

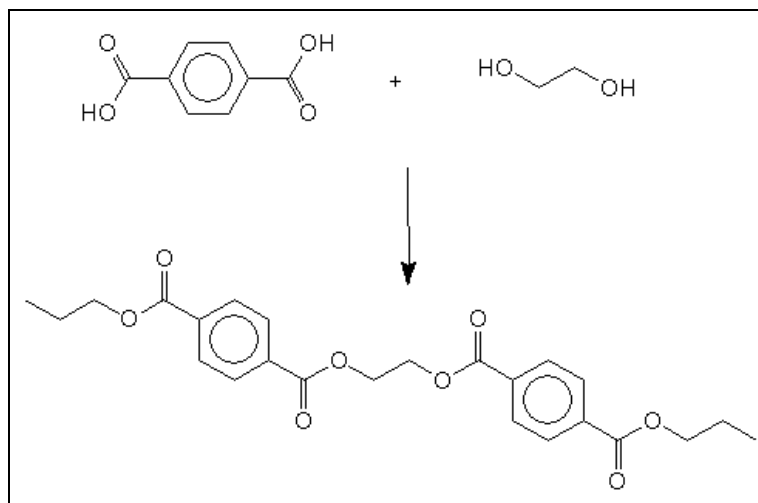


COMISIÓN EUROPEA

Documento de referencia sobre las mejores técnicas  
disponibles en el ámbito de la producción de

# polímeros

Agosto de 2007



Este documento forma parte de las series de documentos que se enumeran a continuación (en el momento de redactar este informe, no todos los documentos se habían acabado de elaborar):

<b>Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles en ...</b>	<b>Código</b>
Large Combustion Plants	LCP
Mineral Oil and Gas Refineries	REF
Production of Iron and Steel	I&S
Ferrous Metals Processing Industry	FMP
Non Ferrous Metals Industries	NFM
Smitheries and Foundries Industry	SF
Surface Treatment of Metals and Plastics	STM
Cement and Lime Manufacturing Industries	CL
Glass Manufacturing Industry	GLS
Ceramic Manufacturing Industry	CER
Large Volume Organic Chemical Industry	LVOC
Manufacture of Organic Fine Chemicals	OFC
<b><i>Production of Polymers</i></b>	<b><i>POL</i></b>
Chlor – Alkali Manufacturing Industry	CAK
Large Volume Inorganic Chemicals - Ammonia, Acids and Fertilisers Industries	LVIC-AAF
Large Volume Inorganic Chemicals - Solid and Others industry	LVIC-S
Production of Speciality Inorganic Chemicals	SIC
Common Waste Water and Waste Gas Treatment/Management Systems in the Chemical Sector	CWW
Waste Treatments Industries	WT
Waste Incineration	WI
Management of Tailings and Waste-Rock in Mining Activities	MTWR
Pulp and Paper Industry	PP
Textiles Industry	TXT
Tanning of Hides and Skins	TAN
Slaughterhouses and Animals By-products Industries	SA
Food, Drink and Milk Industries	FDM
Intensive Rearing of Poultry and Pigs	ILF
Surface Treatment Using Organic Solvents	STS
Industrial Cooling Systems	CV
Emissions from Storage	ESB
<b>Documento de referencia ...</b>	
General Principles of Monitoring	MON
Economics and Cross-Media Effects	ECM
Energy Efficiency Techniques	ENE

Las versiones electrónicas de los borradores y los documentos acabados son de acceso público y se pueden descargar a través de la página <http://eippcb.jrc.es>.

## RESUMEN

### 1) Introducción

El BREF (documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles (MTD)) titulado «Mejores técnicas disponibles en el ámbito de la producción de polímeros (POL)» recoge el intercambio de información efectuado con arreglo a lo dispuesto en el artículo 16, apartado 2, de la Directiva 96/61/CE del Consejo (Directiva IPPC). El presente resumen describe los principales resultados, así como las conclusiones más importantes sobre las MTD y los niveles asociados de consumo y emisiones. Conviene leerlo junto con el «Prefacio», donde se exponen los objetivos del documento BREF, cómo debe consultarse y la terminología empleada. Este texto puede leerse y comprenderse por sí solo pero, al tratarse de un resumen, no es tan completo como el documento BREF íntegro; por este motivo, no pretende sustituirlo como instrumento para la toma de decisiones en cuanto a las MTD.

### 2) Ámbito de aplicación del documento

El documento se centra en los principales productos de la industria europea de los polímeros, tanto en lo referente a las cifras de producción como en cuanto al impacto medioambiental, que se obtienen fundamentalmente en instalaciones especializadas en la producción de un determinado polímero. La lista de productos considerados no es definitiva, pero en ella se encuentran, por ejemplo, poliolefinas, poliestireno, policloruro de vinilo, poliésteres insaturados, caucho de estireno-butadieno polimerizado por emulsión, cauchos polimerizados en solución que contienen butadieno, poliamidas, fibras de polietilentereftalato y fibras de viscosa.

No se ha fijado ningún umbral específico al establecer los límites entre las instalaciones IPPC y el resto de instalaciones de producción de polímeros, ya que la Directiva IPPC no lo contempla.

### 3) El sector y las cuestiones medioambientales

Las compañías de polímeros producen una gama de productos básicos que van desde materias primas hasta materiales de alto valor añadido y son fabricados tanto en lotes como en procesos continuos que abarcan instalaciones con capacidades de entre unas 10 000 hasta unas 300 000 toneladas por año.

Los polímeros básicos se venden a empresas de transformación que abastecen a una inmensa variedad de mercados de usuarios finales.

La química de la producción de polímeros consta de tres tipos de reacciones básicas: polimerización, policondensación y poliadición. Por tanto el número de operaciones/procesos utilizados, que incluyen la preparación, la reacción en sí y la separación de productos, se mantiene relativamente bajo. En muchos casos son necesarios procesos de calentamiento, refrigeración o aplicación de vacío o de presión. Los inevitables flujos de residuos se tratan en sistemas de recuperación y/o reducción o se eliminan como residuos.

Los puntos ambientales clave del sector de los polímeros son las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (VOC), en algunos casos también las aguas residuales con posibles cargas elevadas de compuestos orgánicos, las cantidades relativamente grandes de disolventes usados y de residuos no reciclables, así como el consumo energético. Dada la diversidad del sector y la amplia gama de polímeros fabricados, este documento no proporciona un panorama exhaustivo de las emisiones del sector de los polímeros. Sin embargo, se presentan datos sobre las emisiones y consumo procedentes de un amplio abanico de instalaciones de este sector actualmente operativas.

### 4) Técnicas candidatas a MTD

Las técnicas que han de considerarse para determinar las MTD se agrupan en una sección genérica y en secciones específicas para algunos polímeros. La primera incluye herramientas de

gestión medioambiental, diseño de equipos y mantenimiento, así como técnicas genéricas y de control relacionadas con la energía y las medidas aplicadas al final del proceso.

### 5) Mejores técnicas disponibles

El resumen aquí recogido no incluye la información de base ni las referencias horizontales que sí se encuentran en el texto íntegro, el cual contiene además MTD sobre gestión medioambiental que no aparecen mencionadas en este resumen.

#### Relación con el BREF sobre CWW

El BREF sobre «Sistemas comunes de gestión y tratamiento de aguas y gases residuales del sector químico» (*Common waste gas and waste water treatment/management systems in the chemical sector*, en adelante CWW) describe técnicas que normalmente pueden aplicarse a todo el sector de la industria química. En ese mismo documento pueden encontrarse descripciones detalladas sobre técnicas de recuperación y reducción.

Los niveles de emisión asociados a las MTD para las técnicas aplicadas al final del proceso que aparecen descritas en el BREF sobre CWW, corresponden a MTD siempre que estas técnicas se apliquen en el sector de los polímeros.

#### Flujo másico y niveles de concentración

Este documento hace referencia principalmente a los niveles de emisión y consumo correspondientes a las MTD relacionadas con la producción. Así mismo hace referencia a las técnicas aplicadas al final del proceso cuyos resultados, en función de la concentración, aparecen en el BREF sobre CWW. Todos los niveles de emisión asociados a las MTD se refieren a las emisiones totales, que incluyen tanto las fuentes puntuales como las emisiones fugitivas.

#### Comprender la aplicación de las MTD

Las MTD que aparecen mencionadas incluyen MTD genéricas y MTD específicas para el caso de los distintos polímeros tratados en este documento. Las MTD genéricas son aquellas que se considera que pueden aplicarse en general a todas las clases de instalaciones de polímeros. Las MTD específicas para determinados polímeros son aquellas que se consideran específicas de instalaciones que tratan, totalmente o en su mayoría, con ciertos tipos de polímeros.

#### Las MTD genéricas consisten en:

- reducir las emisiones fugitivas mediante un equipo de diseño avanzado que incluya:
  - uso de válvulas de fuelle o de doble junta de estanqueidad, u otro equipo igual de eficaz; las válvulas de fuelle están especialmente recomendadas para aplicaciones altamente tóxicas
  - bombas de accionamiento magnético o de motor hermético, o bombas de doble junta y barrera líquida
  - compresores de accionamiento magnético o de motor hermético, o compresores de doble junta y barrera líquida
  - agitadores de accionamiento magnético o de motor hermético, o agitadores de doble junta y barrera líquida
  - minimización del número de bridas (empalmes)
  - juntas eficaces
  - sistemas cerrados de muestreo
  - drenaje de efluentes contaminados en sistemas cerrados
  - sistemas de captura en las salidas de aire;
- llevar a cabo una evaluación y medición de las pérdidas fugitivas para clasificar los componentes según el tipo, aplicación y condiciones del proceso con el fin de identificar los elementos con el potencial de pérdida por fuga más alto;

- implantar y mantener un equipo de control y mantenimiento (M&M) y/o un programa de detección y reparación de fugas (LDAR) con una base de datos de componentes y aplicaciones junto con la evaluación y medición de las pérdidas fugitivas;
- reducir las emisiones de polvo combinando las siguientes técnicas:
  - el transporte en fase densa, que es más eficaz para evitar las emisiones de polvo que el de fase diluida.
  - reducción de las velocidades a los valores más bajos posibles en los sistemas de transporte en fase diluida
  - reducción de la producción de polvo en las líneas transportadoras mediante tratamientos de superficie y una adecuada disposición de las tuberías
  - uso de ciclones y/o filtros en las salidas de aire de las unidades de eliminación de polvo; el uso de sistemas de filtro de tela es más efectivo, especialmente para el caso del polvo fino
  - uso de lavadores de gases;
- minimizar las puestas en marcha y paradas de las instalaciones para evitar los picos de emisiones y reducir el consumo general (por ejemplo, de energía o de monómeros por tonelada de producto);
- asegurar los contenidos del reactor en caso de producirse una parada de emergencia (usando por ejemplo sistemas de contención);
- reciclar el material contenido o bien usarlo como combustible;
- evitar la contaminación del agua mediante el uso de tuberías con un diseño y materiales adecuados; para facilitar la inspección y la reparación, los sistemas de captura de efluentes en nuevas instalaciones y en sistemas reacondicionados son:
  - tuberías y bombas colocadas en la superficie
  - tuberías situadas en conductos accesibles para inspección y reparación;
- usar sistemas de recogida diferentes para los siguientes efluentes:
  - efluentes contaminados del proceso
  - agua que pueda estar contaminada procedente de fugas u otras fuentes, incluyendo el agua de refrigeración y la de escorrentía de superficie correspondiente a las áreas de proceso
  - agua no contaminada;
- tratar las corrientes de purga de aire que provienen de tanques de desgasificación o de los venteos de los reactores con una o varias de las siguientes técnicas:
  - reciclado
  - oxidación térmica
  - oxidación catalítica
  - adsorción
  - combustión en antorcha (sólo en corrientes discontinuas);
- usar sistemas de combustión en antorcha para tratar emisiones discontinuas provenientes del sistema del reactor; esta combustión es una MTD sólo si dichas emisiones no pueden volver a utilizarse en el proceso o no pueden usarse como combustible;
- usar, cuando sea posible, la energía y el vapor de las instalaciones de cogeneración; normalmente una instalación usa la cogeneración cuando utiliza el vapor producido o cuando hay una salida comercial disponible para el vapor producido; la electricidad generada puede usarse en la propia instalación o bien ser exportada;

- recuperar el calor de reacción mediante la producción de vapor a bajas presiones en procesos o en plantas que disponen de consumidores internos o externos del vapor así producido;
- reutilizar los potenciales residuos que se produzcan en las plantas de polímeros;
- utilizar sistemas de transporte con válvulas de inspección (*pigs*) con materias primas o productos líquidos en instalaciones donde se fabrican diversos productos;
- usar un tanque de almacenamiento para el agua residual antes de la depuradora de aguas residuales para lograr así mantener constante la calidad del agua residual; esto se aplica a todos los procesos que generan agua residual como los de producción de PVC y de caucho de estireno-butadieno polimerizado por emulsión (ESBR);
- tratar eficazmente el agua residual, lo que puede hacerse en una depuradora central o en una que se dedique a una actividad específica; dependiendo de la calidad del agua residual, deberá hacerse o no un pretratamiento específico.

### **Las MTD para el polietileno son:**

- recuperar monómeros de los compresores de émbolo en los procesos de fabricación de polietileno de baja densidad para:
  - reciclarlos en el proceso y/o
  - enviarlos a un oxidador térmico;
- recoger los gases expulsados de los extrusores; los gases emanados de la sección de extrusión (la junta trasera del extrusor) en los procesos de fabricación de polietileno de baja densidad, son ricos en VOC; si se aspiran los vapores producidos en la sección de extrusión, se reduce la emisión de monómeros;
- reducir las emisiones de las secciones de almacenamiento y acabado mediante un tratamiento del aire de purga;
- operar el reactor con la mayor concentración posible de polímeros; al aumentar la concentración de polímeros en el reactor, se optimiza el rendimiento energético general del proceso de producción;
- utilizar sistemas de refrigeración de circuito cerrado.

### **Las MTD para polietilenos de baja densidad (LDPE) son:**

- el funcionamiento de los separadores de baja presión (LPS) a la mínima presión y/o
- la selección del disolvente y
- la desvolatilización en la fase de extrusión o
- el tratamiento del aire de purga procedente de los tanques de desgasificación.

### **Las MTD para los procesos de suspensión son:**

- la aplicación de sistemas de circuito cerrado de purga con nitrógeno y
- la optimización del proceso de separación (*stripping*) y
- el reciclado de los monómeros obtenidos en el proceso de separación (*stripping*) y

- la condensación del disolvente y
- la selección del disolvente.

**Las MTD para los procesos de fase gaseosa son:**

- la aplicación de sistemas de circuito cerrado de purga con nitrógeno y
- la selección del disolvente y de los comonomeros.

**Las MTD para los procesos en solución de polietilenos lineales de baja densidad (LLDPE) son:**

- la condensación del disolvente y/o
- la selección del disolvente y
- la desvolatilización en la fase de extrusión;
- el tratamiento del aire de purga procedente de los tanques de desgasificación.

**Las MTD para el poliestireno son:**

- reducir y controlar las emisiones procedentes del almacenamiento, utilizando una o varias de las siguientes técnicas:
  - minimización de la variación del nivel
  - utilización de conductos compensadores de gases
  - implantación de techos flotantes (sólo en tanques de gran tamaño)
  - condensadores instalados
  - recuperación de los gases de los respiraderos para su tratamiento;
- recuperar todas las corrientes de purga y las de los respiraderos de los reactores;
- recoger y tratar los gases de escape originados en la granulación; normalmente los gases de la sección de granulación se aspiran y se tratan junto a aquellos que provienen de las corrientes de purga y los respiraderos de los reactores; esto se utiliza únicamente en los procesos de producción de poliestireno de uso general (GPPS) y de poliestireno de alto impacto (HIPS);
- reducir las emisiones provenientes de los procesos de preparación de poliestireno expandido (EPS) mediante una o varias de las siguientes técnicas u otras equivalentes:
  - conductos compensadores de vapor
  - condensadores
  - recuperación de los gases de los respiraderos para su tratamiento posterior;
- reducir las emisiones de los sistemas de disolución en los procesos de producción de HIPS mediante una o varias de las siguientes técnicas:
  - ciclones para separar el aire neumático
  - sistemas de bombeo de alta concentración
  - sistemas continuos de disolución
  - conductos compensadores de vapor
  - recuperación de los gases de los respiraderos para su tratamiento posterior;
  - condensadores.

**Las MTD para el policloruro de vinilo son:**

- emplear instalaciones adecuadas para el almacenamiento de la materia prima, el monómero de cloruro de vinilo (VCM), que estén diseñadas y se mantengan de tal forma que impidan las fugas y la consecuente contaminación de la atmósfera, el suelo y el agua:
  - almacenar el VCM en tanques refrigerados a presión atmosférica o
  - almacenar el VCM en tanques presurizados a temperatura ambiente y
  - evitar las emisiones de VCM instalando en los tanques condensadores de reflujo refrigerados y/o
  - evitar las emisiones de VCM dotando a los tanques de conexiones a sistemas de recuperación de VCM o a un equipo apropiado de tratamiento de gases de respiradero;
- impedir emisiones procedentes de las distintas conexiones al descargar VCM mediante:
  - el uso de conductos compensadores de vapor y/o
  - la captura y tratamiento del VCM originado en las conexiones antes de que se produzca la separación;
- reducir las emisiones de VCM residuales de los reactores combinando apropiadamente las siguientes técnicas:
  - reducción de la frecuencia de apertura de los reactores
  - despresurización del reactor tras dirigir los gases del respiradero al sistema de recuperación de VCM
  - evacuación de los contenidos líquidos a depósitos cerrados
  - lavado y aclarado del reactor con agua
  - drenado de esta agua al sistema de separación (*stripping*)
  - limpieza a vapor y/o aclarado con un gas inerte para eliminar toda presencia de trazas de VCM, llevando después los gases al sistema de recuperación de VCM;
- emplear un proceso de separación (*stripping*) para la suspensión o el látex y así obtener un contenido bajo de VCM en el producto;
- tratar las aguas residuales con una combinación de:
  - separación (*stripping*)
  - floculación
  - depuración biológica del agua residual;
- impedir las emisiones de polvo en los procesos de secado a través de ciclones para el PVC en suspensión, filtros textiles para el PVC en microsuspensión y filtros de varias mangas para el PVC en emulsión;
- tratar las emisiones de VCM originadas en el sistema de recuperación mediante una o varias de las siguientes técnicas:
  - absorción
  - adsorción
  - oxidación catalítica
  - incineración;
- prevenir y controlar emisiones fugitivas de VCM que provengan de juntas y conexiones del equipo;
- evitar emisiones accidentales de VCM de los reactores de polimerización mediante una o varias de las siguientes técnicas:
  - instrumentación específica de control de las materias primas que entran en el reactor y de las condiciones de funcionamiento
  - sistemas de inhibidores químicos para detener la reacción
  - capacidad de refrigeración de emergencia del reactor



- energía de emergencia para el proceso de agitado (únicamente para catalizadores insolubles en agua)
- capacidad controlada de los respiraderos de emergencia para dirigir los gases al sistema de recuperación de VCM.

**Las MTD para el poliéster insaturado (UP) son:**

- tratar los gases de salida con una o varias de las siguientes técnicas:
  - oxidación térmica
  - carbón activo
  - lavadores de glicol
  - cámaras de sublimación;
- tratar químicamente el agua residual, que se origina principalmente en la reacción (en su mayor parte junto a gas residual).

**Las MTD para la producción de ESBR son:**

- diseñar y mantener adecuadamente los tanques de almacenamiento de la instalación de tal forma que impidan las fugas y la consecuente contaminación de la atmósfera, el suelo y el agua y utilizar una o varias de las siguientes técnicas de almacenamiento:
  - minimizar la variación del nivel (sólo en plantas integradas)
  - conductos compensadores de gas (únicamente en tanques próximos entre sí)
  - techos flotantes (sólo en tanques de gran tamaño)
  - condensadores para los gases de los respiraderos
  - separación (*stripping*) mejorada del estireno
  - recuperación de los gases de respiradero para su tratamiento exterior (normalmente incineración);
- controlar y minimizar las emisiones difusas (fugitivas) empleando las siguientes técnicas u otras equivalentes:
  - control de las bridas, bombas, juntas, etc.
  - mantenimiento preventivo
  - muestreo en circuito cerrado
  - actualizaciones de las instalaciones: juntas mecánicas en tándem, válvulas a prueba de fugas, juntas mejoradas;
- recoger los gases de los respiraderos de los equipos utilizados en el proceso y tratarlos (normalmente incineración);
- reciclar el agua;
- depurar el agua residual con tratamientos biológicos o técnicas equivalentes;
- minimizar el volumen de residuos peligrosos a través de una buena separación y recogerlos para enviarlos a tratamiento externo;
- minimizar el volumen de residuos no peligrosos a través de una buena gestión y reciclado fuera de la propia instalación.

