

UDK: 678.742.2:339.1

Ključne reči:

kopolimeri etilena  
linearni polietilen niske gustine  
poboljšanje profitabilnosti rada  
polietilen niske gustine  
povećanje kapaciteta  
tržište polietilena

Key Words:

copolymers of ethylene  
improvements of profitability  
increase of capacity  
linear low density polyethylene  
low density polyethylene  
polyethylene market

Adresa/Address:

Dr Vojislav Bogdanović, dipl. ing.  
BEOGRADSKA POLITEHNIKA  
SRB-11000 Beograd  
Brankova 17  
E-mail:  
vbogdanovic@politehnika.edu.rs

Rad primljen: 19.07.2011.

# NEKI ASPEKTI PROIZVODNJE PE-LD-a S GLEDIŠTA POVEĆANJA KAPACITETA I POBOLJŠANJA PROFITABILNOSTI RADA

Vojislav Bogdanović, BEOGRADSKA POLITEHNIKA,  
Beograd

U radu je razmatrana aktuelna svetska situacija u pogledu PE-LD-a. Posebno je razmatrano evropsko tržište PE-LD-a i njegovih kopolimera sa osvrtom na stanje u svetu i na Srednjem Istoku. Uporedo su prikazani odnosi između PE-LD-a i PE-LLD-a što se tiče njihovih kapaciteta i predviđenog ukupnog rasta u Zapadnoj Evropi do 2015. Za najvažnije kopolimere EVA i EBA dati su ukupni kapaciteti u 2010. s prognozom daljeg rasta. Što se tiče mogućih načina za povećanje profitabilnosti rada industrijskih postrojenja za dobijanje PE-LD-a razmatrana su dva osnovna načina za njegovo postizanje koja se svode na povećanje kapaciteta i proizvodnju specijalnih tipova s većom prodajnom cenom. Prikazane su moguće konstruktivne izmene na opremi, delimične promene procesnih parametara i korišćenje dodatnog reaktora za polimerizaciju. Najzad, razmatrane su i mogućnosti proizvodnje najvažnijih kopolimera kao i dobijanje specijalnih tipova za prevlačenje, veoma niske gustine i olakšane preradljivosti. Zaključeno je da se mogu očekivati dalja poboljšanja u pojedinim svojstvima PE-LD-a i da će on ostati nezamenljiv materijal i u narednom periodu.

## SOME ASPECTS OF LDPE PRODUCTION FROM THE POINT OF VIEW INCREASE OF CAPACITY AND IMPROVEMENTS OF OPERATIONAL PROFITABILITY

Vojislav Bogdanovic, BELGRADE POLYTECHNIC, Belgrade

The current world situation about LDPE has been discussed in this work. European market for LDPE and its copolymers has been considered with review on world and Near East situation. At the same time the mutual relation between LDPE and LLDPE has been shown regarding their capacities and predicted growth in Western Europe up to 2015. For most important copolymers, EVA and EBA, the total capacities in 2010 have been given with prediction of further growth. Concerning the possible ways for increase of profitability for LDPE industrial manufacture two basic manners have been considered which are based on capacity increase and production of special grades with higher sale price. The possible constructional changes in equipment, partial change of process parameters and use of additional reactor for polymerization have been also discussed. Finally, the production of most important copolymers and modified types for coating, with very low density and with improved processability have been considered as well. It has been concluded that further improvements in properties could be expected so LDPE will remain irreplaceable material also in the next period.

## UVOD

Poznato je da je klasični PE-LD najstariji od svih poznatih polietilena, ali da je uprkos mnogim predviđanjima (nekim starim i 20-30 godina) opstao i danas kao neophodan materijal u praktičnoj primeni. Sve ostale vrste polietilena, kao na primer PE-HD, PE-LLD, PE-VLD, m-PE (metalocenski polietilen), bPE (bimodalni polietilen), zapravo su posebne vrste ovog polimera, a ne prava konkurencija PE-LD-u. Za pravog konkurenta smatrao se krajem sedamdesetih godina XX veka PE-LLD, ali se kasnije pokazalo da je to ipak samo delimično tačno. Svaka pojava nove vrste polietilena (posle PE-LD-a) zapravo je značila novu verziju u širokoj paleti polietilena koja ne ugrožava već postojeće vrste. Da stvar bude još čudnija, cena

PE-LD-a je danas najviša u odnosu na sve druge standardne vrste polietilena. U trenutku pisanja ovog rada (1) prosečna cena PE-LD-a iznosila je 1.420 EUR/t, PE-HD-a 1.305 EUR/t, a PE-LLD-a 1.310 EUR/t (podaci se odnose na filmske tipove).

Uprkos svim napred pomenutim činjenicama proizvođači PE-LD-a u današnje vreme suočavaju se s mnogobrojnim teškoćama u radu, od kojih su najvažnije sledeće:

- proizvodnja standardnih tipova (uglavnom za filmske namene) sve manje je ekonomična
- cena osnovne sirovine (etilena) često puta je veoma visoka, posebno ako se ona dobija pirolizom benzina, a ne iz etana
- postoje ograničenja u kapacitetu (ako se radi o autoklavnim reaktorima), što ima za posledicu

pogoršanje ekonomije procesa i nedovoljnu marginu između cena monomera i polimera.

Da bi se premostili navedeni problemi pokušano je sledeće:

- povećanje jediničnog kapaciteta na razne načine (posebno za tipove procesa kada se koriste autoklavni reaktori)
- preorijentacija proizvodnog programa na proizvode više upotrebne vrednosti.

O ovim mogućnostima biće više reči u daljem tekstu nakon sagledavanja osnovnih marketinških podataka o kapacitetima i potrošnji ovog materijala, pre svega u evropskim razmerama.

