proizvodnje i u prvom času nakon zaustavljanja proizvodnje.

d) Po ispoljavanju razlikuju se dekompozicije: normalne (veoma bučne uz veliku količinu dima, a moguć je i plamen iz izduvne cevi nakon pucanja sigurnosne membrane reaktora); plamene (ista kao normalna, izuzev što se stvara veliki plamen); vazдушna (nakon pucanja sigurnosne membrane sadržaj reaktora se pali u vazduhu, što izaziva veliku buku i detonaciju) i otpuštanje pritiska (prouzrokovano pucajem sigurnosne membrane, buka je znatno manja, a temperatura u reaktoru je niža nego kod normalne dekompozicije).

Posledice dekompozicije zavise pre svega od mesta odigravanja. Ukoliko je to normalna dekompozicija u reaktoru, posledice su minimalne, budući da je oprema projektovana da izdrži detonaciju i povećanje temperature. Tada su najčešće posledice oštećenje unutrašnje opreme u reaktoru (mešalica, njene lopatice, ležaji i motor), ali je oštećenje ostale okolne opreme postrojenja svedeno na najmanju meru, jer je reaktor ograđen betonskim zidom koji sprečava širenje detonacije. Međutim, u slučaju vazdušne dekompozicije moguće su znatno teže posledice po okolnu opremu. U svim slučajevima, zbog prestanka proizvodnje usled višerasovnog, a ponekad i višednevnog zastoja učinjena je znatna šteta.

### POZNATI UZROCI DEKOMPOZICIJA I NAČINI NJIHOVOG SPREČAVANJA

Smatra se da dekompoziciji prethodi lokalno povećanje temperature iznad 300 °C, usled čega dolazi do samoubrzanja polimerizacije kao rezultat naglog stvaranja velike količine slobodnih radikala raspadom peroksida i termičkim razlaganjem etilena i polietilena. Samoubrzanje polimerizacije dovodi do oslobađanja velike količine toplote, a ova pak izaziva još veće stvaranje radikala, bržu polimerizaciju, dalji porast temperature itd. Ovakav razvoj dekompozicije je veoma brz – sve se odigrava u deliću sekunde – tako da instrumenti i kontrolni uređaji, a i rukovaoci postrojenja, imaju veoma malo vremena (a nekad ni malo) da reaguju i spreče dekompoziciju. Stoga rukovaoci postrojenja imaju puno ovlašćenje da samostal-

no odluče o trenutnom zaustavljanju postrojenja ukoliko uoče neku nepravilnost u njegovom radu.

Poznati su mnogobrojni uzroci lokalnog povećanja temperature koji prethode dekompoziciji [4]: prekomerno ubrizgavanje inicijatora, slučajno prisustvo kiseonika, iznenadno smanjenje protoka napojnog hladnog etilena, pojava "mrtvih" zona u kojima nema dobrog mešanja hladne napojne struje etilena sa toplim sadržajem reaktora, zaostala čađa iz prethodne dekompozicije, lepljenje polietilena na zid reaktora i na mešalicu, poremećaj u snabdevanju električnom energijom, mehanička oštećenja opreme (ventila, mešalice, sistema za merenje i regulaciju pritiska i temperature, motora mešalice, pumpi za doziranje inicijatora i dr.), pulzacije etilena na potisu kompresora i mnogi drugi.