**La MTD para los cauchos polimerizados en solución que contienen butadieno es:**

- eliminar los disolventes del producto mediante una o ambas de las siguientes técnicas o bien otras equivalentes:
  - desvolatilización en la fase de extrusión
  - separación (*stripping*) con vapor.

### **La MTD para las poliamidas es:**

- tratar los gases de escape que se obtienen en los procesos de producción de poliamidas a través de lavadores húmedos.

### **Las MTD para fibras de polietilentereftalato (PET) son:**

- aplicar un pretratamiento de las aguas residuales, como pueden ser una o varias de las siguientes técnicas:
  - separación (*stripping*)
  - reciclado
  - o equivalenteantes de enviar el agua residual generada en la producción de PET a una depuradora de aguas residuales;
- tratar las corrientes de gas residual provenientes de la producción de PET mediante oxidación catalítica o técnicas equivalentes.

### **Las MTD para fibras de viscosa son:**

- utilizar las hiladoras en recintos cerrados;
- condensar el gas de salida de proceso de hilado para recuperar el CS<sub>2</sub> y reciclarlo de nuevo en el proceso;
- recuperar el CS<sub>2</sub> de los flujos de gases de salida mediante adsorción en carbón activo; según sea la concentración de H<sub>2</sub>S en los gases de salida, existen varias técnicas para la recuperación por adsorción de CS<sub>2</sub>;
- utilizar procesos de desulfuración de los gases de salida basados en oxidación catalítica con producción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; en función de los flujos de masa y de las concentraciones, hay disponibles diferentes procesos para la oxidación de los gases de salida que contengan azufre;
- recuperar sulfatos de los baños de hilatura; una MTD es eliminar del agua residual los sulfatos en forma de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; el subproducto obtenido tiene valor económico y por tanto se vende;
- reducir el Zn de las aguas residuales mediante precipitación alcalina seguida de una precipitación de sulfuro;
- emplear técnicas anaeróbicas de reducción de sulfatos en masas de agua sensibles;
- utilizar incineradores de lecho fluidizado para quemar residuos no peligrosos y recuperar el calor producido para la producción de vapor o energía.

### **6) Niveles de consumo y emisión asociados a las MTD**

Teniendo en cuenta tanto las MTD genéricas como las específicas, los siguientes niveles de consumo y emisión están asociados a las MTD (véase la tabla siguiente):

	VOC (g/t)	Polvo (g/t)	Demanda química de oxígeno (COD) (g/t)	Sólidos en suspensión (g/t)	Energía directa (GJ/t)	Residuos peligrosos (kg/t)
<b>LDPE</b>	Nuevas: 700 - 1100 Existentes: 1100 - 2100	17	19 - 30		Conducto: 2,88 - 3,24 * Autoclave: 3,24 - 3,60	1,8 - 3,0
<b>Copolímeros LDPE</b>	2000	20			4,50	5,0
<b>HDPE</b>	Nuevas: 300 - 500 Existentes: 500 - 1800	56	17		Nuevas: 2,05 Existentes: 2,05 - 2,52	3,1
<b>LLDPE</b>	Nuevas: 200 - 500 Existentes: 500 - 700	11	39		Nuevas: 2,08 Existentes: 2,08 - 2,45	0,8
<b>GPPS</b>	85	20	30	10	1,08	0,5
<b>HIPS</b>	85	20	30	10	1,48	0,5
<b>EPS</b>	450 - 700	30			1,80	3,0
<b>S-PVC</b>	VCM: 18 - 45 <b>Opinión divergente: 18 - 72</b>	10 - 40	50 - 480	10**		0,01 - 0,055
<b>E-PVC</b>	100 - 500 <b>Opinión divergente: 160 - 700</b>	50 - 200	50 - 480	10**		0,025 - 0,075
<b>UP</b>	40 - 100	5 - 30			2 - 3,50	7
<b>ESBR</b>	170 - 370		150 - 200			
* Queda excluido un posible valor positivo de 0 a 0,72 GJ/t de vapor a baja presión (depende de las posibilidades de exportación del vapor a baja presión). «Nuevas» y «Existentes» se refieren a las instalaciones. ** Así mismo se alcanza 1 - 12 g/t de AOX en las fábricas de producción de PVC o en las fábricas combinadas con producción de PVC						
	S al aire (kg/t)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> al agua (kg/t)	COD (g/t)	Zn al agua (g/t)	Energía directa (GJ/t)	Residuos peligrosos (kg/t)
<b>Fibras discontinuas de viscosa</b>	12 - 20	200 - 300	3000 - 5000	10 - 50	20 - 30	0,2 - 2,0

Tres Estados miembros pidieron que se registrase la opinión divergente mantenida en cuanto a los niveles de emisión asociados a las MTD en las emisiones de VCM al aire en la producción de PVC. Los niveles de emisión asociados a las MTD (BAT AEL) que los tres Estados miembros propusieron se muestran en la tabla.

El argumento que dieron para la opinión divergente es el siguiente: *El valor superior del intervalo corresponde a las fábricas pequeñas. El amplio margen de los BAT AEL no corresponde a valores de distintas MTD sino a la fabricación de diferentes mezclas de productos. Cualquier BAT AEL dentro de este margen se corresponde con fábricas que utilizan MTD en todos sus procesos.*

## 7) Observaciones finales

Entre 2003 y 2005 se efectuó el intercambio de información sobre las mejores técnicas disponibles para la fabricación de polímeros. El proceso de intercambio de información fue fructífero y se consiguió un elevado grado de consenso durante la reunión final del grupo de

trabajo técnico y después de ella. Solamente se registró una opinión divergente en lo relativo a los niveles de emisión asociados a las MTD en la producción de PVC.

Mediante sus programas de IDT, la Comunidad Europea lanza y apoya una serie de proyectos sobre tecnologías limpias, tecnologías emergentes de tratamiento y reciclado de efluentes, y estrategias de gestión. Estos proyectos podrían aportar una contribución útil para futuras revisiones del BREF. Por tanto, se ruega a los lectores que informen a la Oficina Europea de Prevención y Control Integrados de la Contaminación (EIPPCB) de todos los resultados de las investigaciones relativas al ámbito tratado en el BREF (véase también su prefacio).

## PREFACIO

### 1. Categoría del presente documento

Salvo que se indique lo contrario, las referencias a «la Directiva» que figuran en el presente documento remiten a la Directiva del Consejo 96/61/CE relativa a la prevención y al control integrados de la contaminación (IPPC). Tanto esta Directiva como el presente documento son pertinentes sin perjuicio de las disposiciones sobre salud y seguridad en el trabajo.

Este documento forma parte de una serie que presenta los resultados de un intercambio de información entre los Estados miembros y los sectores correspondientes acerca de las mejores técnicas disponibles (MTD), las prescripciones de control correspondientes y su evolución. Se trata de un documento publicado por la Comisión Europea, con arreglo al apartado 2 del artículo 16 de la Directiva, y, por consiguiente, debe tenerse en cuenta cuando se determinen las MTD, de conformidad con el anexo IV de la Directiva].

### 2. Preceptos legales pertinentes de la Directiva IPPC y definición de MTD

Con objeto de ayudar al lector a comprender el contexto legal en el que se ha redactado este documento, se describen en este prefacio las disposiciones más importantes de la Directiva IPPC, incluida la definición del término «mejores técnicas disponibles» (MTD). Esta descripción es inevitablemente incompleta y tiene una utilidad exclusivamente informativa. No tiene valor legal y no altera ni menoscaba en modo alguno las disposiciones propiamente dichas de la Directiva.

La Directiva tiene por objeto la prevención y el control integrados de la contaminación procedente de las actividades que figuran en el anexo I, con el fin de alcanzar un nivel elevado de protección del medio ambiente considerado en su conjunto. El fundamento jurídico de la Directiva se refiere a la protección ambiental. Su aplicación deberá tener en cuenta asimismo otros objetivos comunitarios, como la competitividad de la industria comunitaria, para contribuir así al desarrollo sostenible.

Más específicamente, establece un sistema de permisos para ciertas categorías de instalaciones industriales, que invita tanto a los titulares de las explotaciones como a las autoridades reglamentarias a realizar un análisis integral y global del potencial de contaminación y consumo de la instalación. El objetivo general de este enfoque integrado deberá ser la mejora de la gestión y el control de los procesos industriales para garantizar un nivel elevado de protección del medio ambiente en su conjunto. Para este enfoque es fundamental el principio general establecido en el artículo 3, por el que los titulares de las explotaciones deberán tomar todas las medidas preventivas apropiadas frente a la contaminación, en especial mediante la aplicación de las mejores técnicas disponibles que permitan mejorar sus prestaciones ecológicas.

El término «mejores técnicas disponibles» se define en el apartado 11 del artículo 2 de la Directiva como «la fase más eficaz y avanzada de desarrollo de las actividades y de sus modalidades de explotación, que demuestren la capacidad práctica de determinadas técnicas para constituir, en principio, la base de los valores límite de emisión destinados a evitar o, cuando ello no sea practicable, reducir en general las emisiones y el impacto en el conjunto del medio ambiente». El apartado 11 del artículo 2 continúa con la siguiente aclaración adicional de la citada definición:

«técnicas»: la tecnología utilizada junto con la forma en que la instalación esté diseñada, construida, mantenida, explotada y paralizada;

«disponibles»: las técnicas desarrolladas a una escala que permita su aplicación en el contexto del sector industrial correspondiente, en condiciones económica y técnicamente viables, teniendo en consideración los costes y los beneficios, tanto si las técnicas se utilizan o producen en el Estado miembro correspondiente como si no, siempre que el titular pueda tener acceso a ellas en condiciones razonables;

«mejores»: las técnicas más eficaces para alcanzar un alto nivel general de protección del medio ambiente en su conjunto.

Además, el anexo IV de la Directiva contiene una lista de «aspectos que deben tenerse en cuenta con carácter general o en un supuesto particular cuando se determinen las mejores técnicas disponibles (...), teniendo en cuenta los costes y ventajas que pueden derivarse de una acción y los principios de precaución y prevención». Estos aspectos incluyen la información publicada por la Comisión de acuerdo con el apartado 2 del artículo 16.

Las autoridades competentes responsables de la concesión de permisos deberán tener en cuenta los principios generales establecidos en el artículo 3 a la hora de determinar las condiciones del permiso. Estas condiciones deberán especificar los valores límite de emisión, complementados o sustituidos, en su caso, por parámetros o medidas técnicas equivalentes. De acuerdo con el apartado 4 del artículo 9 de la Directiva, estos valores límite de emisión, parámetros y medidas técnicas equivalentes deberán basarse, sin perjuicio del cumplimiento de las normas de calidad ambiental, en las mejores técnicas disponibles, sin prescribir la utilización de una técnica o tecnología específica, sino tomando en consideración las características técnicas de la instalación de que se trate, su implantación geográfica y las condiciones locales del medio ambiente. En todos los casos, las condiciones del permiso deberán incluir disposiciones relativas a la reducción de la contaminación a larga distancia o transfronteriza y garantizar un nivel elevado de protección del medio ambiente en su conjunto.

Los Estados miembros tienen la obligación, de acuerdo con el artículo 11 de la Directiva, de velar por que las autoridades competentes estén al corriente o sean informadas acerca de la evolución de las MTD.

### **3. Finalidad del presente documento**

El apartado 2 del artículo 16 de la Directiva exige que la Comisión organice «un intercambio de información entre los Estados miembros y las industrias correspondientes acerca de las mejores técnicas disponibles, las prescripciones de control relacionadas y su evolución» y que publique los resultados de tal intercambio.

La finalidad del intercambio de información se establece en el considerando 25 de la Directiva, que estipula que «los avances y el intercambio de información en la Comunidad sobre las mejores técnicas disponibles contribuirán a reducir los desequilibrios tecnológicos a nivel de la Comunidad, ayudarán a la divulgación mundial de los valores límite establecidos y de las técnicas empleadas en la Comunidad y, asimismo, ayudarán a los Estados miembros para la aplicación eficaz de la presente Directiva».

La Comisión (DG Medio Ambiente) creó un Foro de Intercambio de Información (IEF, por sus siglas en inglés) para contribuir al trabajo previsto en el apartado 2 del artículo 16, y al amparo del IEF se han creado varios grupos de trabajo técnicos. Tanto en el IEF como en los grupos de trabajo técnicos participan representantes de los Estados miembros y de la industria correspondiente, tal como se establece en el apartado 2 del artículo 16.

La finalidad de esta serie de documentos consiste en reflejar con precisión el intercambio de información que ha tenido lugar con arreglo a lo previsto en el apartado 2 del artículo 16 y facilitar información de referencia que las autoridades competentes deberán tomar en consideración a la hora de establecer las condiciones de los permisos. La información de interés que contienen estos documentos con respecto a las MTD hace de ellos valiosas herramientas para mejorar las prestaciones ecológicas.

#### **4. Fuentes de información**

El presente documento constituye un resumen de la información obtenida de varias fuentes, con inclusión, en particular, de los conocimientos de los grupos creados para asistir a la Comisión en su trabajo, y verificada por los servicios de la Comisión. Se agradecen todas estas aportaciones.

#### **5. Cómo entender y utilizar el presente documento**

La información que contiene el presente documento tiene por objeto servir de punto de partida para la determinación de las MTD en casos específicos. A la hora de determinar las MTD y establecer las condiciones de concesión del permiso basadas en dichas técnicas, deberá tenerse siempre en cuenta el objetivo general de lograr un nivel elevado de protección del medio ambiente en su conjunto.

En la siguiente parte de este apartado se describe el tipo de información que se incluye en cada apartado del documento.

El capítulo 1 proporciona información general sobre el sector industrial específico. El capítulo 2 proporciona información general sobre los procesos y técnicas que se emplean en el sector. Los capítulos 3 al 11 facilitan información general, información sobre los procesos industriales utilizados y datos e información acerca de los niveles de emisión y consumo actuales, que reflejan la situación en las instalaciones existentes de polímeros y grupos de polímeros específicos en el momento de la redacción de este documento.

El capítulo 12 describe con mayor detalle la reducción de emisiones y demás técnicas consideradas las más relevantes para determinar MTD y establecer las condiciones de los permisos a partir de las MTD. Esta información incluye los niveles de consumo y emisión que se consideran alcanzables utilizando la técnica, una idea aproximada de los costes y las cuestiones que puedan surgir en distintos medios relacionadas con la técnica, y hasta qué punto la técnica se puede aplicar a los varios tipos de instalaciones que requieren permisos IPPC, por ejemplo, instalaciones nuevas, existentes, grandes o pequeñas. Las técnicas que en general se consideran obsoletas no se han incluido en este documento.

El capítulo 13 presenta las técnicas y los niveles de emisión y consumo que se consideran compatibles con las MTD en un sentido general. La finalidad de este capítulo es proporcionar indicaciones generales sobre los niveles de emisión y consumo que se pueden considerar un punto de referencia adecuado para determinar las condiciones de los permisos basados en las MTD o establecer normas vinculantes generales de acuerdo con el apartado 8 del artículo 9. Sin embargo, hay que recordar que este documento no propone valores límite de emisión. Para determinar las condiciones adecuadas de los permisos hay que tener en cuenta factores locales y específicos del emplazamiento, como las características técnicas de la instalación en concreto, la ubicación geográfica y las condiciones ambientales del lugar. En el caso de las instalaciones existentes, también es necesario tener en consideración la viabilidad económica y técnica de una posible mejora. Además, en muchos casos, el propio objetivo de asegurar un nivel elevado de protección del medio ambiente en su conjunto implica establecer criterios de compensación entre los distintos tipos de impactos ambientales, y estos criterios suelen estar influenciados por consideraciones locales.

A pesar de que, en este documento, se intentan tratar algunas de estas cuestiones, no es posible analizarlas todas en profundidad. Por lo tanto, las técnicas y niveles que se presentan en el capítulo 11 no son necesariamente adecuados para todas las instalaciones. Por otra parte, la obligación de asegurar un nivel elevado de protección del medio ambiente, incluido minimizar la contaminación a larga distancia y transfronteriza, implica que las condiciones de los permisos no se pueden determinar únicamente a partir de las consideraciones locales. Por ello, resulta sumamente importante que las autoridades que elaboran los permisos tengan en cuenta toda la información que contiene este documento.

## **Prefacio**

---

Puesto que las mejores técnicas disponibles pueden variar con el tiempo, este documento se revisará y se actualizará cuando se considere oportuno. Cualquier comentario o sugerencia se puede enviar a la Oficina Europea IPPC del Instituto de Prospectiva Tecnológica (IPTS) a través de la siguiente dirección:

Edificio Expo, c/ Inca Garcilaso, s/n, E-41092 Sevilla, España

Teléfono: +34 95 4488 284

Fax: +34 95 4488 426

Correo electrónico: [JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu](mailto:JRC-IPTS-EIPPCB@ec.europa.eu)

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



---

# Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles en el ámbito de la producción de polímeros

RESUMEN.....	I
PREFACIO.....	XI
ÁMBITO DE APLICACIÓN.....	XXV
<b>1 INFORMACIÓN GENERAL SOBRE LA PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS.....</b>	<b>1</b>
1.1 Definición.....	1
1.2 Estructura.....	1
1.3 Propiedades.....	4
1.3.1 Propiedades generales.....	4
1.3.2 Propiedades térmicas.....	4
1.4 Usos principales.....	5
1.4.1 Campos de aplicación.....	5
1.4.2 Métodos de procesamiento.....	6
1.5 Productos principales.....	6
1.5.1 Polímeros derivados de petróleo crudo.....	6
1.5.2 Polímeros derivados de recursos renovables.....	8
1.5.3 Polímeros biodegradables.....	8
1.6 Producción y mercado.....	9
1.6.1 Generalidades.....	9
1.6.2 Alemania.....	14
1.6.3 Francia.....	15
1.6.4 España.....	17
1.6.5 Bélgica.....	19
<b>2 PROCESOS Y TÉCNICAS GENERALES QUE SE APLICAN EN LA PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS.....</b>	<b>21</b>
2.1 Materias primas y requisitos de las materias primas.....	21
2.2 Energía.....	22
2.3 Reacciones químicas.....	22
2.3.1 Polimerización (reacción de crecimiento de la cadena).....	23
2.3.2 Policondensación (reacción de crecimiento gradual).....	25
2.3.3 Poliadicción.....	26
2.4 Procesos de producción.....	27
2.4.1 Polimerización en suspensión.....	27
2.4.2 Polimerización en masa.....	28
2.4.3 Polimerización en emulsión.....	28
2.4.4 Polimerización en fase gaseosa.....	29
2.4.5 Polimerización en solución.....	29
2.4.6 Resumen de los procesos.....	30
<b>3 POLIOLEFINAS.....</b>	<b>31</b>
3.1 Información general.....	31
3.1.1 Polietileno.....	31
3.1.2 Polipropileno (PP).....	34
3.2 Procesos y técnicas aplicados en la producción de poliolefinas.....	35
3.2.1 Procesos alternativos.....	35
3.2.2 Polietileno de baja densidad.....	38
3.2.3 Polietileno de alta densidad.....	42
3.2.4 Polietileno lineal de baja densidad.....	50
3.2.5 Polipropileno.....	52
3.3 Niveles de emisión y consumo actuales.....	62
3.3.1 Polietileno de baja densidad (LDPE).....	62
3.3.2 Copolímeros de LDPE (copolímero de acetato de etileno-vinilo, EVA).....	63
3.3.3 Polietileno de alta densidad (HDPE).....	64
3.3.4 Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE).....	65
3.3.5 Polipropileno (PP).....	66
3.3.6 Parámetros económicos para la producción de polietileno.....	67
<b>4 POLIESTIRENO.....</b>	<b>69</b>