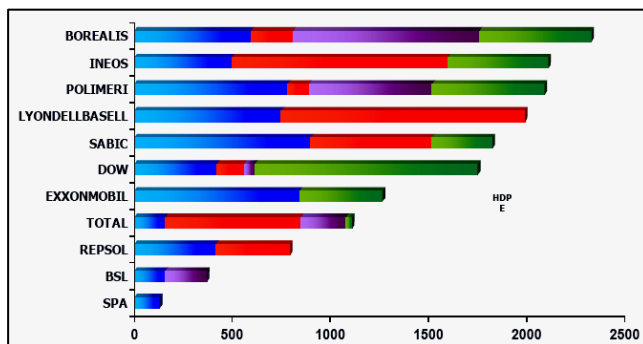
Veliku opasnost za proizvođače PE-LD-a predstavlja nedavno uvođenje zabrane korišćenja plastičnih vrećica u Italiji koje nisu biodegradabilne (na snazi od početka 2011), kao i moguće posledice ovakve odluke italijanske vlade. Naime, postavlja se krucijalno pitanje da li će ove radikalne mere imati šireg odjeka, odnosno da li će ih prihvatiti i druge članice EU. Pre nekoliko godina i francuski zvaničnici bili su nagovestili sličnu zabranu, ali se ona ipak nije sprovela u delo. Situacija je sada unekoliko izmenjena i ima indikacija da će mere italijanske vlade biti primenjene i u nekim drugim evropskim zemljama (2, 3). Situacija je u mnogo čemu apsurdna, jer biorazgradivog materijala kao sirovine nema dovoljno na tržištu (tako na primer Novamont u Italiji ubrzano podiže nove kapacitete na bazi skroba iz kukuruza ili krompira). Svojstva vreća izrađenih od ovakvih materijala slabija su u poređenju s onim od klasičnog PE-LD-a. Cena je znatno viša (3,80-4,20 EUR/kg u odnosu na 1,5 EUR/kg za PE-LD), a potrebno je i kompostirati otpadni materijal samo u specijalno pripremljenom prostoru (4). Ipak, bez obzira na sve ove činjenice kampanja protiv klasičnih polietilenskih vrećica sve je žešća, i to s dugoročnim posledicama. Naime, poznato je da je plasman PE-LD-a u mnogim zemljama vezan uglavnom za proizvodnju ambalažnog pakovanja (80-90%), a da su retke fabrike koje proizvode tzv. „specijalne tipove“. Zabrana korišćenja polietilenskih vreća u širem smislu značila bi i znatno smanjenje tražnje za ovim materijalom, pa verovatno i prestanak rada mnogih postrojenja za njegovu proizvodnju. O ovakvom scenariju još je rano govoriti, ali nije nerealan ako se dalji trend oko korišćenja klasičnih plastičnih vreća nastavi. Situacija je manje kritična ako se umesto biodegradabilnih polimera (obično na bazi PLA) koriste okso-biodegradabilni aditivi za postizanje degradabilnosti, jer bi se u tom slučaju nastavilo sa korišćenjem standardnog PE-LD-a. Situacija u Evropi, međutim, nije obećavajuća u ovom pogledu jer mnoge zemlje kao i institucije insistiraju na kompostabilnosti otpadnih vreća, što praktično isključuje primenu okso-biodegradabilnih aditiva i dalje korišćenje PE-LD-a. Trenutno stanje u Srbiji takvo je da se od 01.01.2012. godine predviđa primena pravilnika, na bazi već ranije donete uredbe republičke vlade, kojim se zapravo stimuliše proizvodnja okso-biorazgradivih vreća. Razlog je zapravo taj da je razlika u ekološkoj naknadi za kompostabilne i okso-biodegradabilne vreće veoma mala. Situacija se međutim vremenom može potpuno promeniti ako se na nivou EU donesu mere u smislu korišćenja isključivo biodegradabilnih vreća u ambalažnom pakovanju (o čemu već ima indicija), a

na ovakve mere bi, pre ili kasnije, morale da pristanu i sve druge evropske zemlje.

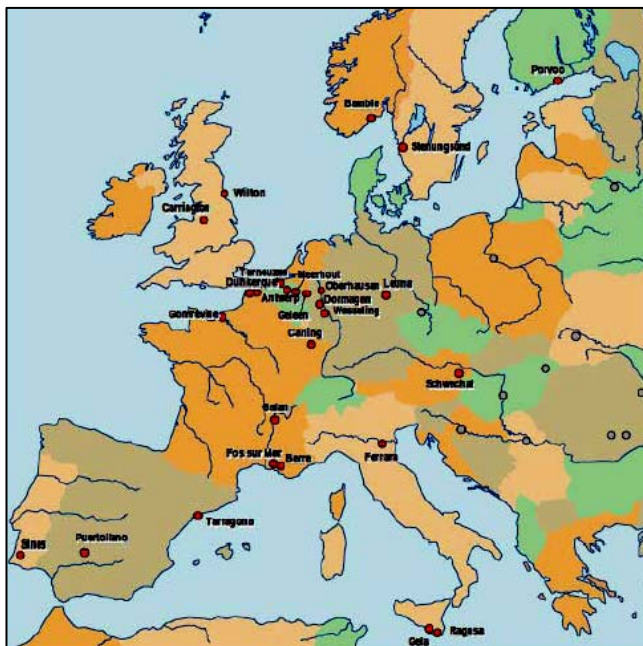
Situacija je u pogledu mogućih primena znatno lakša kod PE-HD-a, jer se ovaj materijal sem filmske namene masovno koristi i za dobijanje duvanih i injekciono presovanih proizvoda, a posebno cevi. Kod PE-LD-a opcije u masovnoj primeni svode se još na prevlačenje i kopolimere, što je delikatniji izbor s obzirom na karakteristike samog procesa dobijanja PE-LD-a i ograničenja koja postoje ukoliko je reč o pojedinim kopolimerima. Najzad, i primene kopolimera PE-LD-a u izvesnom smislu limitirane su, ne samo po količinama već i po mogućnostima šire primene iako su na ovom polju učinjeni neki novi prodori poslednjih godina (na primer za izgradnju solarnih panela).

## EVROPSKO TRŽIŠTE PE-LD-a I NJEGOVIH KOPOLIMERA SA OSVRTOM NA STANJE U SVETU I NA SREDNJEM ISTOKU

Ukupni zapadnoevropski kapaciteti u 2010. iznosili su 5.655 kt, što se može videti sa slike 1.



SLIKA 1. Glavni proizvođači polietilena i njihovi kapaciteti u Zapadnoj Evropi u 2010.



SLIKA 2. Lokacije proizvodnih pogona PE-LD-a u Zapadnoj Evropi

Najveći zapadnoevropski proizvođač samo PE-LD-a jeste Sabic, a zatim slede Exxon Mobil, Polimeri i

Borealis. Što se tiče ukupne proizvodnje svih polietilena prednjači Borealis, a za njim slede Ineos, Polimeri i LyondellBasell. U pogledu PE-LLD-a daleko najveće kapacitete ima Dow, ali ako se uzmu u obzir i tzv. „swing“ procesi, koji mogu proizvoditi pored PE-LLD-a i PE-HD, onda se situacija menja u smislu da je Borealis vodeći, a slede ga Polimeri (5). Praksa je međutim pokazala da pomenuti „swing“ procesi nisu najpodesniji način za česte promene s jedne vrste polietilena na drugu (s PE-LLD-a na PE-HD i obrnuto) i da ovakvi pogoni proizvode uglavnom samo jednu vrstu polietilena u dužem vremenskom periodu.

Proizvodni pogoni za PE-LD u Zapadnoj Evropi raspoređeni su tako da ih ima u gotovo svim regionima, a najviše u Nemačkoj, Belgiji i Francuskoj, što se može videti sa slike 2.

Pri razmatranju proizvodnih kapaciteta treba imati u vidu da je poslednjih pet godina došlo do zatvaranja pojedinih fabrika, a ovaj trend je prisutan i u 2011, s daljom tendencijom u 2012. (tabela 1).

Istovremeno se predviđa i start novih fabrika, uglavnom cevnih reaktora, s velikim jediničnim kapacitetima, što se može videti u tabeli 2.

TABELA 1. Fabrike PE-LD-a koje su prestale i koje će prestati s radom u Zapadnoj i Centralnoj Evropi u periodu 2006-2012. (A-autoklavni, C-cevni)

Zapadna Evropa								
Postrojenje	Proces	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
TVK, Hu	A				55			
Borealis, Aus	C	35						
Borealis, Aus	C		70					
Total, Fr	A				90			
Total, Fr	C				115			
Borealis, Sw	C					145		
LyondellBasell, Fr	A				110			
Sabic, NL	A					120		
LyondellBasell, UK	C					185		
Centralna Evropa								
Slovnaft, Sl	A							200
Basell, Pl	A	40						

TABELA 2. Start novih postrojenja za proizvodnju PE-LD-a u Zapadnoj i Centralnoj Evropi u periodu 2006-2012.