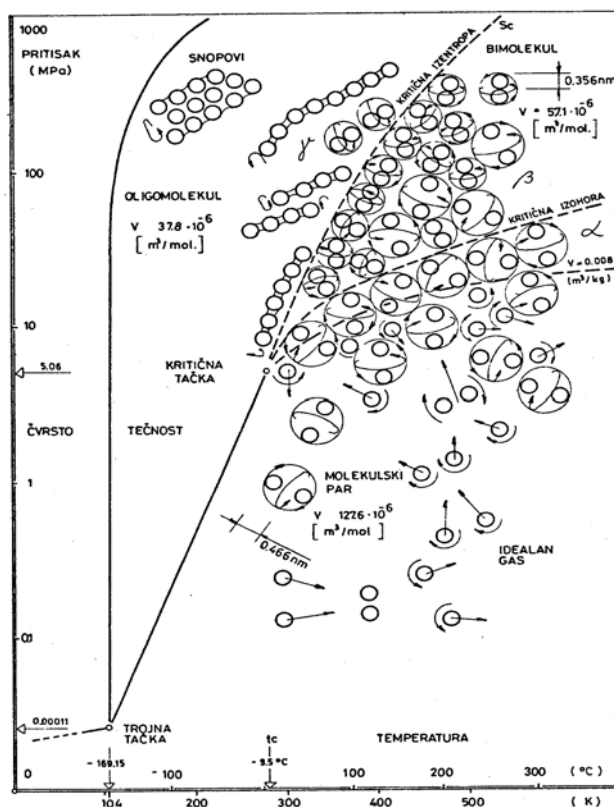
U skladu sa ovim poznatim uzrocima, prilikom projektovanja postrojenja i tehnološkog procesa, kao i tokom vođenja procesa preduzimaju se mere za njihovo sprečavanje. To su pre svega dobra regulacija temperature i pritiska, uklanjanje kiseonika produvanjem postrojenja etilenom pre započinjanja reakcije, sprečavanje stvaranja mrtvih zona pravilno konstruisanom mešalicom, brižljivo čišćenje opreme i druge. No, bez obzira na sve predostrožnosti, prosečna učestalost dekompozicija u svakom pogonu u svetu je 2-3 godišnje, ponekad i veća.

#### UTICAJ FAZNOG STANJA KOMPRIMOVANOG ETILENA NA BRZINU POLIMERIZACIJE I TERMIČKU STABILNOST PROCESA

U našim teorijskim radovima [5-7] pokazali smo da prilikom komprimovanja etilena nastaju različite nadmolekulske čestice etilena i da dolazi do faznih promena drugog i trećeg reda (slika 3) što presudno utiče na mehanizam i kinetiku polimerizacije. Usled toga, klasična teorija radikalne polimerizacije nije primenljiva u ovom slučaju.

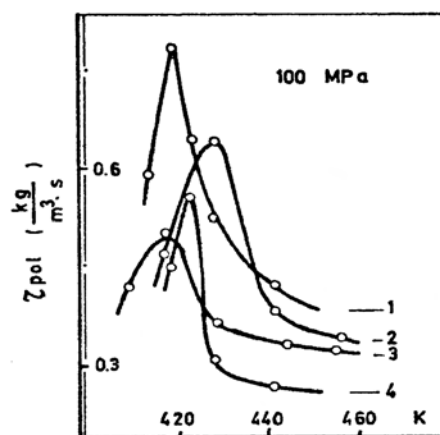
Eksperimentalna je činjenica da uticaj temperature na brzinu polimerizacije nije kakav se očekuje po klasičnoj teoriji (slika 1) već da ima jasno izražen oštar maksimum pri određenoj temperaturi koja zavisi od pritiska pri kom se izvodi polimerizacija. Četiri primera su data na slici 4, a drugi primeri su navedeni u radovima [5-7]. Bez obzira na razlike u pogledu pritiska, tipa reaktora i tipa inicijatora, uočeno je da se oštar maksimum brzine polimerizacije uvek javlja kad je entropija,  $S$  komprimovanog etilena jednaka entropiji na kritičnoj tački,  $S_c$ , tj.  $S/S_c = 1$ . Entropija etilena je jednaka kritičnoj pri različitim uslovima pritiska i temperature [9], koji odgovaraju krivoj  $S_c$  na slici 3. Saglasno ovim eksperimentalnim činjenicama i teorijskom tumačenju, uopštena kriva "brzina polimerizacije ( $R_{pol}$ ) – entropija etilena" izgleda kao na slici 5.