4.1	Información general.....	69
4.1.1	Poliestireno de uso general (GPPS).....	69
4.1.2	Poliestireno de alto impacto (HIPS).....	70
4.1.3	Poliestireno expandible (EPS).....	71
4.2	Procesos y técnicas aplicados en la producción del poliestireno.....	72
4.2.1	Resumen del proceso.....	72
4.2.2	Proceso de poliestireno de uso general (GPPS).....	75
4.2.3	Proceso de poliestireno de alto impacto (HIPS).....	78
4.2.4	Proceso de poliestireno expandible (EPS).....	81
4.3	Niveles actuales de emisión y consumo.....	84
4.3.1	Poliestireno de uso general (GPPS).....	84
4.3.2	Poliestireno de alto impacto (HIPS).....	86
4.3.3	Poliestireno expandible (EPS).....	88
<b>5</b>	<b>CLORURO DE POLIVINILO.....</b>	<b>91</b>
5.1	Información general.....	91
5.2	Procesos y técnicas aplicados en la producción de cloruro de polivinilo.....	94
5.2.1	Materias primas.....	94
5.2.2	Suministro, almacenamiento y descarga del monómero de cloruro de vinilo (VCM).....	94
5.2.3	Polimerización.....	95
5.2.4	Separación ( <i>stripping</i> ).....	99
5.2.5	Secado.....	99
5.2.6	Tamizado y triturado.....	100
5.2.7	Recuperación del VCM.....	100
5.2.8	Tratamiento del agua.....	101
5.3	Niveles actuales de emisión y consumo.....	101
5.3.1	Estándares del sector.....	102
5.3.2	Emisiones.....	103
5.3.3	Consumo de energía.....	104
5.3.4	Datos de emisión de una instalación de ejemplo de S-PVC.....	104
<b>6</b>	<b>POLIÉSTER INSATURADO.....</b>	<b>107</b>
6.1	Información general.....	107
6.2	Procesos y técnicas aplicados para la producción de poliésteres insaturados.....	109
6.2.1	Materias primas.....	109
6.2.2	Cuestiones de seguridad ante los riesgos del proceso.....	111
6.2.3	Distribución y funcionamiento de la planta.....	111
6.2.4	Almacenamiento.....	112
6.2.5	Policondensación.....	112
6.2.6	Endurecimiento.....	116
6.3	Niveles actuales de emisión y consumo.....	117
6.3.1	Datos de emisión y consumo de las instalaciones de ejemplo.....	119
6.3.2	Fuentes de impacto ambiental.....	119
<b>7</b>	<b>CAUCHO ESTIRENO-BUTADIENO POLIMERIZADO EN EMULSIÓN.....</b>	<b>121</b>
7.1	Información general.....	121
7.2	Procesos y técnicas aplicados en la producción de caucho estireno-butadieno en emulsión.....	123
7.2.1	Preparación de balas de caucho.....	125
7.2.2	Aceite diluyente.....	126
7.2.3	Látex ESBR.....	126
7.2.4	Parámetros técnicos.....	127
7.3	Niveles actuales de emisión y consumo.....	127
<b>8</b>	<b>CAUCHO POLIMERIZADO EN SOLUCIÓN CON BUTADIENO.....</b>	<b>129</b>
8.1	Información general.....	129
8.1.1	Polibutadieno (caucho de butadieno, BR).....	130
8.1.2	Caucho estireno-butadieno en solución (SSBR).....	131
8.1.3	Copolímero en bloque de estireno-butadieno (SBC).....	131
8.2	Procesos y técnicas aplicados.....	132
8.2.1	Sección de purificación.....	133
8.2.2	Sección de polimerización.....	134
8.2.3	Sección de hidrogenación.....	134
8.2.4	Sección de mezcla.....	134
8.2.5	Eliminación y recuperación del disolvente.....	135
8.2.6	Parámetros técnicos de las plantas típicas en solución.....	137

8.3	Niveles actuales de emisión y consumo .....	138
<b>9</b>	<b>POLIAMIDAS .....</b>	<b>139</b>
9.1	Información general .....	139
9.2	Procesos y técnicas aplicados en la producción de poliamidas .....	141
9.2.1	Poliamida 6 .....	141
9.2.2	Poliamida 66 .....	144
9.2.3	Técnicas de hilado.....	148
9.3	Niveles actuales de emisión y consumo .....	153
9.3.1	Producción de poliamidas .....	153
9.3.2	Hilado de poliamidas .....	153
9.3.3	Fuentes potenciales de contaminación en los procesos de poliamida .....	153
<b>10</b>	<b>FIBRAS DE TEREFTALATO DE POLIETILENO.....</b>	<b>161</b>
10.1	Información general .....	161
10.2	Procesos y técnicas aplicados en la producción de fibras PET .....	162
10.2.1	Policondensación continua a partir de ácido de dimetil-tereftálico (DMT) .....	162
10.2.2	Policondensación continua a partir de ácido tereftálico (TPA).....	163
10.2.3	Postcondensación continua en estado sólido.....	164
10.2.4	Postcondensación discontinua en estado sólido .....	166
10.2.5	Policondensación discontinua a partir de DMT .....	167
10.2.6	Producción de virutas de hilatura .....	168
10.2.7	Producción de fibras discontinuas.....	169
10.2.8	Producción de hilos de filamento .....	170
10.3	Niveles actuales de emisiones y consumos .....	171
10.3.1	Policondensación continua a partir de DMT, TPA y procesos discontinuos DMT en unidades de policondensación discontinua .....	171
10.3.2	Procesos de postcondensación .....	173
10.3.3	Procesamiento de PET .....	174
<b>11</b>	<b>PRODUCCIÓN DE FIBRAS DE VISCOSA.....</b>	<b>175</b>
11.1	Información general .....	175
11.2	Procesos y técnicas aplicados en la producción de fibras de viscosa .....	175
11.2.1	Procesos y productos.....	175
11.2.2	Producción de fibras discontinuas.....	177
11.2.3	Producción de hilos de filamento .....	179
11.2.4	Fibras Lyocell .....	180
11.3	Niveles actuales de emisiones y consumos .....	181
<b>12</b>	<b>TÉCNICAS A TENER EN CUENTA PARA DETERMINAR LAS MTD PARA LA PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS .....</b>	<b>185</b>
12.1	Técnicas genéricas .....	186
12.1.1	Herramientas de gestión ambiental .....	186
12.1.2	Diseño del equipo .....	194
12.1.3	Evaluación y medición de pérdidas fugitivas.....	195
12.1.4	Control y mantenimiento del equipo .....	196
12.1.5	Reducción de las emisiones de polvo.....	197
12.1.6	Minimización de las paradas y puestas en marcha de la instalación .....	199
12.1.7	Sistemas de contención .....	199
12.1.8	Prevención de la contaminación del agua .....	200
12.1.9	Postratamiento de los flujos de purga con aire procedente de la zona de acabado y de los respiraderos del reactor .....	201
12.1.10	Sistemas de combustión en antorcha y minimización de los flujos de combustión en antorcha.....	203
12.1.11	Uso de energía y vapor procedente de plantas de cogeneración .....	204
12.1.12	Recuperación del calor de la reacción exotérmica mediante la generación de vapor de baja presión .....	205
12.1.13	Uso de una bomba de engranajes en lugar o en combinación con una extrusora.....	206
12.1.14	Extrusión de la formulación .....	208
12.1.15	Reutilización de los residuos.....	208
12.1.16	Sistemas de transporte con válvulas de inspección ( <i>pigs</i> ).....	209
12.1.17	Tanque de almacenamiento para las aguas residuales.....	211
12.1.18	Depuración de las aguas residuales.....	212
12.2	Técnicas para la fabricación de PE.....	213
12.2.1	Recuperación de monómeros de los compresores de émbolo .....	213

12.2.2	Recogida de los efluentes gaseosos de las extrusoras.....	214
12.2.3	Emisiones de las secciones de acabado y almacenamiento del producto .....	215
12.2.4	Aumento de la concentración del polímero en el sistema del reactor hasta el máximo posible .....	222
12.2.5	Entrega del producto con la forma original de las partículas.....	223
12.2.6	Sistemas de agua de refrigeración con circuito cerrado.....	224
12.3	Técnicas para la fabricación de PS .....	225
12.3.1	Poliestireno de uso general (GPPS).....	226
12.3.2	Poliestireno de alto impacto (HIPS).....	227
12.3.3	Poliestireno expandible (EPS).....	228
12.4	Técnicas para la fabricación de PVC .....	228
12.4.1	Prevención de emisiones de las instalaciones de almacenamiento .....	228
12.4.2	Prevención de emisiones de las instalaciones de descarga de VCM .....	229
12.4.3	Prevención de emisiones procedentes de la polimerización .....	230
12.4.4	Desgasificación.....	231
12.4.5	Prevención de emisiones de polvo procedente del secado.....	233
12.4.6	Tratamiento de los gases de escape procedentes del sistema de recuperación .....	234
12.4.7	Prevención y control de las emisiones fugitivas de VCM .....	235
12.4.8	Prevención de emisiones accidentales de VCM .....	236
12.5	Técnicas para la producción de poliéster insaturado (UP).....	237
12.5.1	Tecnologías para el tratamiento de los residuos gaseosos .....	237
12.5.2	Depuración térmica de las aguas residuales .....	238
12.5.3	Depuración biológica de las aguas residuales.....	239
12.6	Técnicas para la fabricación de caucho de estireno-butadieno en emulsión (ESBR) .....	240
12.6.1	Almacenamiento.....	241
12.7	Técnicas para la producción de fibra de viscosa.....	242
12.7.1	Recinto de las continuas de hilar .....	242
12.7.2	Recuperación del CS <sub>2</sub> mediante condensación.....	242
12.7.3	Recuperación de CS <sub>2</sub> mediante adsorción en carbono activado .....	244
12.7.4	Desulfuración con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – producción .....	246
12.7.5	Recuperación de sulfato de los baños de hilatura .....	248
12.7.6	Depuración de flujos de aguas residuales que contengan ZnSO <sub>4</sub> .....	249
12.7.7	Reducción de sulfato anaerobia .....	250
12.7.8	Tratamiento de residuos no peligrosos .....	251
12.7.9	Depuración biológica de las aguas residuales.....	252
<b>13</b>	<b>MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES .....</b>	<b>255</b>
13.1	MTD genéricas .....	257
13.2	MTD para la producción de poliefinas .....	261
13.3	MTD para la producción de poliestireno .....	265
13.4	MTD para la producción de PVC .....	269
13.5	MTD para la producción de poliéster insaturado.....	272
13.6	MTD para la producción de ESBR.....	273
13.7	MTD para la producción de cauchos polimerizados en solución que contienen butadieno.....	274
13.8	MTD para la producción de poliamidas.....	274
13.9	MTD para la producción de fibras de tereftalato de polietileno .....	275
13.10	MTD para la producción de fibras de viscosa .....	275
<b>14</b>	<b>TÉCNICAS EMERGENTES .....</b>	<b>277</b>
14.1	Proceso catalítico con regeneración de calor para la recuperación de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> en la producción de fibras de viscosa.....	277
<b>15</b>	<b>OBSERVACIONES FINALES.....</b>	<b>279</b>
	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>281</b>
	<b>GLOSARIO.....</b>	<b>283</b>
	<b>ANEXOS .....</b>	<b>291</b>

---

## Lista de figuras

Figura 1.1: Estructuras básicas de polímeros .....	1
Figura 1.2: Composición química de los copolímeros lineales AB.....	2
Figura 1.3: Composición de un copolímero ramificado injertado.....	2
Figura 1.4: Curvas de distribución de la masa molar normalizada de dos muestras distintas de polietileno.....	3
Figura 1.5: Usos principales de los polímeros en 2003.....	5
Figura 1.6: Clasificación de los polímeros termoplásticos.....	7
Figura 1.7: Crecimiento de la producción de polímeros en comparación con el acero y el aluminio.....	9
Figura 1.8: Consumo anual de polímeros per cápita en la UE-15.....	10
Figura 1.9: Evolución y tendencia de los márgenes de los polímeros de gran consumo (por ejemplo, el polipropileno).....	12
Figura 1.10: Evolución de los márgenes de los plásticos de ingeniería (por ejemplo, tereftalato de polibutileno, polioximetileno y poliamida).....	14
Figura 1.11: Porcentaje de la industria química española en el PIB del país.....	18
Figura 2.1: Esquema de producción general.....	21
Figura 2.2: Polimerización por apertura de un doble enlace (por ejemplo, etileno).....	23
Figura 2.3: Curva energética de la homopolimerización.....	24
Figura 2.4: Esquema de una reacción de policondensación.....	25
Figura 2.5: Esquema de una reacción de poliadición.....	26
Figura 3.1: Estructura molecular de un LDPE.....	32
Figura 3.2: Estructura molecular del HDPE.....	33
Figura 3.3: Distribuciones de la masa molar del HDPE.....	33
Figura 3.4: Estructura molecular del LLDPE.....	33
Figura 3.5: Unidad base de polipropileno.....	34
Figura 3.6: Estructuras moleculares de polipropileno.....	34
Figura 3.7: Diagrama de flujo del proceso de producción de LDPE.....	40
Figura 3.8: Diagrama de flujo de un proceso de HDPE con reactor de agitación continua.....	45
Figura 3.9: Diagrama de flujo de un circuito de HDPE.....	47
Figura 3.10: Diagrama de flujo de un proceso de HDPE en fase gaseosa.....	49
Figura 3.11: Diagrama de flujo del proceso de HDPE en suspensión/fase gaseosa.....	50
Figura 3.12: Diagrama de flujo de un proceso en solución de LLDPE.....	52
Figura 3.13: Diagrama de flujo genérico de un proceso tradicional en suspensión («slurry»).....	56
Figura 3.14: Diagrama de flujo del proceso Spheripol de polipropileno.....	57
Figura 3.15: Diagrama de flujo del proceso en fase gaseosa de polipropileno en lecho fluidizado.....	59
Figura 3.16: Diagrama de flujo del proceso en fase gaseosa de polipropileno con un reactor vertical.....	60
Figura 3.17: Diagrama de flujo del proceso de producción de polipropileno en fase gaseosa con un reactor horizontal.....	61
Figura 3.18: Esquema de interpretación de los datos de emisión y consumo en este apartado.....	62
Figura 4.1: Estructura molecular del poliestireno.....	69
Figura 4.2: Estructura molecular del poliestireno de alto impacto.....	70
Figura 4.3: Propagación en cadena del proceso de poliestireno.....	73
Figura 4.4: Diagrama de flujo del proceso de GPPS.....	76
Figura 4.5: Diagrama de flujo del proceso HIPS.....	79
Figura 4.6: Diagrama de flujo del proceso de EPS.....	82
Figura 5.1: Diagrama de flujo de un proceso de S-PVC.....	96
Figura 5.2: Diagrama de flujo de un proceso de E-PVC.....	98
Figura 6.1: Esquema básico de una reacción de condensación para producir resinas de poliéster insaturado.....	107
Figura 6.2: Diagrama de flujo del proceso de producción de UP.....	112
Figura 7.1: Porcentaje de producción de cauchos sintéticos.....	121
Figura 7.2: Aplicaciones principales del ESBR.....	123
Figura 7.3: Diagrama de flujo del proceso de producción de ESBR.....	124
Figura 8.1: Diagrama de flujo principal de la polimerización en solución.....	133
Figura 9.1: Reacción básica de las poliamidas de tipo AB.....	139
Figura 9.2: Reacción básica de las poliamidas de tipo AA-BB.....	140
Figura 9.3: Aplicaciones principales de las poliamidas.....	140
Figura 9.4: Diagrama de flujo del proceso continuo de PA 6.....	143
Figura 9.5: Diagrama de flujo del proceso discontinuo de PA 6.....	144
Figura 9.6: Diagrama de flujo del proceso de concentración de sal para la producción de PA 66.....	146
Figura 9.7: Diagrama de flujo del proceso continuo de producción de PA 66.....	146
Figura 9.8: Diagrama de flujo del proceso discontinuo de policondensación de PA 66.....	148
Figura 9.9: Diagrama de flujo del proceso de hilado para hilos textiles.....	150

---

Figura 9.10: Diagrama de flujo del proceso de hilado de hilos técnicos .....	151
Figura 9.11: Diagrama de flujo del procesamiento de fibras discontinuas .....	152
Figura 9.12: Diagrama de flujo del procesamiento de hilos BCF .....	152
Figura 10.1: Reacción básica del etilenglicol con ácido tereftálico .....	161
Figura 10.2: Diagrama de flujo del proceso PET DMT .....	163
Figura 10.3: Diagrama de flujo del proceso PET TPA .....	164
Figura 10.4: Diagrama de flujo de una polimerización continua en estado sólido .....	165
Figura 10.5: Vista esquemática del proceso discontinuo en estado sólido .....	166
Figura 10.6: Diagrama de flujo del proceso de DMT con una unidad de policondensación discontinua .....	168
Figura 10.7: Diagrama de flujo de la producción de virutas de hilatura .....	168
Figura 10.8: Diagrama de flujo del hilado de las fibras discontinuas .....	169
Figura 10.9: Diagrama de flujo del acabado de las fibras discontinuas .....	170
Figura 10.10: Diagrama de flujo de la producción de hilos de filamento .....	171
Figura 11.1: Diagrama de flujo del proceso de producción de fibra de viscosa .....	176
Figura 11.2: Diagrama de flujo del proceso Lyocell .....	181
Figura 12.1: Esquema de una bomba de engranajes .....	207
Figura 12.2: Esquema de la condensación de CS <sub>2</sub> en un proceso de producción de fibra de viscosa .....	243
Figura 12.3: Esquema de la depuración biológica de aguas residuales .....	252
Figura 14.1: Desulfuración y producción de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> con doble catalizador .....	277

## Lista de tablas

Tabla 1.1: Consumo de termoplásticos y termoestables en Europa occidental en 2001, 2002 y 2003.....	11
Tabla 1.2: Consumo de plástico por países de los consumidores intermedios en los nuevos Estados miembros y los países de nueva adhesión, 2003.....	11
Tabla 1.3: Consumo de polímeros en los nuevos Estados miembros y los países candidatos según el tipo de plástico.....	12
Tabla 1.4: Costes de las materias primas para el período 1993-1999.....	13
Tabla 1.5: Producción de gran consumo en la UE-25 + Noruega + Suiza.....	13
Tabla 1.6: Capacidad de producción de plásticos de gran consumo en 2003 en Europa occidental.....	13
Tabla 1.7: Estructura de la industria de los polímeros en Alemania en 1998.....	15
Tabla 1.8: Producción de polímeros de gran consumo en Alemania en 2003.....	15
Tabla 1.9: Número de productores alemanes de polímeros de gran consumo.....	15
Tabla 1.10: Cifras económicas principales del sector de la producción de polímeros en Francia en 2000.....	16
Tabla 1.11: Información básica sobre la industria de los polímeros en Francia en el año 2000.....	17
Tabla 1.12: Información sobre la producción de la industria de los polímeros en España en 2002.....	18
Tabla 1.13: Información sobre la producción de los principales polímeros en Bélgica (capacidades en 2003).....	19
Tabla 2.1: Dependencia del grado de polimerización en la tasa de conversión en una reacción de crecimiento gradual.....	26
Tabla 2.2: Producto – matriz del proceso para algunos polímeros.....	30
Tabla 3.1: Crecimiento del consumo de polietileno.....	31
Tabla 3.2: Principales plantas de producción de polietileno en Europa occidental en 2001.....	32
Tabla 3.3: Producción de polipropileno en Europa occidental entre 2000 y 2002.....	34
Tabla 3.4: Parámetros técnicos del LDPE.....	42
Tabla 3.5: Resumen del proceso de HDPE.....	43
Tabla 3.6: Parámetros técnicos del proceso de HDPE.....	50
Tabla 3.7: Parámetros técnicos de LLDPE.....	52
Tabla 3.8: Parámetros técnicos de PP.....	62
Tabla 3.9: Datos sobre las emisiones y el consumo de las plantas de LDPE.....	63
Tabla 3.10: Datos de emisión y consumo por tonelada de copolímero de EVA.....	64
Tabla 3.11: Datos sobre las emisiones y el consumo de las plantas de HDPE.....	65
Tabla 3.12: Datos sobre las emisiones de las plantas de HDPE en Alemania.....	65
Tabla 3.13: Datos sobre las emisiones y el consumo de las plantas de LLDPE.....	66
Tabla 3.14: Parámetros económicos de la producción de polietileno.....	67
Tabla 4.1: Evolución del uso de poliestireno en el mundo en Mt/año.....	69
Tabla 4.2: Fabricantes de PS (GPPS + HIPS) en la UE-15 en 2000.....	71
Tabla 4.3: Fabricantes de EPS en la UE-15 en 2000.....	72
Tabla 4.4: Parámetros técnicos de GPPS.....	76
Tabla 4.5: Resumen del proceso de GPPS.....	77
Tabla 4.6: Parámetros técnicos de HIPS.....	79
Tabla 4.7: Resumen del proceso HIPS.....	80
Tabla 4.8: Parámetros técnicos de EPS.....	82
Tabla 4.9: Resumen del proceso EPS.....	83
Tabla 4.10: Datos sobre las emisiones y consumos por tonelada de producto en las plantas de GPPS.....	84
Tabla 4.11: Fuentes de las emisiones durante el proceso de GPPS.....	85
Tabla 4.12: Datos sobre las emisiones y consumos por tonelada de producto en las plantas de HIPS.....	86
Tabla 4.13: Fuentes de las emisiones durante el proceso de HIPS.....	87
Tabla 4.14: Datos sobre las emisiones y consumos por tonelada de producto en las plantas de EPS.....	88
Tabla 4.15: Fuentes de las emisiones durante el proceso de EPS.....	89
Tabla 5.1: Producción de PVC en Europa occidental.....	92
Tabla 5.2: Emplazamientos europeos de producción y capacidades en kilotoneladas en el año 1999.....	93
Tabla 5.3: Características típicas de los procesos de E-PVC.....	98
Tabla 5.4: Emisiones de VCM según OSPAR y ECVM.....	102
Tabla 5.5: Datos sobre las emisiones procedentes del S-PVC en g/t, según la información proporcionada por ECVM.....	103
Tabla 5.6: Emisiones de polvo y VCM de las plantas de referencia de S-PVC en Alemania.....	103
Tabla 5.7: Datos sobre las emisiones procedentes del E-PVC en g/t, según la información proporcionada por ECVM.....	103
Tabla 5.8: Emisiones de polvo y VCM de las plantas de referencia de E-PVC en Alemania.....	104
Tabla 5.9: Consumo energético típico de los procesos de PVC.....	104
Tabla 5.10: Datos de consumo de la planta de S-PVC.....	104
Tabla 5.11: Emisiones de VCM de distintas fuentes.....	105