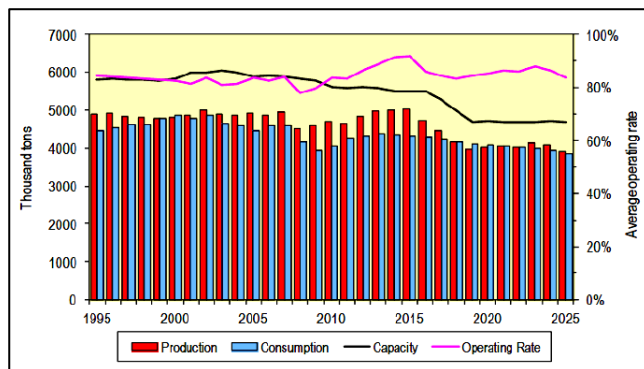
Zapadna Evropa								
Postrojenje	Proces	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
Sabic, UK	C					400		
Borealis, Sw	C					350		
Centralna Evropa								
Slovnaft, Sl	C							220
Rompetyl, Ru	C		60					

Zapadnoevropsko tržište PE-LD-a s gledišta proizvodnje, potrošnje, kapaciteta i operativnog rada postrojenja prikazano je na slici 3.

Kao što se sa slike 3 može zaključiti u sadašnjem trenutku, a ovaj trend se predviđa i do 2025. godine, proizvodnja će biti iznad planirane potrošnje, ali će narednih 20-ak godina one biti usklađene. Postojeći proizvodni kapaciteti i dalje će biti samo delimično iskorišćeni (u opsegu 65-75%), a efektivno radno vreme postrojenja će biti na nivou 80-90%.

Što se tiče PE-LLD-a, prikaz proizvodnih postrojenja u Zapadnoj Evropi prikazan je na slici 4, a osnovni tržišni pokazatelji na slici 5.

Kao što se sa slike 5 može uočiti, proizvodnja je u periodu 1995-2010. bila manja od potrošnje, a ovaj trend će biti još više izražen u periodu do 2025.



SLIKA 3. Zapadnoevropsko tržište PE-LD-a u periodu 1995-2025.

Postojeći kapaciteti neće biti dovoljni u narednom periodu 10-15 godina, pa će dodatne količine morati da se obezbede iz uvoza. Ipak, operativno radno vreme postojećih fabrika će biti i dalje samo delimično iskorišćeno (oko 80%).

Međusobni odnos između PE-LD-a i PE-LLD-a u 2010, što se tiče ukupne potrošnje, prikazan je na slici 6, kao i predviđeni ukupan rast u Zapadnoj Evropi u periodu do 2015. godine.

Sa slike 6 može se videti da će perspektivno metalocenski PE-LLD imati najveću prosečnu stopu rasta (10%) u poređenju s konvencionalnim tipovima PE-LD-a i PE-LLD-a.

Potrošnja PE-LD-a u Zapadnoj Evropi u 2010. po najvažnijim segmentima primene prikazana je na slici 7.

Sa slike 7 može se još jednom potvrditi dobro poznata činjenica da je proizvodnja filma (uključujući i poljoprivredne filmove i folije) dominantan vid potrošnje PE-LD-a (72%), a zatim sledi prevlačenje (11%), dok se samo po 2% koristi za proizvodnju cevi i za duvanje.

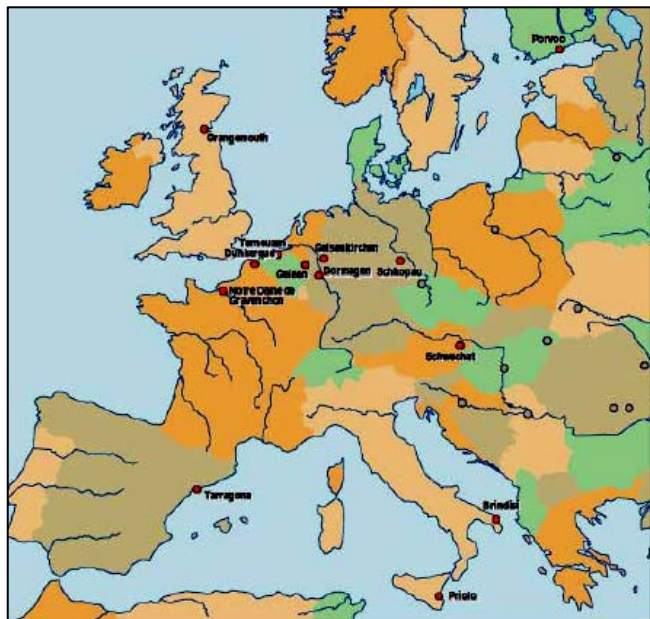
Odnos potrošnje PE-LD/PE-LLD-a u Zapadnoj Evropi (slika 8) opet ukazuje na to da se oba polimera najviše koriste za proizvodnju filma, pri čemu je u ovom segmentu primene i dalje

dominantan PE-LD (40%), ali je i PE-LLD prisutan u značajnim količinama (konvencionalni PE-LLD 29%, a metalocenski PE-LLD 8%).

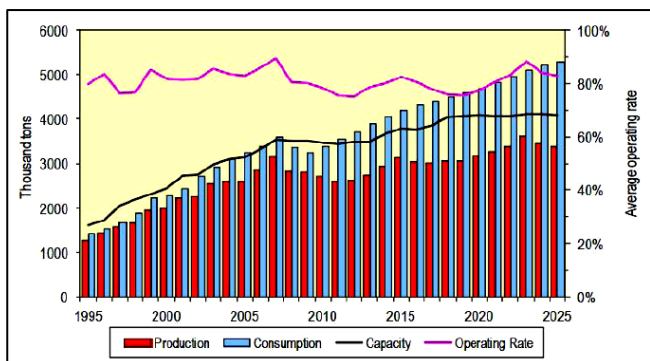
Najznačajniji komercijalni kopolimer etilena svakako je s vinil-acetatom. Ukupna potražnja za ovim kopolimerom u Zapadnoj Evropi iznosila je 286 kt. I u ovom slučaju glavna primena je za film, što se može videti sa slike 9, bilo da se radi o čistom filmu, laminiranju ili prevlačenju.

U ove količine ubraja se i film za solarne panele kao i za poljoprivredne namene. Sledeća velika primena je u domenu adheziva i modifikacije voskova, a zatim slede razni kompaundi i proizvodnja kablova i cevi. Što se tiče predviđenog rasta potrošnje EVA kopolimera u Zapadnoj Evropi do 2015, najveća prosečna godišnja stopa rasta predviđa se u domenu

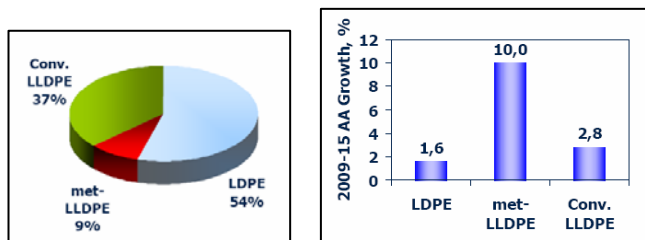
adheziva i modifikacije voskova, a tek zatim u filmskom sektoru (preko 2%).