Imajući u vidu empirijsku činjenicu da brzina polimerizacije ima oštar maksimum pri takvim uslovi-



Slika 3. Nadmolekulske čestice i fazno stanje komprimovanog etilena [5-7]

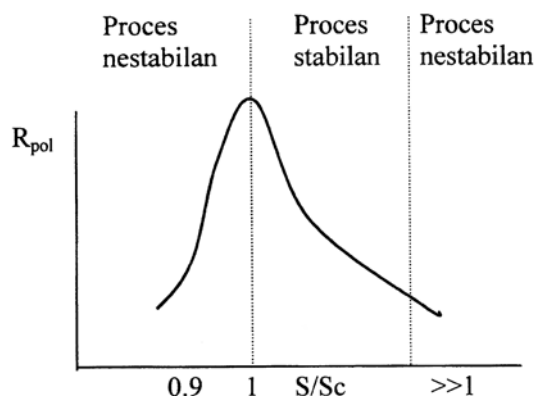
Figure 3. Supramolecular particles and phase state of compressed ethylene [5-7]



Slika 4. Uticaj temperature na brzinu polimerizacije inicirane sa četiri različita peroksida [8]. (Na pritisku 1000 bara kritična entropija etilena je na 410 K)

Figure 4. Effect of temperature on the polymerization rate initiated by four different peroxides [8]. (Critical entropy of ethylene is at 410 K at 100 MPa.)

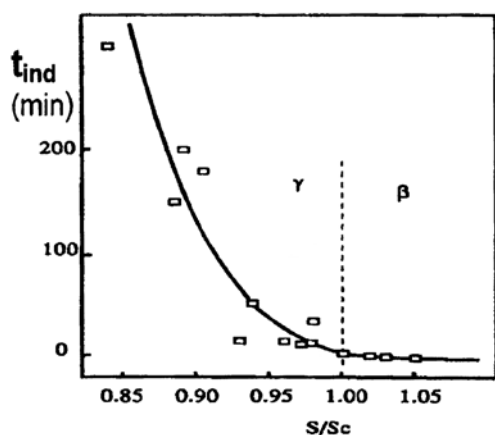
ma pritiska i temperature na kojima je entropija jednaka kritičnoj (kriva kritične izentrope  $S_c$  na slici 3), mogu se razlikovati tri oblasti u pogledu termičke stabilnosti procesa (u odsustvu automatske regulacije temperature) (slika 5).



Slika 5. Uticaj entropije etilena ( $S/S_c$ ) na brzinu polimerizacije ( $R_{pol}$ ) i stabilnost procesa  
 Figure 5. Effect of ethylene entropy ( $S/S_c$ ) on polymerization rate ( $R_{pol}$ ) and process stability

**Oblast male entropije,  $S/S_c < 1$ ,** se odlikuje malom brzinom započinjanja reakcije i smanjenom brzinom završetka rasta lanca. U tim uslovima postoji indukcionni period, tj. polimerizacija ne započinje odmah pri dodavanju inicijatora već nakon određenog vremena koje može biti od nekoliko minuta do nekoliko časova (slika 6). **Proces je nestabilan**, tj. slučajno smanjenje temperature iz bilo kog razloga (npr. previše hladan napojni etilen, smanjeno dodavanje inicijatora i dr.) može dovesti do gašenja reakcije. Spontano povećanje temperature će dovesti do naglog porasta  $R_{pol}$  do veoma velike vrednosti i moguće dekompozicije etilena.

**Oblast umerene entropije,  $S/S_c > 1$ ,** se odlikuje normalnim brzinama započinjanja reakcije rasta i završetka rasta. Ne javlja se indukcionni period. **Proces je stabilan**. Spontano povećanje temperature će dovesti do smanjenja  $R_{pol}$ , manje toplote će se osloboditi i temperatura će se smanjiti. Suprotno, spontano



Slika 6. Uticaj entropije etilena ( $S/S_c$ ) na trajanje indukcionog perioda  $t_{ind}$  [6]  
 Figure 6. Effect of ethylene entropy ( $S/S_c$ ) on induction period  $t_{ind}$  [6]

smanjenje temperature će povećati  $R_{pol}$ , više toplote će se osloboditi i temperatura će se povećati.