Tabla 5.12: Emisiones al agua de las plantas de S-PVC.....	105
Tabla 6.1: Producción de UP en Europa occidental entre 2000 y 2002.....	108
Tabla 6.2: Instalaciones de producción de UP en Europa.....	108
Tabla 6.3: Listados de materias primas de los procesos de producción de UP.....	109
Tabla 6.4: Niveles máximos actuales de emisión y consumo.....	117
Tabla 6.5: Valores de los niveles de emisión y consumo que generan las buenas prácticas en el sector.....	118
Tabla 6.6: Datos sobre el consumo de energía y agua en las plantas de UP.....	119
Tabla 6.7: Datos de las emisiones de las plantas de UP.....	119
Tabla 7.1: Fabricantes europeos de ESBR, ubicaciones y capacidades.....	122
Tabla 7.2: Parámetros técnicos del proceso de ESBR.....	127
Tabla 7.3: Datos de emisión y consumo de las plantas de ESBR (por tonelada de producto).....	127
Tabla 8.1: Proporción del volumen de producción de los principales tipos de caucho sintético.....	129
Tabla 8.2: Empresas y capacidades de las 15 plantas que producen caucho en solución en Europa.....	130
Tabla 8.3: Parámetros técnicos de las plantas típicas en solución.....	137
Tabla 8.4: Niveles de emisión proporcionados por 16 plantas en la UE.....	138
Tabla 9.1: Producción de poliamida en Europa occidental en 2000 – 2002.....	140
Tabla 9.2: Datos sobre las aguas residuales procedentes de la fabricación de poliamida.....	154
Tabla 9.3: Emisiones y consumos de los procesos de producción de poliamida.....	156
Tabla 9.4: Emisiones y consumo del procesamiento de poliamida.....	157
Tabla 9.5: Datos sobre las emisiones y consumo procedentes del proceso de producción continuo de PA 6.....	158
Tabla 9.6: Datos sobre las emisiones y consumo del proceso de producción discontinuo de PA 6.....	158
Tabla 9.7: Datos sobre las emisiones y consumos del proceso de producción continuo de PA 66.....	159
Tabla 9.8: Datos sobre las emisiones y consumos del proceso de producción discontinuo de PA 66.....	159
Tabla 9.9: Datos sobre las emisiones y consumos del proceso de hilo textil.....	160
Tabla 9.10: Datos sobre las emisiones y consumos de los procesos de hilos BCF de PA y fibras discontinuas.....	160
Tabla 10.1: Producción de PET en Europa entre 2000 y 2002.....	161
Tabla 10.2: Parámetros técnicos de la postcondensación continua en estado sólido.....	165
Tabla 10.3: Parámetros técnicos de la postcondensación discontinua en estado sólido.....	167
Tabla 10.4: Datos sobre emisiones y consumo de los procesos de producción de PET.....	172
Tabla 10.5: Datos sobre emisiones y consumo de procesos de postcondensación.....	173
Tabla 10.6: Datos sobre las emisiones y consumos de las técnicas de procesamiento de PET.....	174
Tabla 11.1: Datos sobre las emisiones y consumo de la producción de fibra discontinua de viscosa.....	182
Tabla 11.2: Datos de las emisiones y consumos de la producción de hilos de filamento de viscosa.....	183
Tabla 12.1: Desglose de la información sobre las técnicas que se incluyen en este capítulo.....	185
Tabla 12.2: Factores de coste del diseño de los equipos.....	195
Tabla 12.3: Situación de costes de la aplicación de una nueva bomba.....	195
Tabla 12.4: Eficiencia y efectos cruzados de las técnicas de tratamiento de VOC.....	202
Tabla 12.5: Eficiencia energética de sistemas de cogeneración de distintos tamaños.....	205
Tabla 12.6: Comparación de los costes de un sistema convencional y un sistema de transporte con válvulas de inspección ( <i>pigs</i> ).....	210
Tabla 12.7: Contenido de monómero en un copolímero de EVA con y sin utilizar un equipo de desvolatilización.....	220
Tabla 12.8: Costes de funcionamiento por tonelada de producto de homopolímero (2 IFF) con (B) y sin (A) extrusión con desvolatilización.....	221
Tabla 12.9: Esquema de valoración de las técnicas de reducción de las emisiones para procesos de producción de PS.....	225
Tabla 12.10: Técnicas empleadas en los procesos de fabricación de GPPS.....	226
Tabla 12.11: Técnicas empleadas en los procesos de producción de HIPS.....	227
Tabla 12.12: Técnicas utilizadas en los procesos de producción de EPS.....	228
Tabla 12.13: Técnicas utilizadas en los procesos de fabricación de ESBR.....	240
Tabla 13.1: Cómo combinar las MTD descritas en este capítulo en los distintos polímeros.....	257
Tabla 13.2: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de LDPE.....	263
Tabla 13.3: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de copolímeros de LDPE.....	264
Tabla 13.4: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de HDPE.....	264
Tabla 13.5: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de LLDPE.....	265
Tabla 13.6: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de GPPS.....	267



---

Tabla 13.7: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de HIPS.....	268
Tabla 13.8: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de EPS .....	269
Tabla 13.9: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de PVC.....	271
Tabla 13.10: Divergencia de opiniones: emisiones de VCM en relación con las MTD.....	272
Tabla 13.11: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD para la producción de UP .....	273
Tabla 13.12: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD para la producción de ESBR por tonelada de producto.....	274
Tabla 13.13: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD para la producción de fibras discontinuas de viscosa.....	276
Tabla 15.1: Proceso de elaboración de este documento .....	279



## ÁMBITO DE APLICACIÓN

En el anexo I de la Directiva IPPC se definen las categorías de actividades industriales que se mencionan en el artículo 1 de la Directiva. El apartado 4 del anexo I está dedicado a la industria química. Este documento se centra en la producción de materiales poliméricos en instalaciones a escala industrial y, en concreto, trata partes de los siguientes apartados del anexo 1 de la Directiva IPPC:

4.1. Instalaciones químicas para la producción de productos químicos orgánicos básicos, como:

- (a) materiales plásticos básicos (polímeros, fibras sintéticas y fibras con base de celulosa);
- (b) cauchos sintéticos;
- (c) hidrocarburos que contengan oxígeno, como alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, acetatos, éteres, peróxidos o resinas epoxi.

El ámbito de aplicación cubre un amplio abanico de sustancias producidas. Por lo tanto, este documento describe la producción de polímeros seleccionados según el volumen de producción, el impacto ambiental potencial de su fabricación y la disponibilidad de información, e incluye procesos y operaciones de unidad relevantes para el medio ambiente, junto con la infraestructura habitual de que suelen disponer las instalaciones convencionales. Este documento no puede y no pretende sustituir los libros de texto sobre «química verde», ya que sólo proporciona una orientación general para las primeras fases de diseño del proceso, sino que, principalmente, se encarga de modificaciones del proceso, funcionamiento y mantenimiento de la instalación y, en especial, de la gestión de flujos de residuos inevitables.

El procesamiento posterior de los polímeros para producir productos finales no se incluye en el ámbito de este documento. Sin embargo, las técnicas de procesamiento, como la producción de fibras o la formulación, se incluyen cuando están técnicamente relacionados con la fabricación del polímero y se realizan en el mismo emplazamiento, y cuando influyen en el impacto ambiental de la instalación.

El tratamiento de los gases y aguas residuales también se incluye en este documento, siempre y cuando las condiciones específicas del sector lo requieran. Sin embargo, este tema se enfoca más hacia la aplicabilidad y el rendimiento en las industrias de polímeros que hacia la descripción técnica de las técnicas de tratamiento individuales. En este aspecto, el lector puede encontrar información útil en el BREF sobre «Sistemas comunes de gestión y tratamiento de aguas y gases residuales del sector químico» (*Common waste gas and waste water treatment/management systems in the chemical sector*, en adelante CWW).



# 1 INFORMACIÓN GENERAL SOBRE LA PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS

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

Los términos y abreviaciones específicos más importantes que se utilizan en este informe se pueden consultar en el glosario que se incluye al final del documento.

## 1.1 Definición

Los polímeros –del griego «poly» (muchos) y «meros» (partes)– son un grupo de productos químicos con un principio de composición común. Están formados por las llamadas macromoléculas, que son largas cadenas de moléculas que contienen un elevado número de unidades más pequeñas que se repiten. Las moléculas formadas por un pequeño número de monómeros se suelen denominar «oligómeros», cuyo significado literal sería «algunas partes».

Existen distintos tipos de polímeros: polímeros naturales (por ejemplo, lana, seda, madera, algodón), polímeros semisintéticos (polímeros naturales modificados químicamente, como plásticos a base de caseína, plásticos celulósicos) y polímeros sintéticos [27, TWGComments, 2004].

Actualmente, los monómeros, que suelen pertenecer al grupo de productos orgánicos de gran volumen, se fabrican a partir de materias primas petroquímicas (petróleo crudo o gas). Se consideran excepciones los materiales celulósicos, que se producen a partir de fibras de algodón o madera, o los productos biodegradables, que se fabrican con materias primas renovables.

## 1.2 Estructura

Las macromoléculas pueden ser lineales o ramificadas (con cadenas secundarias) y pueden estar entrecruzadas para vincular una cadena con otra. En la Figura 1.1 se muestran ejemplos de estos tres tipos de macromoléculas.

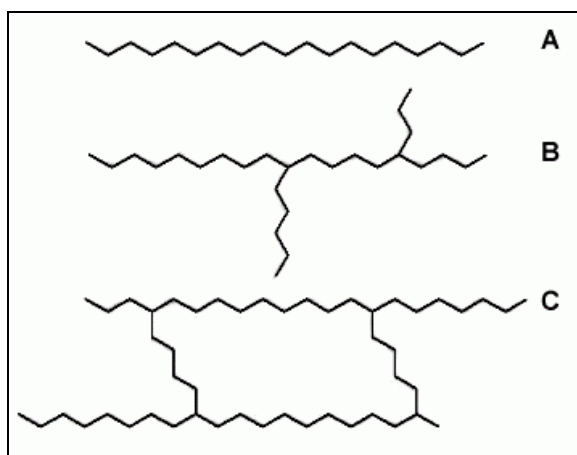


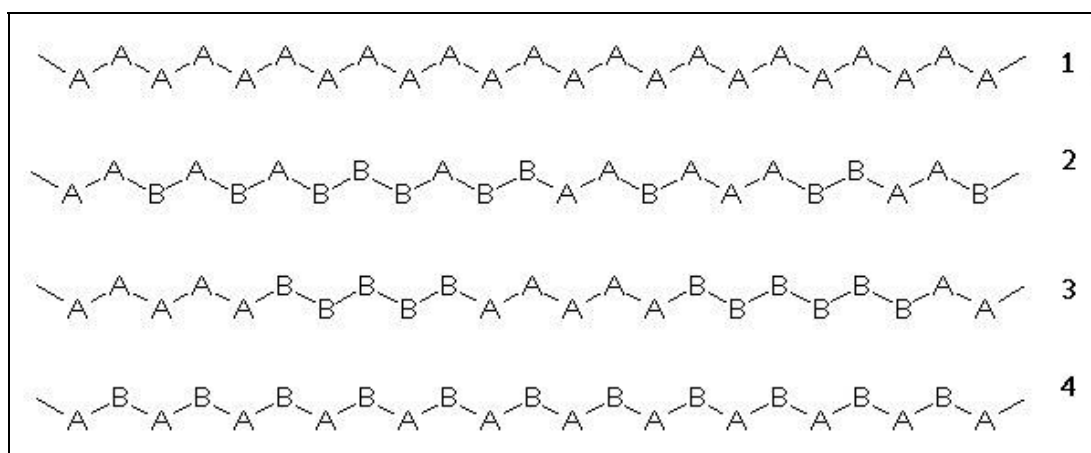
Figura 1.1: Estructuras básicas de polímeros

- A) polímero lineal;
- B) polímero ramificado;
- C) polímero reticulado.

Los polímeros pueden estar formados por un solo tipo de monómero (homopolímero) o por distintos tipos (copolímero). En el caso de los copolímeros lineales compuestos por dos monómeros distintos (por ejemplo, A y B), los distintos monómeros pueden estar dispuestos de las tres maneras que se indican a continuación:

- copolímero aleatorio: la disposición de los dos tipos de monómero que forman el polímero no sigue ningún orden regular;
- copolímero en bloque: bloques de oligómero A puro se alternan con bloques de oligómero B puro;
- copolímero alternado: los monómeros A y B se alternan en la composición del polímero.

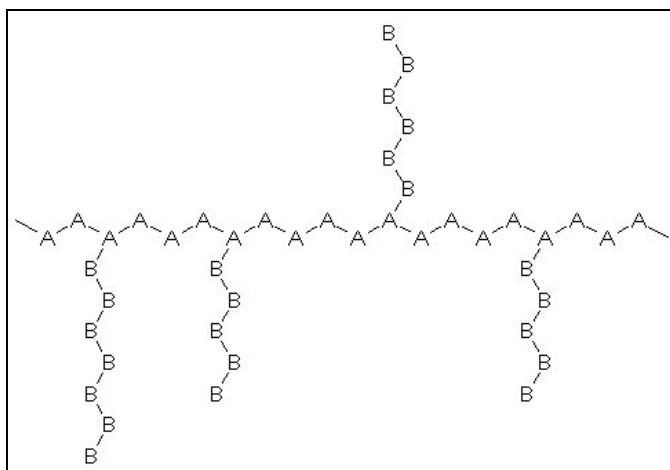
La composición y disposición de los distintos monómeros en un copolímero tienen una gran influencia en sus propiedades fisicoquímicas. La Figura 1.2 permite observar la estructura de un homopolímero lineal y los tres tipos de copolímero lineal mencionados en el párrafo anterior.



**Figura 1.2: Composición química de los copolímeros lineales AB**

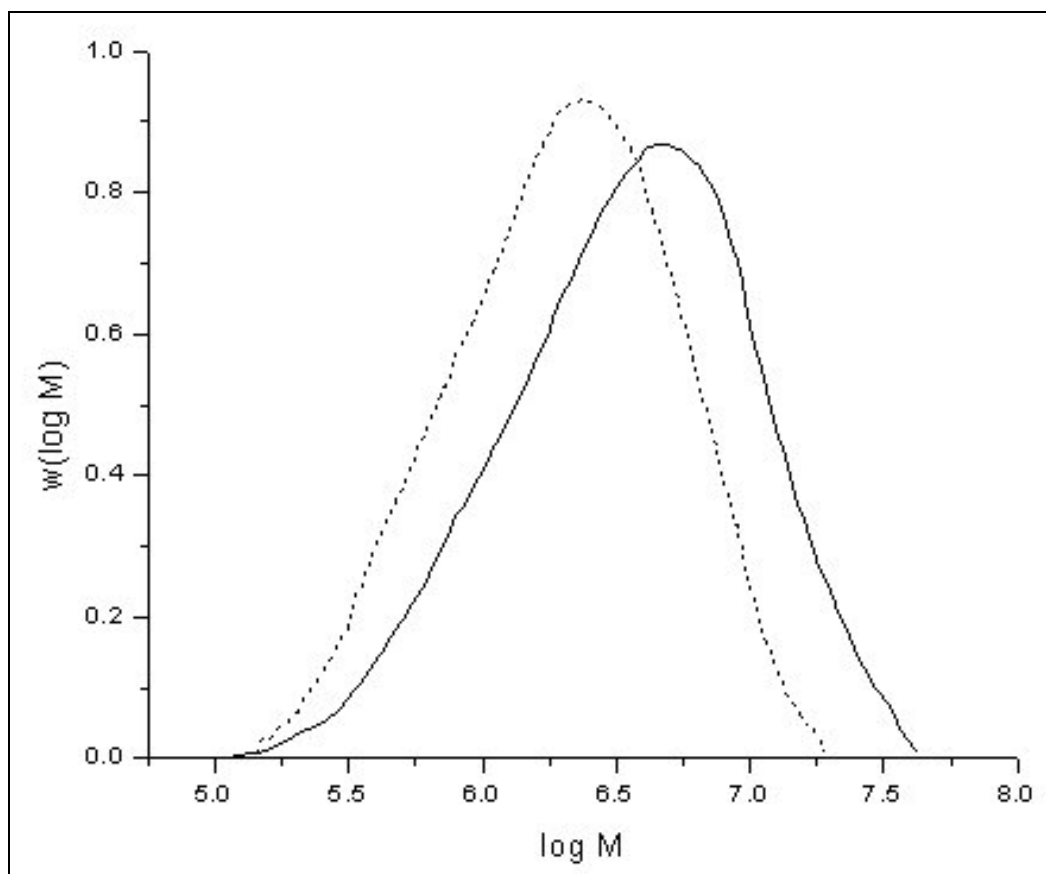
- 1) homopolímero;
- 2) copolímero aleatorio;
- 3) copolímero en bloque;
- 4) copolímero alternado.

Los copolímeros ramificados se pueden obtener a partir de copolímeros lineales o bien injertando cadenas secundarias (formadas por monómero B) en una cadena principal homopolimérica existente (formada por monómero A) (Figura 1.3).



**Figura 1.3: Composición de un copolímero ramificado injertado**

Las reacciones de polimerización son procesos condicionados estadísticamente. Por lo tanto, a diferencia de algunos polímeros naturales, como el DNA, y debido a los mecanismos de reacción de los procesos de producción, los polímeros sintéticos siempre muestran una distribución determinada de la masa molar y no tienen un peso molecular específico. La masa molar de los polímeros sintéticos puede variar desde algunos miles de g/mol hasta algunos millones de g/mol. A modo de ejemplo, en la Figura 1.4 se muestran las curvas de distribución de masa molar (MMD) de dos muestras distintas de polietileno.