SLIKA 4. Proizvodna postrojenja za PE-LLD u Zapadnoj Evropi



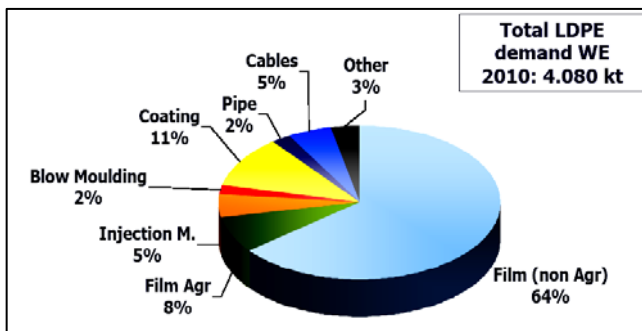
SLIKA 5. Tržište PE-LLD-a u Zapadnoj Evropi u periodu 1995-2025.



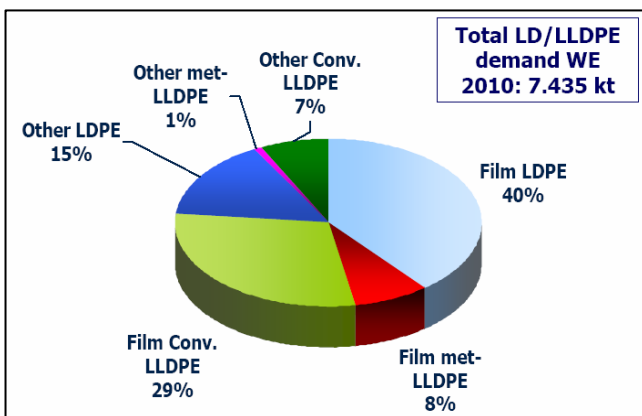
SLIKA 6. Odnos potrošnje PE-LD-a, PE-LLD-a i mPE i njihova prosečna stopa rasta do 2015.

Drugi značajan kopolimer PE-LD-a jeste EBA (etilen/butil-acetat). Zbirni kapaciteti oba kopolimera, EVA i EBA, u svetskim razmerama prikazani su na slici 10.

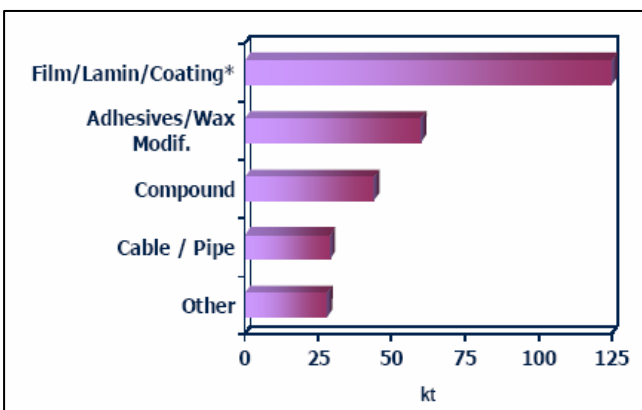
Kao što se sa slike 10 može videti, najveći svetski kapaciteti za EVA i EBA kopolimere već se nalaze u Aziji i Severnoj Americi, a tek onda u Zapadnoj Evropi.



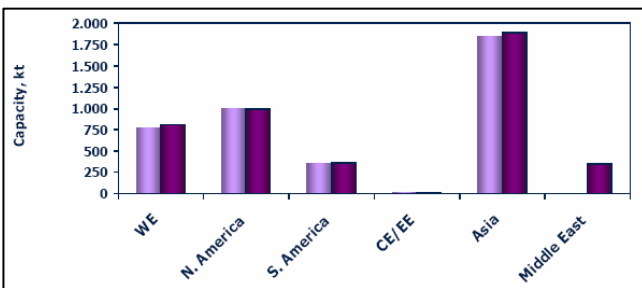
SLIKA 7. Potrošnja PE-LD-a u Zapadnoj Evropi u 2010.



SLIKA 8. Odnos potrošnje PE-LD/PE-LLD u Zapadnoj Evropi u 2010.



SLIKA 9. Primena EVA kopolimera u Zapadnoj Evropi u 2010.



SLIKA 10. Ukupni proizvodni kapaciteti u svetu za EVA i EBA kopolimere u 2010. s prognozom za 2015.

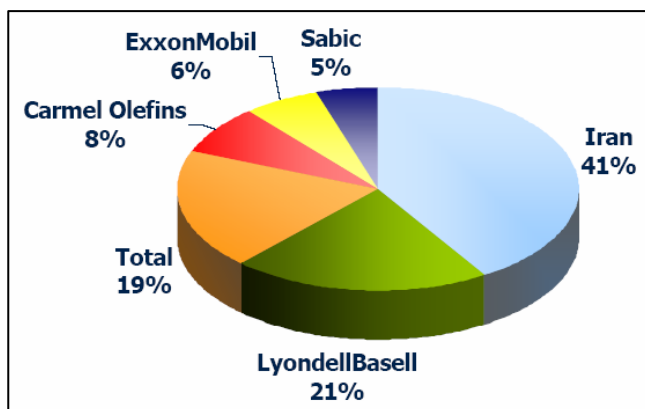
U periodu do 2015. ne očekuje se veći rast kapaciteta, osim na Bliskom Istoku, ali s obzirom na relativno male količine ne očekuje se veće prisustvo ovih materijala na tržištu Zapadne Evrope. Što se tiče tipa procesa za ovu proizvodnju, autoklavni postupak i dalje je dominantan (procentualno 57%/43% u odnosu na cevni proces), a takav odnos će ostati i u narednom periodu, ali ipak s blagim povećanjem korišćenja cevnog reaktora za ovu proizvodnju (sa 43% na 46%).

TABELA 3. Proizvodni kapaciteti EVA kopolimera u Zapadnoj Evropi u periodu 2007-2011.

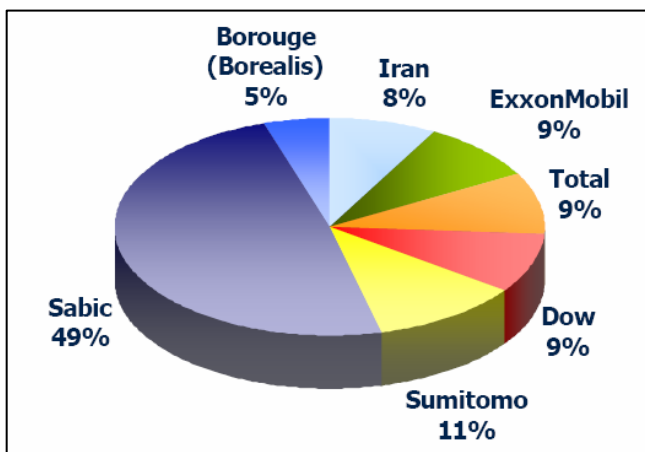
Postrojenje	Proces	2007	2008	2009	2010	2011
ExxonMobil, Be	A	195	195	195	195	195
Specialty Polymers, Be	C	70	70	70	70	70
Total, Fr	C	40	40	40	40	40
Arkema, Fr	C	70	70	70	70	70
Polimery, D	C	120	120	120	120	120
Polimery, It	A	155	155	155	155	155
Repsol, Sp	A	80	80	80	80	80

Kao što se iz tabele 3 može videti, ukupna proizvodnja EVA kopolimera u Zapadnoj Evropi iznosi 730 kt/g i nije se menjala od 2007. do danas, što znači da nema novoizgrađenih kapaciteta PE-LD-a za ovu namenu.