**Oblast velike entropije,  $S/S_c \gg 1$ ,** se odlikuje brzim raspadom inicijatora, ali malom brzinom  $R_{pol}$ , jer je etilen manje sposoban da se polimerizuje. Veća je sklonost etilena ka razgradnji na metan, ugljenik i vodonik. **Proces je nestabilan** i sklon ka dekompoziciji.

#### LOKALNO PREGREVANJE REAKTORA PRI NISKIM TEMPERATURAMA KAO MOGUĆI UZROK DEKOMPOZICIJE – ISKUSTVA I PREPORUKE

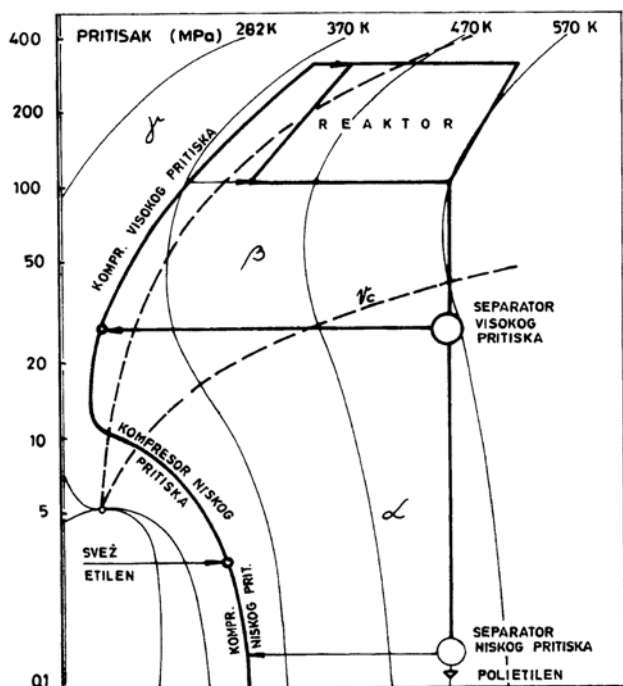
Radi sprečavanja dekompozicije treba izbegavati rad u oblasti velike entropije, tj. iznad  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , što je opšte poznato. Stoga uobičajeni uslovi u reaktoru odgovaraju oblasti umerene entropije,  $S/S_c > 1$ , kada je stabilan rad reaktora.

Međutim, naša teorijska razmatranja i praktična iskustva pokazuju da do lokalnog povećanja temperature može doći i u oblasti male entropije, a pogotovo pri  $S/S_c = 1$ , što odgovara relativno niskim temperaturama, približno  $150\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$  pri pritiscima od  $1000\text{--}3000$  bara (slika 3). Tada je brzina polimerizacije najveća, što može makar u malom prostoru reaktora izazvati veliki porast temperature – a tada postoji verovatnoća nastanka lokalne dekompozicije koja se potom može proširiti na ceo reaktor.

Na primer, veliki broj dekompozicija u nekim pogonima u svetu se javljao pri proizvodnji jedne vrste polietilena pri sledećim uslovima u autoklavnom reaktoru: pritisak  $2000$  bara, temperatura  $150\text{ }^\circ\text{C}$  na početku i  $290\text{ }^\circ\text{C}$  na kraju reaktora. Saglasno našem tumačenju, uzrok ovih dekompozicija je bio taj što je u gornjem delu reaktora (gde je temperatura  $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) entropija etilena bila bliska kritičnoj entropiji (slika 7). Zbog toga se tu javlja oštar maksimum brzine polimerizacije kao i lokalno pregrevanje u tom delu reaktora, što se potom prenosi na ceo reaktor i izaziva dekompoziciju. Navedena iskustva i teorijsko tumačenje ukazuje da treba izbegavati uslove u reaktoru pri kojima je entropija etilena jednaka kritičnoj.