**Figura 1.4:** Curvas de distribución de la masa molar normalizada de dos muestras distintas de polietileno  
[29, M. Parth, et al., 2003]

Además de la masa molar y la composición química, las propiedades de un material polimérico también pueden variar según la forma de la distribución de la masa molar (MMD). Las muestras que se incluyen en la Figura 1.4 tienen una MMD unimodal, pero para adquirir algunas propiedades mecánicas especiales, en algunos casos es necesario producir polímeros con MMD bimodales o multimodales, como sucede en los polímeros naturales, como el caucho natural. Para ello se deben seguir dos pasos posteriores de polimerización.

### 1.3 Propiedades

#### 1.3.1 Propiedades generales

El principio básico de composición de los polímeros es muy flexible, de manera que se pueden fabricar polímeros con un amplio abanico de propiedades y combinaciones de propiedades. Los polímeros en forma de objetos, fibras o películas pueden ser:

- rígidos o flexibles;
- transparentes, traslúcidos u opacos;
- duros o blandos;
- resistentes a la intemperie o degradables;
- resistentes a temperaturas altas o bajas.

Asimismo, pueden estar formulados con cargas, mezclados con otros productos (por ejemplo, fibras de vidrio), formando los llamados compuestos, o mezclados con otros polímeros para producir mezclas de polímeros.

Habitualmente, un determinado polímero no es el único material que se puede emplear en un campo de aplicación concreto. Existen materiales alternativos y, por lo tanto, en un mercado competitivo los polímeros deben proporcionar beneficios. Con frecuencia, los polímeros ofrecen ventajas para múltiples aplicaciones, como por ejemplo:

- reducción del peso y ahorros de transporte y combustible;
- propiedades aislantes eléctricas adecuadas para cableados, interruptores, enchufes, herramientas eléctricas y productos electrónicos;
- transparencia óptica adecuada para aplicaciones de lentes, iluminación y embalajes;
- resistencia a la corrosión, una característica importante para tuberías, sistemas de riego, ropa impermeable y artículos de deporte;
- resistencia a los productos químicos, hongos y moho;
- facilidad de procesamiento y, por lo tanto, posibilidad de realizar formas complicadas;
- ahorros de coste respecto a soluciones alternativas.

#### 1.3.2 Propiedades térmicas

Normalmente, las sustancias pueden existir en tres estados físicos: estado sólido, estado líquido y estado gaseoso. Sin embargo, en el caso de los materiales poliméricos, las diferencias de estado no son tan evidentes. Por ejemplo, la mayoría de polímeros se descomponen antes de la ebullición, y los polímeros reticulados se descomponen antes de fundirse.

Según sus propiedades térmicas básicas, se pueden distinguir cuatro tipos de polímeros.

##### 1.3.2.1 Termoplásticos

Los termoplásticos son materiales poliméricos más o menos rígidos a temperatura ambiente que se pueden fundir con el calor.

##### 1.3.2.2 Termoestables

Los polímeros termoestables también son rígidos a temperatura ambiente, pero debido a su estructura molecular entrecruzada, no se pueden fundir.



### 1.3.2.3 Cauchos o elastómeros

Los cauchos son flexibles a temperatura ambiente. La mayoría son materiales amorfos y no tienen punto de fusión. Sin embargo, tienen un punto de transición vítrea muy por debajo de la temperatura ambiente. Por debajo de esta temperatura de transición vítrea, se convierten en materiales rígidos.

### 1.3.2.4 Elastómeros termoplásticos

Los elastómeros termoplásticos son copolímeros en bloque o mezclas de polímeros flexibles y con propiedades similares a los cauchos vulcanizados cuando se encuentran a temperatura ambiente, aunque se ablandan o funden con el calor. Este proceso es reversible y, por lo tanto, los productos se pueden volver a procesar y moldear.

## 1.4 Usos principales

### 1.4.1 Campos de aplicación

Los materiales poliméricos se utilizan tanto en objetos cotidianos simples, como bolsas de plástico, como en componentes ópticos o electrónicos avanzados y aplicaciones médicas. Los campos de aplicación principales en Europa occidental se indican en la Figura 1.5, que no incluye información sobre elastómeros ni fibras celulósicas. En el año 2003, la cantidad total de termoplásticos y termoestables consumidos en Europa occidental alcanzó las 48 788 kilotoneladas.

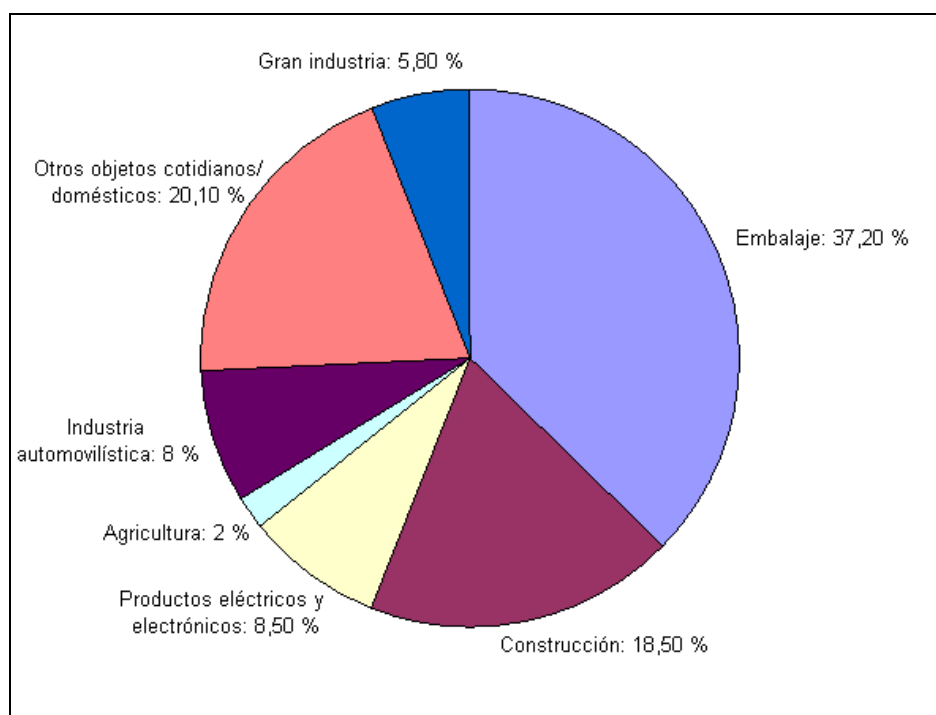


Figura 1.5: Usos principales de los polímeros en 2003

### 1.4.2 Métodos de procesamiento

Para convertir los polímeros brutos en productos finales con la forma deseada, se utilizan distintos métodos de procesamiento. Esta transformación se suele realizar fuera de las instalaciones de producción de granulado de polímero. El procesamiento es, básicamente, un proceso de transformación física que se consigue con distintas tecnologías, como por ejemplo:

- extrusión: para tuberías, perfiles, láminas y aislamiento de cables;
- moldeo por inyección: para productos de formas distintas y, con frecuencia, muy complejas, como piezas de máquinas, enchufes eléctricos y utensilios médicos, como jeringuillas; termoplásticos y termoestables;
- moldeo por soplado: para botellas, contenedores y películas;
- calandrado: para películas y láminas;
- moldeo por rotación: para grandes estructuras;
- pultrusión: para barras, tubos, etc.;
- película soplada: para termoplásticos;
- película colada: para termoplásticos;
- revestimiento: para capas delgadas en distintos sustratos;
- prensado: para resinas;
- hilado: para fibras;
- moldeo por transferencia: para termoestables;
- moldeo por compresión: para termoestables;
- vulcanización: para cauchos;
- mezclado: técnica de aplicación general.

Durante estos procesamientos no se suelen producir reacciones químicas, excepto durante la vulcanización del caucho, la reticulación durante el proceso de determinados tipos de aislamiento de cables realizados con polietileno, y cuando se procesan ciertas resinas con polimerizaciones *in situ*. Estas técnicas especiales de procesamiento se describen en otras publicaciones [14, Winnacker-Kuechler, 1982].

## 1.5 Productos principales

### 1.5.1 Polímeros derivados de petróleo crudo

Las distintas necesidades del mercado han originado una gran variedad de materiales poliméricos, que se pueden agrupar en:

**Materiales estructurales** en los cuales el polímero es el componente estructural principal y también el más visible, que incluye los siguientes subgrupos:

- polímeros de gran consumo (polietileno, polipropileno, poliestireno, cloruro de polivinilo, ESBR, etc.). Estos polímeros se utilizan en grandes cantidades y con un coste relativamente bajo para grandes aplicaciones, como tubos, películas, perfiles, contenedores, botellas, láminas, neumáticos, etc.;
- polímeros de ingeniería y caucho para usos especiales (ABS, poliamidas, poliésteres, poliacetales, polimetilmetacrilatos, EPDM, NBR, etc.). Estos polímeros se utilizan con objetivos especiales, con un nivel de costes intermedio y, con frecuencia, se emplean para piezas muy pequeñas (clips, válvulas, piezas para máquinas especiales, etc.);
- productos de alto rendimiento (poliimida, politetrafluoroetileno, polisulfona, polietercetona, cauchos fluorados o de silicona, etc.). Estos materiales, con poco volumen y un precio muy elevado, se utilizan para cubrir necesidades extremas, como altas temperaturas, resistencia a la intemperie o a los disolventes, ropa especial o propiedades ópticas, pureza extrema para aplicaciones médicas críticas, etc.);

- polímeros termoestables (poliésteres, epoxis, fenoles y resinas alcídicas), que se suelen utilizar como resinas de revestimiento y aglomerantes para armaduras fibrosas en varias aplicaciones, desde barcos hasta guarniciones de freno.

Y **materiales funcionales**, en los cuales se utilizan polímeros para conseguir una función especial. Principalmente, constituyen una parte pequeña y a menudo invisible del sistema total, y sólo se dividen en los siguientes subgrupos:

- aplicaciones de gran consumo, como dispersantes, detergentes, flocculantes, espesantes, superabsorbentes o adhesivos y pegamentos. Se utilizan polímeros de gran volumen con base de acetato de polivinilo, ácido poliacrílico y derivados, y alcohol polivinílico;
- aplicaciones técnicas especiales, como membranas, fibras ópticas, productos con conductividad eléctrica y productos que emiten luz. En este caso, se emplean pequeñas cantidades de materiales con un coste muy elevado, ya que la funcionalidad es mucho más importante que las propiedades mecánicas del producto.

En la Figura 1.6 se incluye una clasificación de los productos termoplásticos (sin incluir los elastómeros ni las resinas termoestables).

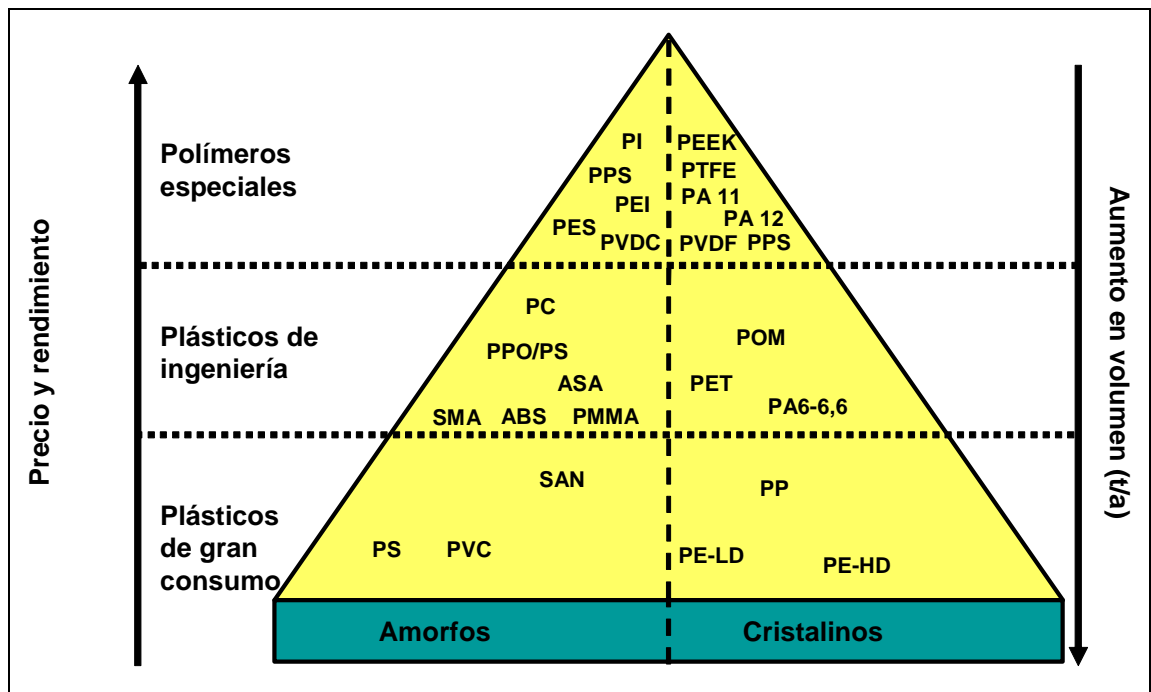


Figura 1.6: Clasificación de los polímeros termoplásticos

En general, los polímeros amorfos suelen presentar punto de reblandecimiento y una estructura desordenada y, con frecuencia, suelen ser transparentes, mientras que los polímeros cristalinos presentan una estructura ordenada, con punto de reblandecimiento y de fusión y suelen ser opacos.

Entre los polímeros derivados de petróleo crudo se distinguen siete grupos de polímeros –poliolefinas (PE y PP), poliestireno (PS), cloruro de polivinilo (PVC), tereftalato de polietileno (PET), caucho de estireno-butadieno en emulsión (ESBR), poliamidas (PA), y resinas de poliéster no saturadas (UP)– que representan, aproximadamente, el 80 % del consumo total de polímeros.

Dentro de cada grupo de productos existe una gran variedad de clases de producto, optimizadas para cada aplicación (a medida).

Por ejemplo:

- PE con propiedades de circulación adecuadas para el moldeo por inyección o, por ejemplo, cajas o contenedores;
- PE con una excelente estabilidad a largo plazo para tuberías;
- PE con propiedades adecuadas para el moldeo por soplado para depósitos de combustible para automóviles.

Estos tipos de polímeros no se pueden intercambiar para estas aplicaciones concretas. Algunos tienen un bajo peso molecular, y otros, un peso molecular elevado. Asimismo, mientras que unos tienen una distribución reducida del peso molecular, otros ofrecen una distribución del peso molecular extremadamente amplia. Las propiedades mecánicas y reológicas finales, así como otros tipos de propiedades físicas, dependen de estos parámetros.

### 1.5.2 Polímeros derivados de recursos renovables

Los primeros polímeros de la historia se produjeron a partir de recursos renovables:

- fibras de celulosa (algodón) o derivados (acetato de celulosa);
- fibras de polipéptidos (lana);
- plásticos de acetato de celulosa;
- caucho de resina de árbol (poliisopreno).

Algunos de estos productos continúan siendo competitivos (cauchos, fibras de viscosa). Sin embargo, otros productos, especialmente en el campo de las aplicaciones de material termoplástico, han dejado de serlo sobre todo por motivos económicos o falta de propiedades y, en algunos casos, por los elevados costes ecológicos que acarrearán.

Los intentos más recientes de crear plásticos a partir de madera («madera sintética») han quedado limitados a aplicaciones de determinados segmentos del mercado (laminado para suelos, barcos, instrumentos musicales).

Los productos derivados del maíz (por ejemplo, el ácido poliláctico) y los sistemas de mezcla de almidón y polímeros producidos petroquímicamente representan nuevas oportunidades para utilizar recursos renovables como materias primas para elaborar plásticos.

En general, las materias primas renovables se pueden emplear para producir productos con una resistencia a largo plazo, como materiales de construcción para automóviles, barcos y el sector de la construcción, o productos con una resistencia a corto plazo, como embalajes compostables o películas plásticas biodegradables.

### 1.5.3 Polímeros biodegradables

El mercado de los materiales biodegradables está limitado a aplicaciones de determinados segmentos del mercado. En general, los objetivos de motivación política del pasado, como la sustitución de los productos de gran consumo por motivos ecológicos, provocaron durante muchos años varios adelantos industriales de coste elevado. Algunos de estos avances demostraron no ser factibles, ya que las alternativas tenían unas propiedades limitadas, además de ser poco viables desde el punto de vista económico y de procesamiento y, en algunos casos, ofrecer unos resultados ecológicos indefinidos.

Este tipo de polímeros no se describe en este documento porque, actualmente, su producción en la Unión Europea no acarrea un impacto significativo para el medio ambiente.

Hoy en día, los productos biodegradables se crean para mercados en los cuales la biodegradabilidad resulta una ventaja técnica, como por ejemplo:

- películas plásticas para la agricultura;
- bolsas de basura para compostaje más fáciles de manejar y con ventajas de ecoeficiencia para la gestión de residuos;
- recubrimiento de papel;
- películas higiénicas, incluidas aplicaciones funerarias y toallas sanitarias.

La biodegradabilidad no depende del origen de las materias primas, sino de la estructura química del producto. Por lo tanto, en el mercado se pueden encontrar materiales procedentes tanto de recursos renovables como sintéticos. El celofán, el almidón y el polihidroxibutirato han estado disponibles en el mercado durante muchos años, mientras que, recientemente, se han introducido productos como el poli (L-lactida) y varios polímeros biodegradables procedentes de fósiles, como los copoliésteres.

Para que estos productos se puedan desarrollar correctamente, es necesario que exista un marco jurídico que reconozca el compostaje organizado como uno de los métodos para reciclar y la existencia de una prueba estandarizada del comportamiento de degradación.

Actualmente, el segmento del mercado que requiere biodegradabilidad alcanza, aproximadamente, las 50-200 kt/año en Europa occidental. El consumo actual rodea las 8 kt/año, según el informe CEH Marketing Research Report que figura en el Chemical Economics Handbook – SRI International 2000.

## 1.6 Producción y mercado

### 1.6.1 Generalidades

En 2003, se produjeron, aproximadamente, unos 169 millones de toneladas de plásticos en todo el mundo. En la Figura 1.7 se observa el crecimiento del plástico en comparación con el acero y el aluminio.



Figura 1.7: Crecimiento de la producción de polímeros en comparación con el acero y el aluminio

Las diferencias regionales en cuanto al consumo de polímeros estructurales en Europa occidental (UE-15) todavía son bastante relevantes si se toma como referencia el total de consumo/per cápita/año, como muestra la Figura 1.8.

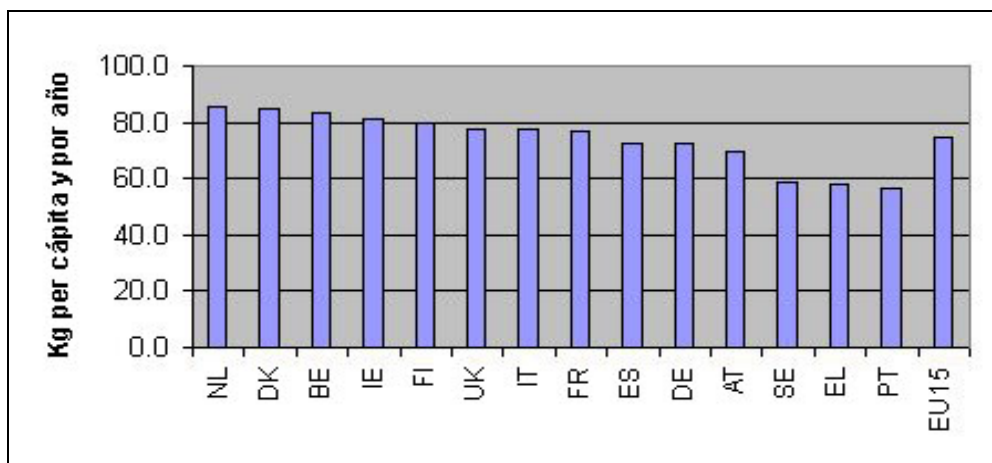


Figura 1.8: Consumo anual de polímeros per cápita en la UE-15

Generalmente, la industria de los polímeros está integrada por los fabricantes de polímeros, los convertidores y los fabricantes de maquinaria. En la UE-15, unas 71 200 personas trabajan en la fabricación de polímeros, mientras que la cadena industrial más amplia, que incluye los fabricantes de maquinaria y los convertidores, proporciona empleo a, aproximadamente, 1,4 millones de personas (2003).