Što se tiče regiona Bliskog Istoka kapaciteti proizvodnje PE-LD-a i PE-LLD-a prikazani su na slikama 11 i 12.



SLIKA 11. Kapaciteti za proizvodnju PE-LD-a na kraju 2010. u regionu Bliskog Istoka



SLIKA 12. Kapaciteti za proizvodnju PE-LLD-a na kraju 2010. u regionu Bliskog Istoka

Ukupni kapaciteti za region Bliskog Istoka znatno su veći za PE-LLD (5,2 miliona tona) u odnosu na PE-LD (2,0 miliona tona), kao što se sa slika 11 i 12 može videti. Kod proizvodnje PE-LLD-a najveći proizvođač je Sabic (sa 49% učešća), a kod PE-LD-a Iran Petrochemicals (sa 41% učešća).

U prethodnom razmatranju uzeti su u obzir uglavnom podaci koji se odnose na Zapadnu Evropu. Što se tiče ostalih delova našeg kontinenta, a prvenstveno Centralne i Istočne Evrope, poznato je da postoji nekoliko lokacija (6).

Najveći proizvođač PE-LD-a u Srednjoj Evropi je slovački Slovnaft Petrochemicals

s kapacitetom od 170 kt/g, a zatim slede rumunski Petrom s 144 kt/g (ne proizvodi kontinualno ove količine iako mu je to nominalni kapacitet), DIOKI iz Hrvatske (nedavno je povećao kapacitet na 140 kt/g), Basell Orlen Polyolefins iz Poljske i Polymir iz Belorusije sa po 120 kt/g, TVK iz Mađarske 110 kt/g, Karpatnaftochim iz

Ukrajine sa 107 kt/g, a zatim slede nekoliko proizvođača s kapacitetima ispod 100 kt/g. U ove firme se uglavnom ubrajaju postrojenja u zemljama Istočne Evrope s projektovanim kapacitetima u opsegu 40-90 kt/g, ali većina od njih je u dužem zastoju (kao na primer Lukoil u Bugarskoj) ili rekonstrukcijama, vlasničkim i strukturnim transformacijama, tako da su stvarni realni kapaciteti znatno manji od projektovanih.

Od zemalja bivše Jugoslavije postoje već više decenija fabrike u Hrvatskoj i Srbiji, koje su za razliku od drugih zemalja Istočne Evrope imale uglavnom kontinualnu proizvodnju, sem u periodu sankcija i bombardovanja (u Srbiji) i tokom ratnih dejstava (u Hrvatskoj). Uprkos svemu, u ovim dvema zemljama došlo je do značajnog povećanja kapaciteta (u HIP-Petrohemiji Pančevo sa 45 kt/g na 57 kt/g), a u DIOKI-u sa 120 kt/g na 140 kt/g (ostvareno u DINI na Krku sa 70 kt/g na 90 kt/g). Oba povećanja ostvarena su optimizacijama postojećih proizvodnih linija, a ne izgradnjom novih reaktorskih jedinica.

## MOGUĆI NAČINI ZA POVEĆANJE PROFITABILNOSTI RADA INDUSTRIJSKIH POSTROJENJA ZA DOBIJANJE PE-LD-a

Budući da PE-LD spada u standardne plastične mase, on je podložan cikličnim promenama što se tiče njegove cene na tržištu i mogućnosti ostvarivanja margina. O ovoj temi već je detaljno razmatrano u prethodnom radu (7) pa se iz tog razloga neće detaljnije ponavljati već iznete tvrdnje.

S obzirom da su najvažniji faktori koji utiču na profitabilnost rada vezani za veličinu i maksimalno iskorišćenje jediničnog kapaciteta, pored fiksnih i varijabilnih troškova, jasno je da su najveći napor usmereni ka maksimalno mogućem kapacitetu za svaki pojedinačni slučaj. U ovom smislu treba napomenuti da su gotovo svi klasični pogoni za proizvodnju PE-LD-a, a posebno oni koji koriste autoklavni reaktor, već uradili određene rekonstrukcije ili su u fazi modernizacije u cilju ostvarivanja što veće proizvodnosti (8).

Principijelno postoje dva osnovna načina za povećanje profitabilnosti rada.

- povećanje kapaciteta
- proizvodnja specijalnih tipova s većom prodajnom cenom.

Načina za povećanje kapaciteta ima više i razne firme uvele su određena unapređenja koja se svode na sledeće:

- konstruktivne izmene na postojećoj opremi
- delimična izmena procesnih parametara
- korišćenje dodatnog reaktora za polimerizaciju ili zamena postojećeg.

Razne firme širom sveta su, u zavisnosti od tipa procesa koji koriste za svoju proizvodnju, raspoloživih količina osnovnog monomera i finansijskih sredstava kao i željenog povećanja kapaciteta, primenile jednu od napred navedenih opcija. Ovde treba odmah napomenuti da je kod autoklavnog reaktora jedini kapacitet znatno niži nego kod cevni. Naime, šezdesetih godina prošlog veka standardne linije za dobijanje PE-LD-a korišćenjem autoklavog reaktora bile su na nivou 20-40 kt/g da bi kasnije one dostigle 70-80 kt/g. Najveći komercijalni autoklavni reaktori danas su na nivou 110-120 kt/g mada se mogu čuti i nezvanične informacije da pojedine kompanije već imaju i najnovije verzije od oko 140 kt/g. Iako je ovo značajan skok, ipak ne treba zaboraviti da se danas cevni reaktori podižu s kapacitetima oko 250 kt/g, a postoji čak jedan i od 400 kt/g u Engleskoj (Huntsmannov pogon koji je kasnije prešao u vlasništvo Sabica). U svakom slučaju autoklavni reaktori znatno su manjeg kapaciteta što principijelno određuje i njihov proizvodni program. Oni se najviše koriste za proizvodnju specijalnih tipova i kopolimera gde se može postići viša cena u odnosu na standardne vrste, namenjene za obična pakovanja i dobijanje jednoslojnih filmova. Kada su ove primene u pitanju, onda tu nesumnjivo cevni reaktori imaju prednost, mada se ne sme izgubiti iz vida znatno veća potrošnja energije za rad kompresione sekcije, budući da se u procesu proizvodnje primenjuju znatno veći pritisci.



SLIKA 13. Sekcija sekundarne kompresije u industrijskom pogonu za dobijanje PE-LD-a