Međutim, to nije moguće uvek i u potpunosti izbeći. Naime, temperatura etilena kojim se napaja reaktor je  $20\text{--}65\text{ }^\circ\text{C}$ , a pritisak  $1200\text{--}3000$  bara. Tada je entropija etilena veoma mala, tj.  $S/S_c \ll 1$  [9]. Ulazeći u reaktor, hladni etilen se meša sa toplim sadržajem reaktora ( $170\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ ). Svaki delić struje napojnog hladnog etilena se zagreva i prolazi kroz oblast kritične entropije ( $S/S_c = 1$ ) (slika 7) i istovremeno meša sa inicijatorom. Time su, makar kratkotrajno i lokalno, stvoreni uslovi za izuzetnu brzu polimerizaciju i lokalno pregrevanje reakcione smeše – što je preduslov za dekompoziciju.

Do lokalnog pregrevanja i dekompozicije može doći i u toku starta proizvodnje. Naime, pre starta se kroz reaktor prvo uspostavi protok etilena na određenom pritisku. Etilen se postepeno zagreva i kada se



Slika 7. Fazno stanje etilena u različitim stupnjevima procesa proizvodnje PELD

Figure 7. Ethylene phase state in different steps of PELD production process

postigne određena temperatura na kojoj je razgradnja peroksida (reakcija 1a) dovoljno brza za stvaranje početnih radikala  $RO\bullet$ , započinje sa postepenim dodavanjem male količine inicijatora. Međutim, da bi ovi početni radikali uspešno vezali molekule etilena i započeli rast polimernog lanca (reakcija 1b), kao i da bi se nastavila dalja polimerizacija etilena (reakcija 2) od presudne je važnosti i reaktivnost etilena, a ona zavisi od entropije etilena. Etilen je veoma reaktivan ako je entropija etilena neznatno veća od kritične ( $S/S_c > 1$ ). Ako je temperatura u trenutku dodavanja inicijatora pri startu proizvodnje dovoljno visoka da je entropija etilena neznatno veća od kritične, biće velika uspešnost iniciranja  $f$  (jednačina 4). U tim uslovima će polimerizacija biti brza i bez indukcionog perioda. Na taj način se postiže uspešan starta procesa.

Međutim, ukoliko je temperatura u trenutku dodavanja inicijatora pri startu procesa samo nekoliko stepeni niža od propisane radnim uputstvima fabrika, tad je entropija etilena biti manja od kritične. Etilen je manje reaktivan, a polimerizacija neće započeti odmah po dodatku inicijatora, već nakon određenog indukcionog vremena (slika 6). Potom temperatura etilena počinje postepeno da raste usled započinjanja polimerizacije i toplote koja se pri tom oslobađa. Pri tom zagrevanju entropija etilena dostiže kritičnu vrednost i etilen postaje veoma reaktivan. Ako je do tog trenutka tokom starta procesa nagomi-

lana prekomerna količina inicijatora, nagradiće se i prekomerna količina početnih radikala, tako da su stvoreni uslovi da dođe do burne polimerizacije koja se može pretvoriti u dekompoziciju. To je jedan od mogućih uzroka dekompozicije u toku starta procesa.

Na sličan način se mogu objasniti i dekompozicije pri gašenju reakcije. Naime, pre gašenja reakcije temperatura je u reaktoru dovoljno visoka da je entropija etilena veća od kritične, a proces je u termički stabilnom stanju. Pri gašenju reakcije, bilo namernom ili spontanom, prekida se sa dodavanjem inicijatora usled čega opada temperatura etilena u reaktoru i dostiže onu vrednost koja odgovara kritičnoj entropiji etilena. Ukoliko je u reaktoru prisutna dovoljna količina zaostalog inicijatora, stvoreni su uslovi za veoma brzu polimerizaciju i pojavu dekompozicije. Neka naša iskustva, kao i iskustva nekih pogona u svetu, potvrđuju ovakav razvoj događaja.