Asimismo, en la UE-15 hay unas 45 empresas, la mayoría de ellas multinacionales, que producen el gran volumen de materiales termoplásticos que, posteriormente, se vende a unas 30 000 empresas pequeñas y medianas que procesan los polímeros para convertirlos en productos de uso final.

En la Tabla 1.1 se incluyen los datos del consumo de termoplásticos y termoestables de la UE-15 y la cuota de mercado de cada uno. Los productos que se estudian en este documento representan un 80 % del consumo total de termoplásticos y termoestables.

Producto/kilotoneladas por año	2001	2002	2003	Cuota en 2003
LDPE/LLDPE	7758	7996	8062	16,5 %
HDPE	5047	5348	5430	11,1 %
<b>Subtotal PE</b>	<b>12 805</b>	<b>13 344</b>	<b>13 492</b>	<b>27,6 %</b>
PP	7247	7707	7879	16,1 %
PVC	5725	5748	5832	11,9 %
PET	3424	3678	3802	7,8 %
PS/EPS	3083	3118	3136	6,4 %
Poliamidas	1305	1330	1328	2,7 %
Otros termoplásticos	530	556	594	1,2 %
ABS/SAN	792	788	803	1,6 %
Acrílicos	368	363	298	0,6 %
PMMA	302	317	327	0,7 %
Policarbonatos	411	446	471	1,0 %
Acetales	176	181	186	0,4 %
<b>Subtotal termoplásticos</b>	<b>36 168</b>	<b>37 576</b>	<b>38 148</b>	<b>78,2 %</b>
Amino	2664	2615	2630	5,4 %
Poliuretano	2493	2575	2672	5,5 %
Fenólicos	1001	976	980	2,0 %
Poliéster insaturado	484	480	490	1,0 %
Resina alquídica	357	360	370	0,8 %
Epoxi	400	397	398	0,8 %
Otros termoestables	3120	3100	3100	6,3 %
<b>Subtotal termoestables</b>	<b>10 519</b>	<b>10 503</b>	<b>10 640</b>	<b>21,8 %</b>
<b>Total</b>	<b>46 648</b>	<b>48 079</b>	<b>48 788</b>	<b>100 %</b>

Tabla 1.1: Consumo de termoplásticos y termoestables en Europa occidental en 2001, 2002 y 2003 [38, Plastics\_Europe, 2004]

La Tabla 1.2 muestra los datos sobre el consumo de termoplásticos y termoestables en el año 2003 en los nuevos Estados miembros y los países de nueva adhesión a la UE.

País	Consumo en 2003 (kilotoneladas)
Chipre	40
República Checa	710
Estonia	70
Hungría	580
Letonia	50
Lituania	90
Malta	20
Polonia	1730
Eslovaquia	250
Eslovenia	180
Bulgaria	260
Rumanía	280
Total	4260

Tabla 1.2: Consumo de plástico por países de los consumidores intermedios en los nuevos Estados miembros y los países de nueva adhesión, 2003 [38, Plastics\_Europe, 2004].

La Tabla 1.3 muestra el porcentaje del consumo total en Europa de los nuevos Estados miembros y los países candidatos según el tipo de plástico:

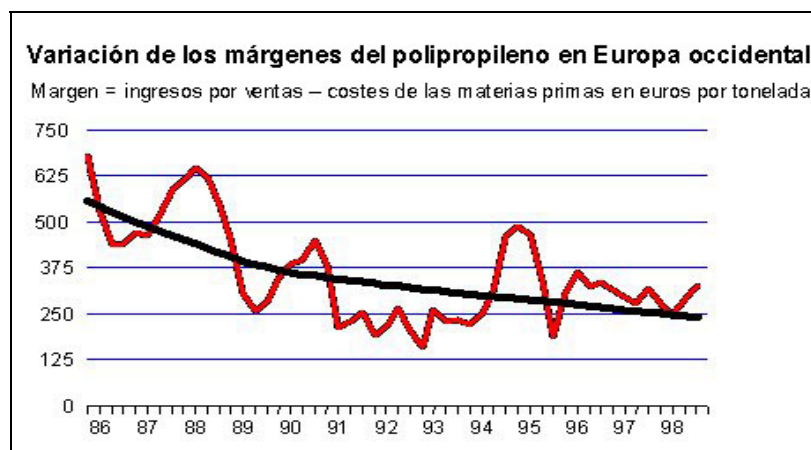
Producto	Cantidad (kilotoneladas)	Cuota
HDPE	550	13 %
LDPE	760	18 %
PP	780	18 %
PVC	800	19 %
EPS	140	3 %
PET	300	7 %
PS	390	9 %
Otros	540	13 %

**Tabla 1.3: Consumo de polímeros en los nuevos Estados miembros y los países candidatos según el tipo de plástico**  
 [38, Plastics\_Europe, 2004]

Se espera que el consumo de polímeros continúe aumentando. A pesar de que en Europa el índice de crecimiento pueda ser más bajo que en el pasado, en otras zonas el aumento será notable, especialmente en Asia, principalmente, a causa del crecimiento de la población y el incremento del estándar de vida en estas regiones. Las nuevas aplicaciones y la continua sustitución de materiales contribuirán a fomentar el crecimiento en Europa.

Actualmente, los **polímeros de gran consumo** siguen las tendencias que se indican a continuación:

- la mejora en la calidad y la disponibilidad de los plásticos de gran consumo ensancha el campo de aplicaciones, que a su vez amplía el mercado e incrementa la cuota de mercado de estos productos. Por lo tanto, los plásticos o categorías especiales podrían dejar de ser necesarios. Este factor contribuye a la estandarización. Es decir, que los productos de distintos fabricantes son intercambiables, característica que influye también en el precio;
- los márgenes por unidad que se obtienen con la fabricación de polímeros están disminuyendo a causa de la continua disponibilidad (excedente de abastecimiento) y de una capacidad de funcionamiento cada vez mayor (instalación de tamaño medio). La Figura 1.9 ilustra la situación de un plástico habitual de gran consumo (polipropileno).



**Figura 1.9: Evolución y tendencia de los márgenes de los polímeros de gran consumo (por ejemplo, el polipropileno)**

- los costes de las materias primas representan el porcentaje principal del coste total. El precio de estas materias es internacional y mayoritariamente cíclico. En la Tabla 1.4 se puede consultar información sobre los precios más bajos y los precios más altos del período 1993-1999, así como los precios durante el tercer trimestre de 1999;



Precios EUR/t	Precios más altos 93/99 EUR/t/fecha	Precios más bajos 93/99 EUR/t/fecha	Tercer trimestre 1999 EUR/t/fecha
Nafta	182 /Primer trimestre de 1997	94 /Primer trimestre de 1999	178 /Tercer trimestre de 1999
Etileno	521 /Segundo trimestre de 1997	321 /Segundo trimestre de 1993	360 /Tercer trimestre de 1999
Propileno	453 /Segundo trimestre de 1995	222 /Primer trimestre de 1993	320 /Tercer trimestre de 1999
Benceno	289 /Cuarto trimestre de 1994	186 /Primer trimestre de 1999	240 /Tercer trimestre de 1999

Tabla 1.4: Costes de las materias primas para el período 1993-1999

- el descenso de los márgenes por unidad queda parcialmente compensado con el aumento en el tamaño de las fábricas, que origina las llamadas «capacidades a escala mundial» de entre 100 000 y 450 000 t/año para los plásticos de gran consumo, dependiendo del producto, y entre 50 000 y 100 000 t/año en el caso de las resinas industriales. Estas unidades de grandes dimensiones permiten reducir significativamente los costes fijos, mientras que los costes variables permanecen intactos o sufren pequeñas modificaciones. Éste es el factor que induce a los productores a cooperar y forman empresas conjuntas o a vender su negocio. Por este motivo, en los últimos años el número de productores ha disminuido notablemente en Europa occidental, mientras que la capacidad global ha aumentado;
- la presión competitiva que afecta cada vez más a las instalaciones situadas en Europa occidental sólo se puede compensar mediante la racionalización, la construcción de instalaciones de escala mundial con una alta eficiencia y el continuo desarrollo de productos de gran calidad y aplicaciones nuevas e innovadoras.

La Tabla 1.5 muestra la situación durante los años 2001, 2002 y 2003 de los plásticos de gran consumo, que representan el 75 % del total de polímeros comercializados.

Plástico de gran consumo/kilotoneladas por año	2001	2002	2003
<b>LDPE</b>	4681	4727	4681
<b>LLDPE</b>	2236	2187	2493
<b>HDPE</b>	4570	4685	4845
<b>PP</b>	7526	8113	8638
<b>PVC</b>	5681	6531	6694
<b>PET</b>	1770	1760	1854
<b>PS</b>	2410	2550	2540

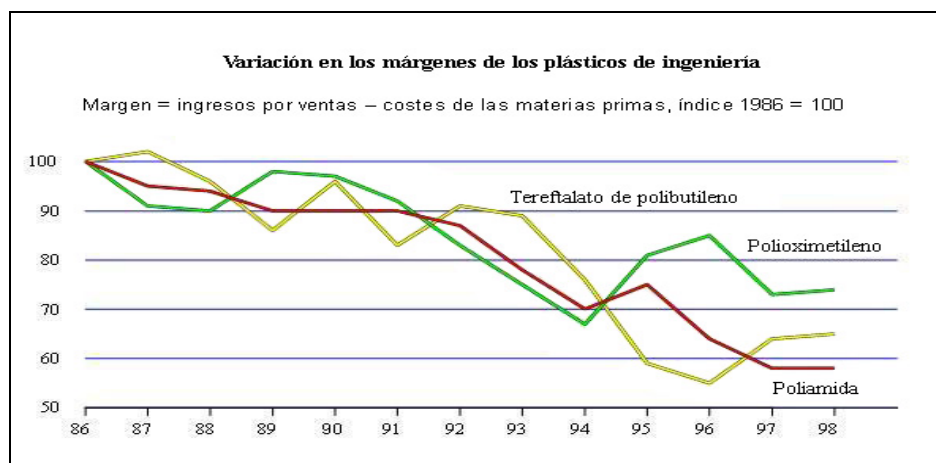
Tabla 1.5: Producción de gran consumo en la UE-25 + Noruega + Suiza [39, APME, 2003]

En comparación con los datos referentes a la producción que se incluyen en la Tabla 1.5, en Europa existe un exceso de capacidad significativo. En la Tabla 1.6 se muestran las cifras de la capacidad de producción de gran consumo en Europa occidental en 2003.

	Capacidad en kilotoneladas
<b>LDPE</b>	5900
<b>LLDPE</b>	3400
<b>HDPE</b>	7300
<b>PP</b>	9300
<b>PVC</b>	600
<b>PS</b>	2800
<b>EPS</b>	1000
<b>PET</b>	2300

Tabla 1.6: Capacidad de producción de plásticos de gran consumo en 2003 en Europa occidental

En principio, los **plásticos de ingeniería** y los **polímeros de alto rendimiento** reciben la influencia de estas tendencias de la misma manera que sucede con la evolución del margen de los poliésteres y poliacetales (véase la Figura 1.10).



**Figura 1.10: Evolución de los márgenes de los plásticos de ingeniería (por ejemplo, tereftalato de polibutileno, polioximetileno y poliamida)**

Sin embargo, determinados servicios técnicos y productos nuevos, como por ejemplo las modificaciones, mezclas y compuestos de productos, entre otros, todavía tienen una influencia importante en este sector del mercado.

Con frecuencia, las resinas industriales se utilizan en la primera fase de una aplicación nueva y, más adelante, cuando el proyecto parece seguro, se reduce el uso de este tipo de resinas. En algunos casos, este método hace que los plásticos de gran consumo sean más económicos.

### 1.6.2 Alemania

[16, Universidad de Stuttgart, 2000]

La industria alemana del plástico ocupa una posición muy importante en el mercado mundial. En 1998, el 7,9 % de la producción mundial de plástico procedía de Alemania. Esta cifra convierte a Alemania en el tercer productor mundial de plástico, después de EEUU (27,2 %) y Japón (8,9 %).

En Alemania, la importancia del sector del plástico para la economía nacional también es significativa. En 1998, este sector representaba un 6,4 % del total de la producción industrial del país, y la industria química, un 8,1 %.

La industria del plástico incluye la producción, el procesamiento y la ingeniería mecánica de los plásticos. Sin embargo, sólo el sector de producción de plástico se puede considerar parte de la industria química. Por lo tanto, el porcentaje de producción industrial (industria química incluyendo los plásticos) alcanza un 14,5 %. La industria química ocupa el tercer lugar, por detrás de la ingeniería mecánica (19,6 %) y la fabricación de automóviles (17 %).

El sector se puede dividir en tres partes: producción, procesamiento e ingeniería mecánica de los plásticos. La estructura de estos tres segmentos difiere significativamente. Mientras que la producción de plásticos está dominada por pocas empresas con facturaciones muy elevadas, el procesamiento y la ingeniería mecánica de los plásticos se produce en un gran número de empresas pequeñas y muy pequeñas (véase la Tabla 1.7).

	Número de empresas	Empleados	Facturación (millones de euros)
Producción	55	60 600	16 100
Procesamiento	6000	280 000	36 400
Ingeniería mecánica	180	27 500	5600

**Tabla 1.7: Estructura de la industria de los polímeros en Alemania en 1998**

El sector de la producción de plásticos está orientado a la exportación, como la mayor parte de la economía alemana. En 1998, el comercio exterior produjo un superávit de 3360 millones de euros, aproximadamente, un 20 % de la facturación total del sector. La UE-15 es el socio comercial más importante en este campo: un 72 % de las exportaciones y un 82 % de las importaciones tienen como destinatarios a países de la UE-15.

A pesar de que en el sector del plástico se fabrican una gran variedad de productos, el mayor porcentaje del mercado lo dominan un grupo reducido de plásticos de gran consumo o plásticos de uso común. El grupo de termoplásticos es el grupo de plásticos más numeroso. Los plásticos comunes en este grupo son el PE, PP, PVC, PS y PA. Estos cinco materiales representan un 54,5 % de la producción total de plástico. En la Tabla 1.8 se puede consultar información sobre la producción de polímeros en 1998 que se ha mencionado anteriormente.

Producto	Producción (millones de toneladas)	Cuota (%)
PE	2,875	30
PVC	1,915	20
PP	1,785	18,6
PA	0,565	5,9
Varios (incluido PS/EPS)	2,420	25,5
Producción total	9,560	100

**Tabla 1.8: Producción de polímeros de gran consumo en Alemania en 2003**

La fabricación de plásticos de gran consumo se concentra en un grupo reducido de productores cuyas instalaciones poseen un elevado rendimiento de producción. La Tabla 1.9, que indica el número de empresas que fabrican plásticos determinados, se basa en un estudio de VKE (Verband Kunststoffherstellende Industrie), la asociación alemana de productores de plásticos. Sin embargo, hay que tener en cuenta que este estudio englobó solamente al 40 % de las empresas productoras.

Producto	Número de productores
LDPE	3
HDPE	4
PP	5
PS/EPS	2
PVC	4
PA	9
ABS/SAN	2

**Tabla 1.9: Número de productores alemanes de polímeros de gran consumo**

### 1.6.3 Francia

[21, G. Verrhiest, 2003]

Francia produce un 15 % de todos los plásticos que se fabrican en Europa, y ocupa la segunda posición a escala europea, por detrás de Alemania. A escala internacional, Francia es el cuarto país productor, después de EEUU, Japón y Alemania.

## Capítulo 1

Con un total de 6,56 millones de toneladas en 2001, la producción francesa de plásticos aumentó un 0,9 % entre el año 2000 y 2001. Sin embargo, en este mismo período, la facturación del sector de producción de plástico experimentó un descenso del 3 %, equivalente a 7700 millones de euros. Este estancamiento fue causado parcialmente por el descenso del precio del petróleo durante estos años.

La creciente globalización de los mercados y la menor relevancia de las barreras arancelarias han comportado una intensificación de la competencia mundial, frente a la cual las empresas han respondido con una estrategia de consolidación.

En 2001, el consumo nacional de plásticos en Francia alcanzaba los 5,35 millones de toneladas. La plasturgia representa el 85 % del consumo, con un 40 % destinado al sector del embalaje, un 25 % a las actividades de construcción, y un 13 % a la industria automovilística. En la Tabla 1.10<sup>1</sup> se incluyen las cifras económicas principales del sector de producción de plásticos en Francia en el año 2000.

Número de empresas	46
Número de empleados	9300
Facturación libre de impuestos	62 700 millones de euros
Inversiones y leasing	235 millones de euros
Valor añadido por persona	94 000 euros
Gastos personales por persona	52 000 euros
Exportaciones/facturación	62,7 %
Valor añadido (libre de impuestos)/facturación	13,8 %
EBITDA*/facturación	35,6 %
Ingresos netos/valor añadido (libre de impuestos)	6,9 %
*Beneficio consolidado antes de impuestos y amortizaciones.	

**Tabla 1.10: Cifras económicas principales del sector de la producción de polímeros en Francia en 2000**

La situación referente a la producción, importaciones, exportaciones y consumo de polímeros en Francia se resume en la Tabla 1.11 (todos los datos son de 2001).

<sup>1</sup> Servicio de estudios y estadísticas industriales, Ministerio de Economía, Finanzas e Industria (Francia).

Polímero	Producción (kt/año)	Importaciones (kt/año)	Exportaciones (kt/año)	Consumo (kt/año)
PP	1388	274	646	840
PVC	1213	312	851	745
PUR	(capacidad = 320)			
Fenoplastos	75	49	55	70
Aminoplastos	220	163	27	380
Resinas alquídicas	35	22	11	48
Poliésteres insaturados	154	27	97	83
LDPE	788	358	450	549
LLDPE	504	130	55	314
HDPE	500	432	352	614
Tereftalato de polietileno	96	347	18	345
Poliestireno	387	118	293	274
Poliestireno expandible	180	68	102	119
Polímeros de vinilo (que no sean PVC)	37	55	29	66
Polímeros con base acrílica	200	193	350	118
PMMA	30			

**Tabla 1.11: Información básica sobre la industria de los polímeros en Francia en el año 2000**

En 2001, el precio medio de los materiales plásticos era de unos 1270 euros por tonelada de importación, y 1110 euros por tonelada de exportación. La producción de materiales plásticos varía según el momento y según los patrones de un plástico a otro. En comparación con el año 2000, en 2001 la evolución de la producción de algunos materiales plásticos básicos en Francia fue la siguiente:

- Polietileno (PE): + 6,2 %
- Polipropileno (PP): - 0,1 %
- Cloruro de polivinilo (PVC): - 3,7 %
- Polímeros de estireno (PS-PSE): - 1,0 %
- Tereftalato de polietileno (PET): + 6,7 %
- Polímeros de recubrimiento: - 0,4 %
- Polímeros de rendimiento: + 2,6 %
- Poliésteres insaturados: - 2,3 %

#### 1.6.4 España

[22, Ministerio de Medio Ambiente, 2003]

En 2002, la industria química representó, aproximadamente, un 4,5 % del producto interior bruto (PIB) español. La industria productora de polímeros (sin incluir los elastómeros) constituyó en torno a un 47 % de la facturación de todo el sector, tal y como se puede apreciar en la Figura 1.11.

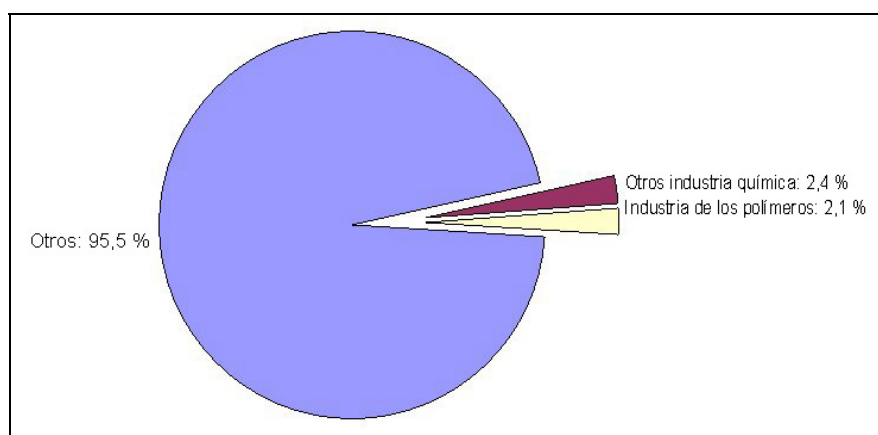


Figura 1.11: Porcentaje de la industria química española en el PIB del país

En 2002, la capacidad de la industria de los polímeros en España alcanzó las 4800 kilotoneladas, de las cuales 3780 kilotoneladas se fabricaron en el país, es decir, que la utilización de la capacidad fue del 85 %. La Tabla 1.12 presenta información resumida sobre la producción y el desarrollo anual del sector.