Što se tiče prve mogućnosti za povećanje kapaciteta putem konstruktivnih izmena na postojećoj opremi na raspolaganju je više opcija, u zavisnosti od željenog povećanja kapaciteta i mogućnosti ugradnje dodatne opreme na postojećoj lokaciji. Konstruktivnim izmenama na postojećoj opremi može se povećati kapacitet u proseku za oko 15%, što najčešće obuhvata određene modifikacije u kompresionim i reak-

torskim sekcijama, ali ipak manjeg obima i uz znatno manje finansijskih sredstava. Pored toga potrebno vreme za ovakve rekonstrukcije relativno je kratko, u odnosu na opcije sa značajnijim povećanjem kapaciteta što je isto tako od značaja budući da se vreme zastoja, potrebno za izvođenje ovih aktivnosti, može smanjiti na minimum. Osnovna ideja kod ovakvog povećanja kapaciteta jeste maksimalno korišćenje postojeće opreme bez dodatnih izmena, s tim da se obave samo najneophodnije rekonstrukcije. Ovo praktično znači da se u postreakcionim sekcijama ne bi vršile nikakve izmene, a da bi bitne intervencije na opremi uključivale samo zamenu postojeće mešalice i njenog motora (uz povećanje brzine obrtanja), dodatnu ugradnju rashladne jedinice za postizanje niže napojne temperature i eventualno još neke manje izmene u pojedinim sekcijama procesa. Ovde treba odmah napomenuti da bi postojeći sistemi u nekim sekcijama radili blizu optimalnih kapaciteta i pri maksimalnim opterećenjima, ali smatra se da ne bi bilo problema u njihovom radu ni sigurnosnih rizika. Naime, među ekspertima za ovu vrstu delatnosti mogu se čuti mišljenja da za današnje operativne potrebe koje obuhvataju rad na nižim pritiscima od projektovanih (sa oko 200 MPa na oko 130 MPa) postoji znatna rezerva koju treba na adekvatan način iskoristiti. U ovom smislu sigurnosni faktori za projektovanje opreme na visokom pritisku pokazali su se nepotrebno uvećanim, što nije iznenađenje s obzirom na vreme kada su ovi pogoni startovani. Iskustvo širom sveta tokom poslednjih 50 godina potvrdilo je ispravnost ovakvog pristupa, odnosno da se može bezbedno raditi i sa znatno manjim sigurnosnim faktorima. Uzimajući ove činjenice u obzir, pojavile su se nove mogućnosti za dodatno iskorišćenje postojeće opreme. U ovom smislu treba uzeti u obzir i mogućnost da se na postojećim reaktorima izvrši smanjivanje debljine, da bi se dobilo na zapremini (bez zamene postojećeg reaktora), odnosno da bi se izbegla ugradnja novog, većeg reaktora.

Kada se razmatra druga mogućnost za povećanje kapaciteta koja obuhvata delimičnu izmenu procesnih parametara, postoji nekoliko rešenja. Kako je stepen konverzije direktno proporcionalan s razlikom izlazne i ulazne temperature u reaktorskoj sekciji težnje su odavno bile usmerene na maksimalno smanjenje napojne temperature u reaktorskoj sekciji. Ipak u ovom pogledu postoje ograničenja budući da snižavanjem temperature u ovoj zoni dolazi do nestabilnosti reakcije polimerizacije tako da su ove mogućnosti već uglavnom iscrpljene. Pokušano je i sa zamenom postojećih inicijatora, ali s delimičnim uspehom. Pre 15-ak godina počelo se s korišćenjem neodekanoata umesto perpivalata ali je povećanje kapaciteta bilo prvenstveno većim troškovima samog inicijatora (veća potrošnja, viša cena), posebno amil verzije. Neke firme (9) su primenjivale i bifunkcionalne peroksidne inicijatore, kao na primer 2,4-di(ter-butilperoksid). Ovaj inicijator sadrži 2 mola aktivne peroksidne grupe i principijelno omogućava postizanje većeg prinosa. Dodatnu prednost predstavlja i smanjenje količine nosača inicijatora što rezultira u manjoj količini ekstrahovanih čestica, što je posebno važno kod primena za ekstruziono prevlačenje. Prof. Luft sa Univerziteta Darmstadt u Nemačkoj eksperimentisao je s trietil-aluminijumom koji deluje kao aktivator već korišćenom ter-butilperpivalatu u najvišoj zoni reaktora. Na taj način povećana je konverzija u reaktoru snižavanjem napojne temperature. Utvrđeno je da je optimalna koncentracija trietil-aluminijuma 50 mol ppm, a da daljim povećanjem njegove koncentracije prinos opada. Detalji ovog pristupa

mogu se naći u patentima ovog autora sa saradnicima (10,11).

Što se tiče povećanja temperature na dnu reaktora poznato je da i u ovom slučaju postoje ograničenja, s obzirom na postojanje inverznog Joule-Thomsonovog efekta nakon dekompresije reakcione smeše i mogućnosti pojave dekompozicije. Iz ovih razloga temperatura u donjem delu reaktora mora se strogo kontrolisati. Međutim, u smislu postizanja maksimalno mogućeg kapaciteta kada su za to povoljni ekonomski uslovi (periodi kada je visoka cena proizvoda) neke firme svesno rizikuju pojavu dekompozicije i u tom cilju se proces polimerizacije izvodi povišenjem temperatura na dnu do krajnjih granica. Ovo naravno podrazumeva maksimalnu kontrolu procesa, povećanu pažnju zaposlenih i dovoljan broj rezervnih delova i opreme ako do neželjenih pojava ipak dođe.

U izmenu reakcionih parametara može se indirektno ubrojiti i smanjenje vremena zadržavanja reakcione smeše u samom reaktoru. Iako je ovo vreme i inače veoma kratko (oko 30 s), pokušano je da se ono smanji i neke firme operativno rade sa 28 s, pa čak i nižim vrednostima.

Treća mogućnost za povećanje kapaciteta podrazumeva zamenu postojećih reaktora s većim, ili ugradnju dodatnog reaktora. Na ovaj način može se ostvariti najveće povećanje kapaciteta (čak i do 40%), ali su u ovakvim slučajevima potrebne izmene u gotovo svim sekcijama procesa (i pre i posle reaktorske sekcije), uz znatne materijalne troškove koji često puta dovode u pitanje isplativost celokupnog investiranja. Uz to treba svakako računati i na određene troškove „know-how“-a, koji mogu isto tako biti značajni.

Mogućnost ugradnje dodatnog reaktora nije neka posebna novost jer je ovu ideju primenio u praksi japanski Sumitomo još pre 30-ak godina, mada ima podataka da je na ovaj način eksperimentisao i ICI u otprilike istom vremenskom periodu. Kasnije je ovaj sistem primenjen u firmi NSL (odnosno Braskemu) u Brazilu, a ExxonMobil, Dow i DuPont imaju u svojim pogonima slična rešenja, ali ovi podaci nisu dostupni široj javnosti. Svaka od pomenutih firmi ima svoj pristup ovom problemu, pa su tako kao dodatni reaktori u primeni ili autoklavni ili cevni. O uspešnosti rada ovih postrojenja ima kontradiktornih mišljenja, ali nezvanično se može saznati da je bilo određenih problema u radu i to posebno kada se kao dodatni reaktor koristio cevni. Ovo je posebno bilo izraženo ne u matičnim pogonima ovih firmi, već na drugim lokacijama gde su kupci licence ili „know-how“-a pokušali da primene ovakvo rešenje (na primer u Koreji). Posebno pitanje je kvalitet finalnog proizvoda budući da kada se kao dodatni reaktor koristi cevni, onda su polimerizacioni uslovi u jednofaznoj oblasti, pa se ne može očekivati identičan kvalitet filmskih tipova PE-LD-a u odnosu na standardne već prihvaćene verzije kada je u pitanju samo jedan autoklavni reaktor koji radi u dvofaznim oblastima. S ove tačke gledišta tandem autoklavni reaktora, koji je primenjen u Brazilu, imao bi prednosti, ali on do sada nije nigde više primenjen u svetu. S druge strane ima tumačenja da se kombinacijom autoklavnog i cevnog reaktora ipak s određenim modifikacijama proizvodnih parametara mogu dobiti zadovoljavajući rezultati u pogledu kvaliteta proizvoda, mada to nije konkretno dokazano. U svakom slučaju svako ko želi da u praksi primeni ovakvo rešenje treba prvenstveno da proveri koliko ovakvi tipovi polimera zadovoljavaju tražene zahteve kupaca i kolike su stvarne razlike u optičkim i

mehaničkim svojstvima filmskih tipova, u odnosu na klasične dvofazne filmske verzije PE-LD-a.