Takođe, treba zapaziti da su u nekim delovima postrojenja u sistemu za povrat etilena i njegovu ponovnu kompresiju vrednosti pritiska i temperature etilena takvi da je entropija etilena jednaka kritičnoj (slika 7). Ukoliko se u povratnom etilenu nalazi dovoljna količina inicijatora ili kiseonika, tu su stvoreni uslovi za brzu polimerizaciju, koja može dovesti do dekompozicije ili do stvaranja polimera tamo gde je to nepoželjno. Nije moguće potpuno izbeći uslove kritične entropije u ovim delovima postrojenja, ali da bi se tu izbegle ove nepoželjne pojave, potrebno je da vreme zadržavanja etilena bude veoma kratko u onom delu postrojenja u kom je entropija etilena jednaka kritičnoj.

## ZAKLJUČAK

Lokalno povećanje temperature je jedan od osnovnih preduslova za pojavu dekompozicija etilena i polietilena. Pored mnogobrojnih opšte poznatih uzroka lokalnog povećanja temperature, u radu je ukazano na još jedan uzrok koji je posledica nastajanja nadmolekulskih čestica etilena i promene faznog stanja pri komprimovanju etilena. Ovo saznanje je svakako jedan od doprinosa čonjenici da je učestalost dekompozicija u fabrici PENG u HIP-Petrohemija (Pančevo) manja od nego u drugim pogonima u svetu [4].

## LITERATURA

- [1] J. Đorđević, V. Unković, Primena novih inicijatora u procesu proizvodnje PENG-a, Svet polimera **3** (2000) 51-56.
- [2] Đ. Nadeždić, Kratak opis tehnološkog postupka za dobijanje polietilena niske gustine po tehnologiji "NDCC", Svet polimera **3** (2000) 1-3.
- [3] A. Renfrew, P. Morgan, Polythene, Illife and Sons, London, 1957.
- [4] D. Špehar, Đ. Nadeždić, Istorijat dekompozicija u procesu proizvodnje polietilena u fabrici "PENG", Svet polimera **3** (2000) 57-62.

- [5] D. Stoilković, S. Jovanović, Supramolecular organization and polymerization of compressed ethylene, *Acta Polymerica* **39** (1988) 670–676.
- [6] D. Stoilković, S. Jovanović, Einfluss der Aenderung des Ordnungsgrades des Ethylens mit der Druckerhöhung auf den Verlauf der radikalischen Polymerisation, *Angew. Makromol. Chem.* **106** (1982) 195–205.
- [7] D. Stoilković, *Mehanizam i kinetika polimerizacije etilena pri visokom pritisku*, doktorska disertacija, Tehnološko–metalurški fakultet, Beograd, 1981.
- [8] A.P. Golosov, R.A. Terteryan, V.N. Monastirskii: Primenenie initsiatorov pri nizektemperaturnoi polimerizatsii etilena, *Nefteper. i neftekhim.*, No. 7 (1973) 23
- [9] H. Benzler, A.V. Koch., Ein Zustandsdiagramm fuer Aethylen bis zu 10 000 ata Druck, *Chemie–Ing.–Techn.* **27** (1955) 71–75.

## SUMMARY

### DECOMPOSITIONS IN THE PRODUCTION OF LOW DENSITY POLYETHYLENE – REASONS, CONSEQUENCES AND PREVENTION

(Professional paper)

Dragoslav M. Stoilković<sup>1</sup>, Slobodan M. Jovanović<sup>2</sup>, Jovica B. Djordjević<sup>3</sup>,  
Budimir Lj. Damjanović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, Novi Sad,

<sup>2</sup>Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade,

<sup>3</sup>HIP–Petrohemija, Pančevo

In the production of low density polyethylene by free radical polymerization of ethylene at high pressure, ethylene and polyethylene occasionally decompose to carbon, hydrogen and methane resulting in an enormous increase of pressure and temperature. Huge explosions occur in a polymerization reactor and in other parts of the installation. In addition to the well known reasons of decompositions, in this work it is pointed out that the polymerization under critical entropy conditions is an additional cause of explosions, which has not been recognized and elaborated in scientific literature and industrial practice.

Key words: Low density polyethylene • Polymerization stability • Decompositions •

Ključne reči: Polietilen niske gustine • Stabilnost polimerizacije • Dekompozicije •