Producto	Producción en kilotoneladas	Diferencia porcentual respecto al año anterior
Polietileno de baja densidad	390	+ 3,6
Polietileno de alta densidad	345	- 3,5
Polipropileno	680	+ 3,6
Poliestireno	240	+ 13,1
PVC	415	+ 4,8
PET	348	+ 6,3
<b>Subtotal gran consumo</b>	<b>2418</b>	<b>+ 4,0</b>
Resinas alquídicas (1)	39	+ 3,7
Aminoplásticos: Resinas de urea (2)	264	- 12,3
Resinas de moldeo en polvo/liquidadas	46	+ 26,3
Fenoplásticos: Polvo de moldeo +42,7	5	+ 42,7
Resinas líquidas y sólidas +8,4	60	+ 8,4
Poliésteres insaturados	86	+ 8,5
<b>Subtotal termoestables</b>	<b>500</b>	<b>- 2,5</b>
ABS/SAN	128	+ 32,0
PMMA (3)	17	- 1,7
Resinas epoxi	19	+ 0,3
Policarbonato (4)	-	-
Poliamida	5	- 32,7
<b>Subtotal plásticos de ingeniería</b>	<b>169</b>	
Vinilos (5)	87	+ 3,3
Poliuretanos	206	+ 12,3
Celulosa regenerada	-	-
Otros (6)	412	+ 9,3
<b>Subtotal otros plásticos</b>	<b>705</b>	<b>+ 9,1</b>
<b>Total</b>	<b>3792</b>	<b>+ 4,6</b>

(1) Sin incluir el consumo propio de los grandes fabricantes de pintura.  
 (2) 100 % sólido.  
 (3) Cifras estimadas.  
 (4) Producción incluida en otros, producción a partir de 1999.  
 (5) Acetato de polivinilo y alcohol polivinílico.  
 (6) Incluidos PC, LLDPE y otros.

Tabla 1.12: Información sobre la producción de la industria de los polímeros en España en 2002

### 1.6.5 Bélgica

[40, Feciplast\_Belgian\_Plastics\_Converters'\_Association]

Bélgica posee una concentración poco común de instalaciones de fabricación de plástico. Asimismo, el puerto de Amberes ha atraído a un gran número de industrias petroquímicas.

En 2003, Bélgica produjo más de 8070 kilotoneladas de plásticos, valorados en 6883 millones de euros.

En la Tabla 1.13 se observa la capacidad de producción de los tipos de plásticos principales fabricados en Bélgica en 2003.

Producto	Kilotoneladas
PP	2000
HDPE	1485
LDPE	905
PUR	700
PS y EPS	705
PVC	645
PC	200

**Tabla 1.13: Información sobre la producción de los principales polímeros en Bélgica (capacidades en 2003)**





## 2 PROCESOS Y TÉCNICAS GENERALES QUE SE APLICAN EN LA PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS

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

La producción que polímeros sigue el esquema que se muestra en la Figura 2.1. En el lado de los elementos aportados se incluyen monómeros, comonómeros, catalizadores y disolventes, así como energía y agua, mientras que en el lado de los elementos producidos se observan, además del producto, efluentes gaseosos, aguas residuales y residuos.

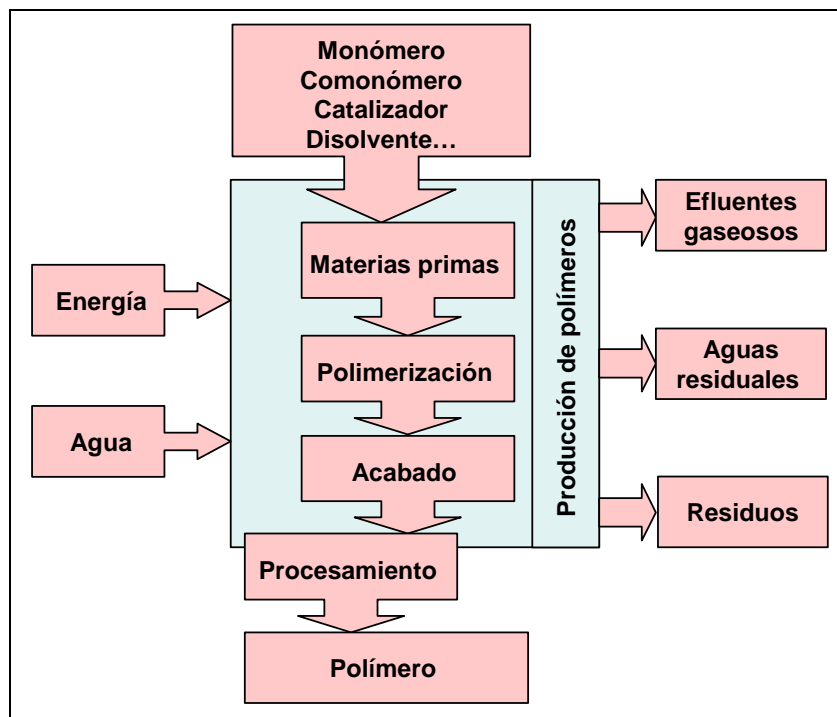


Figura 2.1: Esquema de producción general

### 2.1 Materias primas y requisitos de las materias primas

El proceso propiamente dicho de producción de polímeros requiere –a causa de la naturaleza del proceso– unas materias primas extremadamente puras. Por lo tanto, antes de utilizar estas materias hay que eliminar los productos secundarios procedentes de la síntesis de monómeros, las impurezas de los contenedores de almacenamiento, el oxígeno, los productos de degradación o los estabilizantes añadidos para el transporte. Para obtener productos con un peso molecular extremadamente elevado, una pureza general del 99,99 % no suele ser suficiente. En estos casos, es necesario obtener una pureza del 99,9999 %, como sucede en el caso del politetrafluoretileno. Asimismo, se toman precauciones especiales para evitar la presencia de oxígeno por motivos de seguridad e impurezas, que interfieren en el proceso. En algunas ocasiones se puede aceptar la presencia de elementos inertes, como el nitrógeno o los gases no reactivos, hasta un nivel determinado de partes por millón.

Las unidades de purificación general, como la destilación, extracción o cristalización fraccionada, suelen ser parte del suministro de monómeros. Los monómeros más habituales se describen en el documento BREF relativo a productos químicos orgánicos de gran volumen (LVOC). En caso de que la unidad de polimerización requiera una calidad de monómero específica, y la purificación adicional necesaria se integre en la instalación de polímeros, se incluirá en este documento.

Los grupos más importantes de monómeros son:

- etileno, propileno, butadieno, isopreno, estireno;
- cloruro de vinilo, ésteres de vinilo, éteres de vinilo, cloropreno;
- ésteres acrílicos y metacrílicos, -amidas y -nitrilos;
- ácido adípico, diamina de hexametileno, caprolactama;
- ácido tereftálico, etilenglicol;
- formaldehído;
- aromáticos, como fenol, cresol, bisfenol A;
- anhídrido maleico.

## 2.2 Energía

La energía es necesaria para la fabricación de polímeros, incluso cuando el sistema de polimerización es un proceso exotérmico, es decir, que genera energía. La demanda de energía también depende de la situación local, por ejemplo, si la unidad de polimerización está integrada en un complejo más grande en el cual es necesario disponer de vapor a baja presión o no. Por ello, es importante tener en cuenta el intercambio de energía entre las distintas instalaciones.

## 2.3 Reacciones químicas

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

La producción de polímeros se puede dividir en tres partes esenciales:

- preparación;
- fase de reacción;
- separación de los productos.

La **preparación** (empezando con monómeros de una calidad específica) consiste en la mezcla de todos los componentes necesarios. Puede implicar una homogeneización, emulsificación o mezcla de gases y líquidos. Este proceso se puede producir antes de la entrada al reactor o bien dentro del reactor. En algunos casos, es necesario realizar una destilación adicional del monómero suministrado antes de pasar a la fase de preparación.

La **fase de reacción** puede ser una polimerización, una policondensación o una poliadición, que son pasos de naturalezas fundamentalmente distintas.

Después de la **reacción**, se lleva a cabo un proceso de **separación** para obtener un polímero con una determinada pureza y estado. Normalmente, se realizan operaciones en unidades térmicas o mecánicas. Los polímeros pueden incluir monómeros y disolventes residuales, que suelen ser difíciles de eliminar. En la industria de los polímeros es importante dedicar una atención especial a este aspecto desde el punto de vista del impacto del ciclo de vida de los productos. En el contexto de la Directiva, el objetivo es minimizar las emisiones de monómeros en la instalación industrial [27, TWGComments, 2004]. Los monómeros separados, en su mayoría gases, se pueden devolver directamente al proceso o a la unidad de monómeros para prepararlos para la purificación, se pueden transmitir a una unidad de purificación especial o bien se pueden quemar. Los otros líquidos y sólidos separados se envían a una unidad centralizada de purificación o reciclaje. Los aditivos necesarios para el procesamiento o protección se pueden añadir al polímero en este punto del proceso.

En la mayoría de casos, los polímeros requieren estabilizadores o aditivos para satisfacer los requisitos de la aplicación deseada. Por lo tanto, después de la reacción y antes del proceso de granulación, se pueden añadir antioxidantes, estabilizantes UV, coadyuvantes de elaboración, etc.

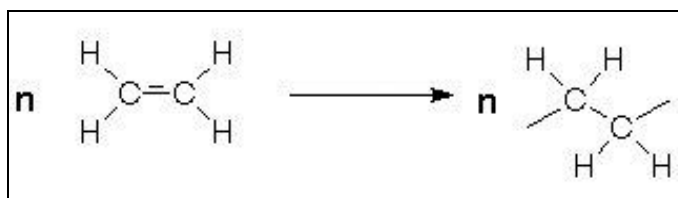
## 2.3.1 Polimerización (reacción de crecimiento de la cadena)

### 2.3.1.1 Reacciones generales

[27, TWGComments, 2004]

La polimerización es el proceso de reacción más importante y permite producir, entre otros materiales, los siguientes plásticos: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC) y poliestireno (PS). El principio de reacción incluye la apertura del doble enlace de un monómero (Figura 2.2) y la vinculación de muchas moléculas monoméricas para formar una macromolécula con una larga cadena saturada.

Estas reacciones suelen ser exotérmicas, es decir, que producen energía.



**Figura 2.2: Polimerización por apertura de un doble enlace (por ejemplo, etileno)**

El número mínimo de moléculas combinadas ( $n$ ) puede variar entre 10 y 20. Los productos de esta reacción reciben el nombre de telómeros u oligómeros. En el caso de los polímeros, el número de moléculas combinadas ( $n$ ) se sitúa entre 1000 y 100 000 o más. El crecimiento del polímero se produce con mucha rapidez, en tan sólo unos segundos o minutos. Por ello, existen macromoléculas totalmente formadas casi desde el inicio de la reacción. Sin embargo, el tiempo total necesario para conseguir una conversión elevada de monómero a polímero suele ser de varias horas.

Dependiendo de la activación (tipo de iniciación de la reacción), se pueden distinguir dos tipos de polimerización, la polimerización radical y la iónica:

- los iniciadores radicales pueden ser el oxígeno o, con temperaturas de proceso más elevadas, peróxidos orgánicos o compuestos azoicos o simplemente calor, como en el caso del poliestireno; con temperaturas de proceso más bajas, pueden ser sistemas redox como el persulfato/bisulfito;
- la naturaleza de los catalizadores iónicos (incluidos los organometálicos) suele ser muy compleja y, con frecuencia, es necesario contar con un proceso de producción independiente en las instalaciones. Los catalizadores iónicos modernos son tan efectivos que, en la mayoría de aplicaciones, no es necesario eliminar el catalizador después de la polimerización. Por ejemplo, un solo gramo de metal de transición produce más de 200 toneladas de productos finales. Por lo tanto, la concentración residual del metal de transición representa un número muy reducido de partes por millón.

Los iniciadores suelen requerir una atención especial, ya que o bien son potencialmente explosivos, como los peróxidos, o reaccionan enérgicamente con el agua y son inflamables, como alquilos metálicos. Normalmente, las concentraciones de iniciador pueden variar entre 0,1 y 0,5 % en peso. Los productos de disociación del iniciador radical se eliminan o se incorporan

en el polímero, mientras que los residuos descompuestos de alquilo metálico del iniciador permanecen en el producto y, en algunos casos, influyen en las propiedades de uso final.

Puesto que la concentración de la cadena de crecimiento activo es muy baja ( $10^{-5}$  mol/l), para evitar la interrupción del catalizador es necesario que el monómero sea extremadamente puro. Este efecto se utiliza para modificar el peso molecular añadiendo una cantidad determinada de una «impureza» específica, llamada agente de transferencia de cadena. El hidrógeno es uno de los elementos que se suelen emplear para estas reacciones de transferencia de cadena. El oxígeno debe mantenerse a unos niveles muy bajos, ya que constituye un veneno para los catalizadores de metales de transición. A pesar de que con temperaturas bajas el oxígeno puede actuar como inhibidor en la polimerización de radicales libres, con temperaturas altas este elemento acelera la reacción. Por lo tanto, las polimerizaciones se realizan en atmósferas inertes.

El proceso de polimerización propiamente dicho se puede llevar a cabo en masa inerte, en agua o en disolventes o dispersantes orgánicos.

La evolución del proceso de reacción suele incluir los siguientes pasos:

- reacción de inicio (iniciación);
- reacción de crecimiento;
- reacción de terminación.

En la Figura 2.3 se puede observar la curva energética durante el tiempo de reacción de la homopolimerización de etileno en polietileno.

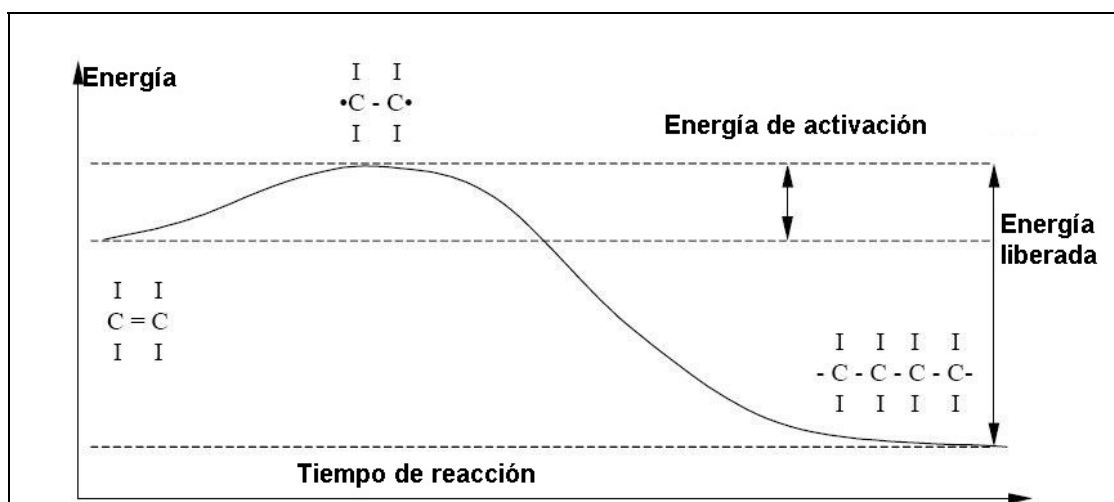


Figura 2.3: Curva energética de la homopolimerización

### 2.3.1.2 Características típicas

La cuestión más importante en materia de seguridad es el control de la temperatura de reacción y del oxígeno, por la naturaleza exotérmica del proceso y el peligro potencial de que se produzca una reacción descontrolada. El porcentaje de polimerización aumenta con la temperatura, pero la proporción de transferencia de calor disminuye cuando aumenta la conversión, ya que también aumenta la viscosidad. Para mantener la reacción bajo control, es fundamental contar con un sistema efectivo de control del proceso.

Los monómeros residuales representan uno de los subproductos principales al final de la reacción. Normalmente, no se liberan al exterior, sino que se separan o se devuelven al proceso en un circuito cerrado o bien se envían a otra unidad de tratamiento o se queman, a ser posible, recuperando la energía. Asimismo, también se pueden disolver en el producto final. Para reducir

los monómeros residuales hasta o por debajo de los niveles que exige la legislación, es necesario aplicar un tratamiento adicional durante la fase final de tratamiento.

Los elementos auxiliares, como los iniciadores, los agentes de transferencia de cadena o, en algunos casos, emulsionantes o estabilizantes coloidales, pueden formar parte del producto o se pueden separar.

Algunos monómeros, dispersantes y aditivos utilizados pueden resultar peligrosos para la salud humana y/o el medio ambiente, y será necesario tener en cuenta la información disponible para reducir las emisiones o sustituirlos cuando se seleccionen las MTD [27, TWGComments, 2004].

En las paredes internas o en los tubos de intercambio de calor de los reactores de polimerización se suelen acumular capas sólidas de producto después de un período largo de utilización. Las condiciones exactas de este efecto secundario no deseado varían según el monómero y el proceso. Esta capa interfiere en la eliminación necesaria de calor y puede producir impurezas en el producto, que podrían ocasionar, por ejemplo, el fenómeno de los «ojos de pez» en aplicaciones de películas. Por lo tanto, es necesario eliminarla regularmente. Por otro lado, la apertura necesaria del reactor puede causar emisiones de monómeros y/o disolventes sin reaccionar.

## 2.3.2 Policondensación (reacción de crecimiento gradual)

### 2.3.2.1 Reacciones generales

El principio de reacción incluye la reacción de un monómero con dos grupos funcionales reactivos distintos o la combinación de dos monómeros bifuncionales para formar un polímero y un producto secundario (en la mayoría de casos, agua). La Figura 2.4 permite observar esta reacción esquematizada.

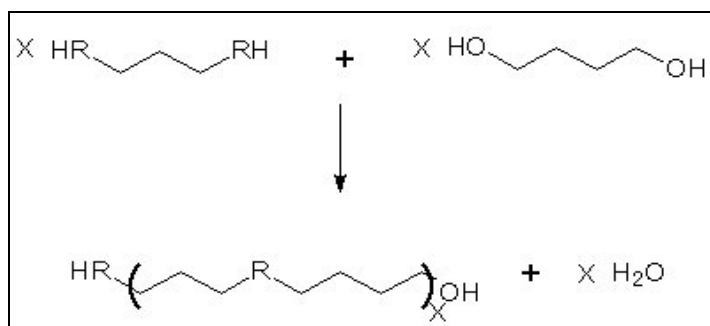


Figura 2.4: Esquema de una reacción de policondensación

Los grupos reactivos pueden ser, por ejemplo:

- alcohol y ácido para poliésteres;
- amino y ácido para poliamidas.

Este proceso, como la mayoría de reacciones químicas, es un proceso de equilibrio; dependiendo de las condiciones, puede variar hacia un extremo u otro. Sólo se puede obtener un rendimiento elevado si se eliminan cuidadosamente los productos secundarios (agua o alcoholes) que se forman con la reacción. De lo contrario, el producto secundario podría interferir y reducir la longitud de la cadena molecular. Este producto secundario se elimina mediante calor y alto vacío al final de la reacción. A medida que la viscosidad del medio de la reacción aumenta, este método es cada vez más problemático. En algunos casos, se emplea un tratamiento térmico posterior en la fase sólida para aumentar todavía más el peso molecular. En cualquier caso, la última fase de la reacción requiere un reactor con un diseño específico.

La policondensación se considera una reacción de crecimiento gradual. Normalmente, para este proceso es necesario emplear un catalizador (aunque no siempre), que suele ser una sal metálica o una combinación de sales metálicas.