Pored povećanja kapaciteta na raspolaganju proizvođačima PE-LD-a je i mogućnost proizvodnje specijalnih tipova s kojima se može postići veća cena na tržištu. U ovom smislu principijelno postoje dve mogućnosti:

- proizvodnja kopolimera
- dobijanje drugih tipova s poboljšanim svojstvima za pojedine specifične primene.

Kada se govori o kopolimerima najveći značaj imaju EVA kopolimeri, mada neke firme u svom proizvodnom programu imaju i EBA kopolimere (kao na primer Repsol), kao i EAA kopolimere (kao na primer ExxonMobil). Uglavnom postoje dve vrste EVA kopolimera, sa standardnim sadržajem VA (1,5-18%) i s visokim sadržajem (20-40%) koji se označava kao HEVA. Mnoge firme proizvođači PE-LD-a širom sveta svoje autoklavne reaktore uglavnom su preorijentisale na ovakvu proizvodnju, a na linijama velikih kapaciteta koji su tipični za cevne reaktore obavlja se dobijanje standardnih filmskih tipova. To je slučaj s velikim nadnacionalnim kompanijama na globalnom nivou (ExxonMobil, Dow, DuPont) koje imaju obe vrste reaktora u svojim proizvodnim postrojenjima. Neke druge firme, kao na primer Celanese ili Carmel Olefins, svoju šansu traže u proizvodnji EVA kopolimera za usko specijalizovana tržišta (tzv. niše), prvenstveno za medicinske i farmaceutske primene. Na ovaj su način EVA kopolimeri postali neka vrsta „funkcionalnih polimera“, budući da se mora saradivati s krajnjim korisnicima u cilju zadovoljenja njihovih specifičnih potreba.



SLIKA 14. Mogućnosti primene EVA kopolimera u medicini

Iako je ovaj proces osvajanja posebnih vrsta EVA kopolimera dug i skup, a potrebna su i dugotrajna ispitivanja i dobijanje raznih dozvola, ipak su margine koje se mogu postići značajne i kada se ovakav proizvod jednom osvoji i potvrdi na tržištu on u određenom vremenskom periodu praktično nema konkurenciju. Treba napomenuti da EVA kopolimeri sve više potiskuju PVC za mnogobrojne primene u medicini, prvenstveno zbog svojih odličnih karakteristika (nema migriranja plastifikatora kao kod vinilnih polimera, nizak sadržaj gela i drugih materija, povoljniji ekološki aspekti). Za ovakve i slične primene koriste se na primer Ateva EVA Performance Polymers firme Celanese i to sa sadržajem VA 18% i 28%, posebno za proizvodnju korugovanih anestetskih cevčica (12).

Druga važna primena obuhvata proizvodnju folija za solarne panele gde su najvažniji zahtevi odlična transparentnost, nizak sadržaj gela, velika otpornost na UV zrake i dugotrajna dimenziona stabilnost. Za ove namene koriste se EVA tipovi s relativno visokim sadržajem VA (preko 30%) i vrednostima MI u opsegu 15-43 g/10 min. Ostale važne primene obuhvataju fleksibilna pakovanja kada se zahtevaju izuzetna zavarljivost, odlična organoleptička i optička svojstva kao i dobra adhezija pri dobijanju višeslojnih filmova. EVA kopolimeri su veoma poželjan materijal za dobijanje injekciono presovanih proizvoda gde se kao osnovni zahtevi postavljaju dobra fleksibilnost i providnost. Ovo je posebno izraženo pri dobijanju tuba za losione (gde se zahteva i dobra otpornost na hemikalije) i raznih obloga (kada su potrebna odlična organoleptička svojstva). Za ove namene koriste se tipovi sa sadržajem VA u opsegu 3-28% i MI 2,8-15 g/10 min.



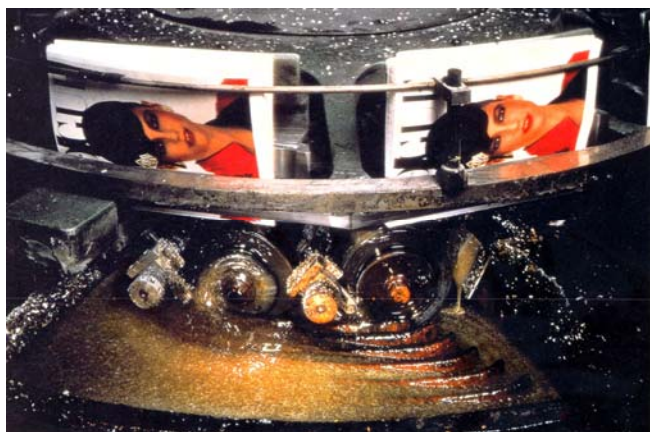
SLIKA 16. Primene EVA kopolimera za izradu tuba u farmaceutskoj industriji

EVA kopolimeri s izuzetno visokim sadržajem VA (30-40%) i visokim vrednostima MI (i do nekoliko hiljada) koriste se primarno za dobijanje „hot-melt“ adheziva.

U ovom su radu date samo neke od poslednjih novosti na polju primena EVA kopolimera, a opšte poznati podaci o ovoj problematici mogu se naći u već objavljenoj literaturi (13).

Od drugih homopolimera koji se koriste za dobijanje tipova PE-LD-a s poboljšanim svojstvima treba nabrojati usavršene tipove za prevlačenje, PE-VLD, s olakšanim mogućnostima preradljivosti i dr. Prevlačenje je jedan od glavnih aduta autoklavne tehnologije i mnoge su se firme specijalizovale za ovu vrstu proizvodnje. Tako je na primer ExxonMobil poslednjih 10-ak godina razvio nekoliko generacija PE-LD-a za ove namene (trenutno je treća generacija u operativnoj proizvodnji). Uglavnom se proizvode tipovi sa MI 4,8 i 12 g/10 min i to s gustinama 915 i 922 kg/m<sup>3</sup>. Sa svakom novom generacijom dolazilo je do značajnijih poboljšanja, tako da se ExxonMobil danas smatra za jednog od vodećih proizvođača tipova za ekstruziono prevlačenje (14). Treba napomenuti da se i u cevnim reaktorima mogu sintetizovati slične verzije PE-LD-a, ali su one inferiorne u odnosu na one dobijene u autoklavnom reaktoru. Prednosti su u nižim vrednostima suženja preseka pri prevlačenju substrata (tzv. „neck-in“), manjoj rezonanci pri izvlačenju („draw resonance“) i većoj stabilnosti rastopa. Isto tako treba napomenuti da se ovako usavršene verzije namenjene prevlačenju veoma uspešno koriste i za koekstruzione primene, posebno u kombinacijama s papirom, aluminijumom i drugim vrstama polietilena, gde se kao primarni zahtevi, pored već pomenutih, postavljaju organoleptička svojstva, zavarljivost i niska krutost.

Carmel Olefins nedavno je plasirao na tržište tip sa MI 7 g/10 min i gustinom 918 kg/m<sup>3</sup> namenjen isključivo za linije za prevlačenje koje rade s brzinama do 1.200 m/min, što je gotovo dvostruko više od onih koje se postižu korišćenjem standardnih tipova za ovu namenu (15).



SLIKA 15. Neke od mogućih primena EVA kopolimera s velikim sadržajem VA



Dobijanje PE-VLD-a (gustina manjih od 910 kg/m<sup>3</sup>) isto tako jedna je od mogućnosti u cilju dobijanja specijalnih tipova. Do ovako niskih gustina ExxonMobil dolazi u pogonima za dobijanje PE-LLD-a, ali su Polimeri ovakvu mogućnost iskoristili u svom pogonu u Dunkirku gde se u autoklavnom reaktoru koji radi na visokom pritisku koriste Ziegler-Natta katalizatori. To je bivše CDF postrojenje gde se na jedinstven i originalan način dobijaju vrlo specifične vrste polietilena niske gustine (16). To su komercijalni tipovi CH za liveni (ravni) film s gustinom 887 kg/m<sup>3</sup> i MI 1,5 g/10 min, zatim MQ FO za injekciono presovanje s gustinom 895 kg/m<sup>3</sup> i MI 13 g/10 min.

Mnoge firme širom sveta pokušale su da ostvare poboljšanja u pojedinim svojstvima PE-LD-a, pa je tako u njihovim proizvodnim programima puno novih tipova ovog polimera, od kojih mnogi zapravo i nisu neke značajnije novosti i više predstavljaju komercijalne trikove nego stvarne prodore. Ipak, neka od ovih poboljšanja svakako su vredna pažnje, a to se može reći za nekoliko proizvoda firme Lyondell. Ova kompanija u okviru svoje veoma široke palete proizvoda ima na raspolaganju i dobro poznate tipove Petrothena i Ultrathena koji se proizvode u SAD. Nekada su se originalne verzije ovih tipova proizvodile najpre u firmi National Distillers, a kasnije usavršene vrste u okviru Equistara i konačno u Lyondellu. Tzv. „specijalni PE-LD,“ (Specialty LDPE Polymers) obuhvataju čitav spektar EVA kopolimera i homopolimera namenjenih prvenstveno za „hot-melt“ adhezive i zaptivanje, ali i za komponente u kompleksnim kompaundima. „Hot-melt“ adhezivi, zaptivna sredstva i prevlake sastoje se od specifičnih formulacija PE-LD-a i drugih komponenti, kao što su voskovi i sredstva za poboljšanje lepljivosti. Kao osnovni polimer najčešće se koristi EVA kopolimer, a formulacije se podešavaju tako da se dobiju željene vrednosti lepljivosti, fleksibilnosti, adhezije i stabilnosti. Veći sadržaj VA poželjan je za primene gde se zahteva dobra adhezija, odnosno izuzetna jačina ostvarene veze (17).

Od posebnog značaja su i tipovi PE-LD-a za blendovanje s metalocenskim (mPE) i PE-LLD-om. Poznato je, naime, da mPE imaju usku raspodelu molekulskih masa i odlična mehanička svojstva, ali su inferiorni u pogledu preradljivosti. Da bi se ovo postiglo pokušano je više rešenja putem raznih blendi gde se može menjati odnos mPE i PE-LD-a, do pokušaja sinteze EPPE-a (polietilena lake preradljivosti) gde su u linearan niz ugrađene duge bočne grane (18). Na ovaj način firma Sumitomo uspeła je da proizvede polietilene odličnih mehaničkih i optičkih svojstava, ali s dobrom preradljivošću. Iako je ovo zapravo verzija PE-LLD-a ipak su dobijene strukturne karakteristike tipične za PE-LD, te je na ovaj način postignut balans željenih svojstava.

Kao što se može videti, nove mogućnosti za poboljšanje svojstava PE-LD-a i preradljivosti drugih polietilena na bazi ovog polimera i dalje postoje i očekuje se da će i u budućnosti biti prodora na ovom polju. Sve će to omogućiti dalje prisustvo PE-LD-a na svetskom tržištu jer je on, uprkos činjenici da je najstariji od svih drugih vrsta polietilena, ipak neophodan i nazamenljiv materijal za mnoge važne primene.

## LITERATURA

1. N.N., European Plastics News, 38, 8, 10, 2011.
2. Materijal sa sastanka mediteranskog klastera PlasticsEurope, Milano, april 2011.
3. V. Bogdanović, Plenarno predavanje na Seminaru PPC 2011, „Bio- i biodegradabilne plastične mase - Sadašnje stanje i trendovi“, Beogradski sajam, 22.09.2011.
4. M. Versari, Novamont, privatno saopštenje, april 2011.
5. A. Casado, The European LDPE Market, High Pressure PE Conference, Qenos, Australia, 2010.
6. G. Barić, Polimeri, 29, 1, 65, 2008.
7. V. Bogdanović, Svet polimera, 10, 2, 41-49, 2007.
8. C. Beals, ECI, privatno saopštenje, 2011.
9. HPPE Conference Learnings, Qenos, Australia, 11.02.2011.
10. G. Luft, B. Batarseh, M. Dorn, DE 4403523 A1, Verfahren zur Herstellung von Polyolefin and Katalysator zur Durchfuehrung des Verfahrens, Peroxidchemie Hoellriegelkreuth, 1994.
11. G. Luft, M. Jabbari, M. Dorn, DE 4431613 A1, Verfahren zur Verstellung von Ethylen-Copolymeren, Peroxidchemie, Hoellriegelkreuth, 1994.
12. Celanese EVA Performance Polymers, prospektni materijali firme Celanese, 2011.
13. N. Đurasović, V. Bogdanovic, Plastika i guma (serija od 5 radova objavljena u periodu 1989-1993), Vol. 8, No 4, 154-159, 1988; Vol. 9, No 1, 30-35, 1989; Vol. 9, No 2, 79-86, 1989; Vol. 11, No 4-5, 85-93, 1991; Vol. 13, No 1-2, 36-91, 1993.
14. Informacije sa sastanka ExxonMobil - Petrohemija, Antwerpen, Belgija, 2005.
15. Aiming for Excellence, prospektni materijali firme Carmel Olefins, 2011.
16. A. Protopapa, ENI-Polimeri, privatno saopštenje, 2011.
17. Petrothene and Ultrathene, Polyolefins for Specialty Applications, Equistar Chemicals, Houston, USA.
18. K. Chikanari, T. Nagamatsu, Characteristics and Applications of Sumitomo Easy Processing Polyethylene, English translation from Sumitomo Kagaku R&D Report, Vol II, 2006.
19. A. Barbero, A. Amico, Macplas, Oct. 2008, 77-79.
20. M. Gahleitner, Kunststoffe international, 100, 9, 8-12, 2010.
21. S. Albus, Kunststoffe international, 100, 10, 55-60, 2010.

## SKRAĆENICE KORIŠĆENE U TEKSTU

bPE	bimodalni polietilen
EBA	etilen/butil-acetat
EEA	etilen/akrilna kiselina
EPPE	polietilen poboljšane preradljivosti
EVA	etilen/vinil-acetat
HEVA	etilen/vinil-acetat s visokim sadržajem vinil-acetata
mPE	metalocenski polietilen
PE-HD	polietilen visoke gustine
PE-LD	polietilen niske gustine
PE-LLD	linearni polietilen niske gustine
PE-VLD	polietilen izuzetno niske gustine
PLA	poli(laktidna kiselina)
VA	vinil-acetat