El grado de polimerización suele ser menor que en el caso de la polimerización en cadena (entre 1000 y 10 000), dadas las características inherentes del proceso. La molécula crece paso a paso, relativamente despacio. El crecimiento se produce lentamente de monómero a dímero, trímero, etc., hasta que se forman las macromoléculas completas, con una tasa de conversión muy elevada hacia el final del tiempo de reacción, como se muestra en la Tabla 2.1:

Grado de polimerización	Conversión necesaria
2	50 %
10	90 %
100	99 %
1000	99,9 %
10 000	99,99 %

**Tabla 2.1: Dependencia del grado de polimerización en la tasa de conversión en una reacción de crecimiento gradual**

En general, las reacciones de policondensación se realizan en masa inerte o en disolventes orgánicos.

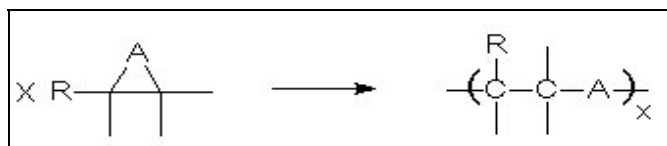
### 2.3.2.2 Características típicas

El control del oxígeno es importante, no sólo por motivos de seguridad, sino también para la calidad del producto. El oxígeno produce reacciones secundarias que generan productos que decoloran el producto final e incrementan la concentración de productos con un bajo peso molecular. Estas partes permanecen en el producto o se eliminan y reciben tratamiento de residuo, como, por ejemplo, la incineración. La elevada temperatura de reacción al final de la misma también puede causar la degradación de los productos, lo que también genera decoloración. Por lo tanto, se deben evitar los puntos de calor localizado.

Durante estas reacciones también se acumulan capas sólidas de producto en el interior de los reactores o en los tubos de intercambio de calor (véase el apartado 2.3.2.1).

### 2.3.3 Poliadicción

Este principio de reacción incluye la apertura de un anillo reactivo o un grupo reactivo para formar un polímero (véase la Figura 2.5).



**Figura 2.5: Esquema de una reacción de poliadicción**

Si A es un átomo de oxígeno, se obtienen poliepóxidos. En cambio, si el anillo reacciona con otros grupos bifuncionales, como dioles, diaminas o anhídridos de ácido carbónico, se forman resinas epoxi.

Las características de estos procesos son muy similares a las de las reacciones de policondensación. Por lo tanto, se puede observar un crecimiento gradual con todas las limitaciones que se describen en el apartado 2.3.2. La ventaja –incluso desde el punto de vista del medio ambiente– es que no se generan productos con un bajo peso molecular.

## 2.4 Procesos de producción

Normalmente, la reacción de monómeros en polímeros se puede realizar de manera discontinua o continua, mediante uno de los siguientes procesos:

- polimerización en suspensión;
- polimerización en masa;
- polimerización en emulsión;
- polimerización en fase gaseosa;
- polimerización en solución.

### 2.4.1 Polimerización en suspensión

En este tipo de polimerización, la reacción química se produce en gotitas en suspensión en un disolvente. La polimerización en suspensión ofrece una buena transferencia del calor de reacción, una baja viscosidad de dispersión y unos bajos costes de separación. Sin embargo, también se caracteriza por ser un proceso discontinuo y, además, genera cantidades relativamente grandes de aguas residuales, crea un nivel de suciedad notable en la pared del reactor y los agentes en suspensión permanecen en el producto final y en los flujos de residuos.

Los productos más habituales que se producen con procesos de suspensión son:

- cloruro de polivinilo;
- polimetilmetacrilato;
- poliestireno (HIPS y EPS);
- politetrafluoretileno;
- poliolefinas en forma de «slurry» en fracciones de aceite mineral.

La polimerización en suspensión produce partículas de látex con unas dimensiones de 1 a 1000  $\mu\text{m}$ . En este proceso se incluyen los siguientes elementos: monómero + iniciador + disolvente (normalmente agua) + agente tensoactivo. El monómero y el iniciador son insolubles en el disolvente (agua) –por ejemplo, estireno y peróxido de dibenzoilo–, y, por lo tanto, el monómero se dispersa en gotitas, como sucede con la polimerización en emulsión, pero en este caso el iniciador está presente en dichas gotitas (y no en la fase acuosa). La función del agente tensoactivo es únicamente estabilizar estas gotitas.

Con este tipo de polimerización, no se producen micelas en la fase acuosa. La polimerización se centra totalmente dentro de las gotitas de monómero. Por este motivo, tiene cierto parecido con la polimerización en (micro) masa, pero por separado, encerrada en cada una de las gotitas.

Sin embargo, en comparación con la polimerización en masa, la polimerización en suspensión permite reducir notablemente los problemas de transferencia de calor, ya que en la fase acuosa se trasmite al exterior la mayor parte del calor generado. La granulometría de las partículas finales debería ser similar a la de las gotitas de emulsión del monómero inicial (siempre y cuando se evite la coalescencia).

### 2.4.2 Polimerización en masa

La polimerización en masa permite producir polímeros en un reactor con la única presencia del monómero y una pequeña cantidad de iniciador. Los procesos de polimerización en masa ofrecen una elevada pureza de producto, un alto rendimiento del reactor y unos costes reducidos de separación. Sin embargo, estos procesos también se caracterizan por las elevadas viscosidades en los reactores. Los procesos en masa ensucian el reactor y, en el caso de los productos de policondensación, es necesario un alto vacío.

Los productos más habituales que se producen con procesos en masa son:

- poliolefinas;
- poliestireno;
- cloruro de polivinilo;
- polimetilmetacrilato;
- poliamidas;
- poliésteres.

Este método es el sistema habitual de polimerización de crecimiento gradual (condensación). La reacción se suele producir a altas temperaturas, pero la transferencia de calor fuera del recipiente de reacción no acarrea ningún problema (como la acumulación de temperatura). El grado de polimerización aumenta linealmente con el tiempo, de modo que la viscosidad de la mezcla de reacción aumenta a una velocidad relativamente lenta. Esta característica permite transferir de forma eficiente la burbuja de gas (por ejemplo, vapor de agua) fuera del sistema.

Este método se puede utilizar para llevar a cabo una polimerización de crecimiento en cadena, pero sólo a pequeña escala y, preferiblemente, a baja temperatura. La transferencia de calor y burbujas puede causar problemas, ya que el grado de polimerización (y, por lo tanto, la viscosidad de la mezcla de reacción) aumenta muy rápidamente desde el inicio de la reacción.

Para algunos monómeros (por ejemplo, el cloruro de vinilo), el polímero es insoluble en su propio monómero (por encima de una masa molar crítica determinada). En estos casos, trascurrido cierto tiempo, el polímero se precipita del monómero (en forma de partículas hinchadas y agregadas). Finalmente, todo el monómero se convierte en polímero.

### 2.4.3 Polimerización en emulsión

En los casos de polimerización en emulsión, la reacción química se produce dentro de gotitas en suspensión en un disolvente (como sucede con la polimerización en suspensión), o bien en estructuras de emulsión, llamadas micelas, o en el disolvente. Los procesos de emulsión suelen ofrecer una viscosidad de dispersión reducida, una buena transferencia de calor y unas tasas de conversión elevadas, y son adecuados para producir polímeros con una masa molar alta. Por otro lado, acarrear unos costes de separación bastante elevados, ensucian las paredes del reactor, y los emulsionantes permanecen en el producto y los flujos residuales.

Los productos más habituales que se producen con procesos en emulsión son:

- ABS;
- cloruro de polivinilo;
- PTFE;
- SBR;
- NBR;
- acetato de polivinilo;
- PMMA;
- poliacrilato para pinturas.



La polimerización en emulsión produce partículas de látex de 0,03 a 0,1  $\mu\text{m}$ . En este proceso se incluyen los siguientes elementos: monómero + iniciador + disolvente (normalmente agua) + agente tensoactivo (normalmente aniónico, como por ejemplo, el dodecilsulfatosódico).

El monómero tiene una solubilidad muy limitada (pero finita) en el disolvente (por ejemplo, estireno en agua). Al principio, la mayor parte del monómero se encuentra en gotitas dispersas (de ahí el nombre de polimerización en emulsión). Una de las funciones del agente tensoactivo (aniónico) es ayudar a estabilizar estas gotitas mediante adsorción en la interfaz de la gota/agua. Sin embargo, parte del monómero sigue estando presente en la fase acuosa.

En la fase acuosa, la mayor parte del agente tensoactivo está presente en forma de micelas, y, posteriormente, una parte del monómero se solubiliza en dichas micelas.

Por lo tanto, el monómero está distribuido entre tres espacios distintos: las gotitas, la solución acuosa (cantidad reducida) y las micelas. El iniciador es soluble (y, por lo tanto, está presente) en la fase acuosa. Por lo tanto, en este caso, el locus inicial de la polimerización también es la solución acuosa (como sucede en la polimerización en emulsión), es decir, que éste es el primer monómero que se polimeriza.

Las cadenas de radicales libres oligoméricas en crecimiento se comicelan con las micelas existentes del agente tensoactivo aniónico añadido. De este modo, las micelas se convierten en el locus principal de la polimerización, donde el monómero solubilizado se puede empezar a polimerizar. A medida que la polimerización (en las micelas) continúa, se forman partículas, igual que en la polimerización en emulsión, y la distribución del monómero se desplaza gradualmente hacia la derecha. La polimerización continúa en las partículas en crecimiento hasta que se agota todo el monómero en las gotitas y la solución libre. El tamaño de las partículas finales queda controlado por el número de micelas presente (es decir, la concentración inicial del agente tensoactivo).

#### 2.4.4 Polimerización en fase gaseosa

En este tipo de polimerización, el monómero se introduce en la fase gaseosa, donde entra en contacto con el catalizador, depositado en una estructura sólida. Los procesos de fase gaseosa permiten eliminar fácilmente el calor de reacción, producen un bajo nivel de emisiones y residuos y no es necesario utilizar ningún disolvente adicional. Sin embargo, este tipo de procesos no se pueden emplear para todos los productos finales, y los costes de la inversión son relativamente altos, en parte a causa de la maquinaria de alta presión necesaria para la mayoría de procesos.

Actualmente, los procesos en fase gaseosa sólo se utilizan para producir poliolefinas:

- polietileno;
- polipropileno.

Este proceso se suele utilizar en polimerizaciones de etileno y propileno, por ejemplo, de tipo Ziegler-Natta, en las cuales el catalizador se apoya en partículas inertes de sílice para que la reacción se produzca en la superficie. Este método permite controlar la estereoquímica (especialmente, en el caso del polipropileno isotáctico).

#### 2.4.5 Polimerización en solución

En los procesos de polimerización en solución, la reacción química se produce en una solución del monómero en un disolvente. Este tipo de procesos ofrecen una buena transferencia del calor de reacción, una baja viscosidad de dispersión y poco ensuciamiento de las paredes del reactor. Sin embargo, también implican unas capacidades limitadas del reactor, costes elevados de

separación y, con frecuencia, el uso de disolventes inflamables y/o tóxicos, además de trazas de disolvente, que contaminan el producto final.

Los productos más habituales que se producen con procesos de polimerización en solución son:

- poliacrilonitrilo;
- alcohol polivinílico;
- SBR;
- BR;
- EPDM;
- polietileno.

En la polimerización en solución se incluyen los siguientes elementos: monómero + iniciador + disolvente. Este método es el más adecuado para la polimerización de crecimiento en cadena. El disolvente contribuye a dispersar el calor y reduce el rápido aumento de la viscosidad en la mezcla de reacción.

El polímero puede ser soluble o no en el disolvente. En caso de que no lo fuera (por ejemplo, estireno + metanol), el polímero se precipita de la solución (por encima de una masa molar crítica).

### 2.4.6 Resumen de los procesos

La mayoría de polímeros comerciales se producen mediante los procesos que se describen en los apartados 2.4.1 a 2.4.5. Los distintos procesos de fabricación se utilizan para conseguir polímeros que permitan obtener productos con distintas propiedades y para distintas aplicaciones. En la Tabla 2.2 se resumen los métodos que se pueden emplear para producir algunos de los polímeros más importantes.

	PE	PP	PVC	PET	PS	PA
En suspensión	X	X	X		X	
En masa	X	X	(X)	X	X	X
En emulsión			X			
En fase gaseosa	X	X				
En solución	X					

Tabla 2.2: Producto – matriz del proceso para algunos polímeros

## 3 POLIOLEFINAS

### 3.1 Información general

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

#### 3.1.1 Polietileno

El polietileno es el polímero que más se produce en todo el mundo y con el cual todos estamos en contacto a diario. Desde el principio, el polietileno (PE) se ha considerado uno más de los materiales disponibles, a pesar de que, inicialmente, fue valorado como aislante para cables eléctricos. Hoy en día, la fuerza del polietileno reside en sus propiedades intrínsecas, su reconocida utilidad y su gran potencial de aplicación.

El polietileno permite fabricar tanto materiales blandos y flexibles, como productos fuertes, duros y sólidos. Está presente en objetos de cualquier tamaño, con diseños simples o complicados. También se puede transformar en objetos cotidianos, envoltorios, tuberías y juguetes, entre otros muchos productos.

El consumo mundial de polietileno está creciendo por encima de la media de crecimiento económico. Se estima que el uso total de este producto en todo el mundo alcanzó los 62 millones de toneladas en 2001, una cifra que supone una media de casi 10 kilogramos por persona en todo el planeta. En Europa occidental, el volumen de polietileno que se utilizó en el año 2001 se acercó a los 11 millones de toneladas (unos 35 kg/persona). En la Tabla 3.1 se puede observar el crecimiento del consumo de polietileno entre los años 1987 y 2001.

	1987	1996	2001
Europa occidental (kt/año)	6873	9755	11 330
Europa del Este (kt/año)	2177	1720	3110
Resto del mundo (kt/año)	24 713	38 500	49 100

**Tabla 3.1: Crecimiento del consumo de polietileno**

Los productos de polietileno continúan sustituyendo a los materiales tradicionales, como el papel o los metales. Se pueden distinguir tres tipos principales de polietileno que, sumados, representan más del 90 % de todas las aplicaciones realizadas con este producto.

El polietileno se produce en toda Europa. Las instalaciones se suelen ubicar cerca de refinerías, que proporcionan las materias primas. En la Tabla 3.2 se muestran los principales emplazamientos de producción de polietileno (en Europa occidental). A raíz de las fusiones y empresas conjuntas que se han ido formando en este sector, en los últimos años el número de productores europeos ha disminuido. Algunos de los productores europeos forman parte de empresas internacionales fabricantes de polietileno, mientras que otras se centran únicamente en Europa. Los productores de polietileno más relevantes a escala mundial son Dow, ExxonMobil y Equistar, seguidos por Borealis y Basell. A excepción de Equistar, todas estas empresas producen en Europa. Además de estas cuatro empresas, los fabricantes más importantes de Europa son Polimeri Europa, DSM, BP, Repsol, Atofina y Solvay, que formaron una empresa conjunta con BP.

País	Número de plantas de producción	Productos
Austria	1	LDPE, HDPE
Bélgica	8	LDPE, HDPE
Finlandia	1	LDPE, LLDPE, HDPE
Francia	11	LDPE, LLDPE, HDPE
Alemania	11	LDPE, LLDPE, HDPE
Italia	7	LDPE, LLDPE, HDPE
Países Bajos	2	LDPE, LLDPE, HDPE
Noruega	1	LDPE, HDPE
Portugal	1	LDPE, HDPE
España	5	LDPE, LLDPE, HDPE
Suecia	1	LDPE, LLDPE, HDPE
Reino Unido	3	LDPE, LLDPE, HDPE

**Tabla 3.2: Principales plantas de producción de polietileno en Europa occidental en 2001**

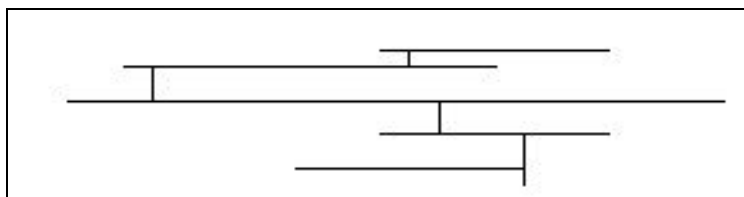
Según las propiedades fisicoquímicas del producto, se pueden distinguir tres tipos distintos de polietileno. Cada uno de ellos requiere un proceso de producción distinto y la diferencia principal es la densidad del producto final.

### 3.1.1.1 Polietileno de baja densidad (LDPE)

El polietileno de baja densidad es la clase más antigua de polietileno. Se produce mediante un proceso a alta presión. Su estructura está muy ramificada y, por este motivo, se trata de un polímero blando, resistente y flexible. La densidad del LDPE suele ser de 915 a 935 kg/m<sup>3</sup>. Gracias a su elasticidad natural, cuando el producto se deforma puede volver a recuperar su forma original. El polietileno de «alta presión» posee un índice de flujo de fusión más alto y, por lo tanto, se puede procesar más fácilmente que los demás tipos de polietileno.

Se emplea para fabricar objetos fuertes y flexibles, como tapas. También se ha empleado como material de aislamiento durante mucho tiempo. Actualmente, la aplicación más conocida es el papel film y otros ejemplos son las bolsas, envoltorios y películas plásticas para la agricultura.

En la Figura 3.1 se puede observar una estructura molecular muy ramificada del polietileno de baja densidad.



**Figura 3.1: Estructura molecular de un LDPE**

### 3.1.1.2 Polietileno de alta densidad (HDPE)

A causa de su elevada cristalinidad, el polietileno de alta densidad es el tipo de polietileno más rígido y menos flexible de todos. El HDPE apenas tiene ramificaciones secundarias. Por lo tanto, siempre presenta una densidad superior a los 940 kg/m<sup>3</sup>. El carácter rígido y un tanto duro de este tipo de polietileno resulta útil para una gran variedad de aplicaciones.

La Figura 3.2 muestra la estructura molecular casi lineal del polietileno de alta densidad.

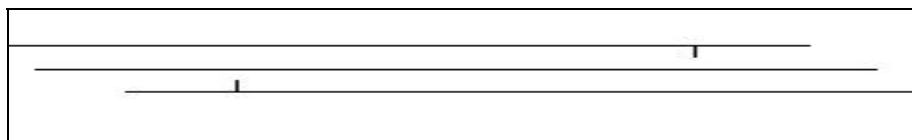


Figura 3.2: Estructura molecular del HDPE

Según la distribución de su masa molecular, se pueden distinguir dos tipos principales de HDPE, como muestra la Figura 3.3. El primer tipo, que posee una distribución de la masa molecular más reducida, se utiliza para fabricar embalajes para frutas, verduras o bebidas, por ejemplo. El segundo tipo, que posee una distribución de masa molecular más amplia, se puede encontrar en botellas que no sean transparentes, contenedores y tuberías. A pesar de que el HDPE es bastante rígido, el segundo tipo también se emplea para fabricar películas muy delgadas, que son muy ligeras y quebradizas.

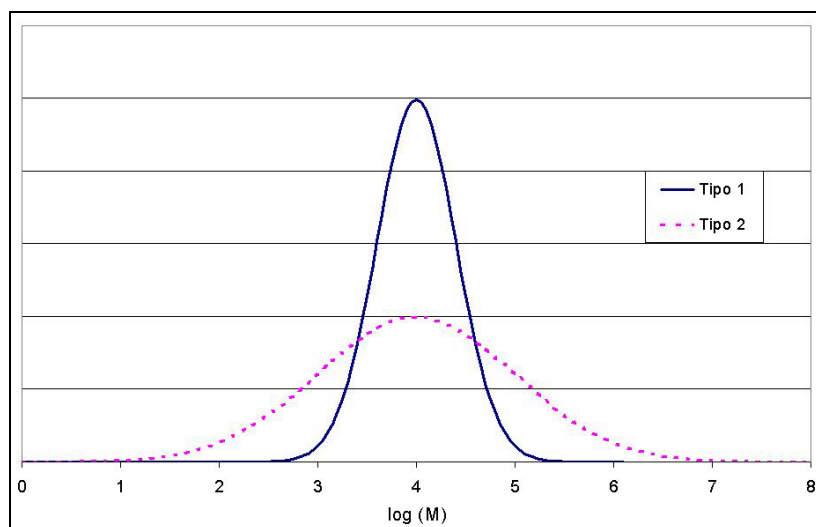


Figura 3.3: Distribuciones de la masa molar del HDPE

### 3.1.1.3 Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

Este tipo de polietileno es el más reciente de todos. Es parecido al HDPE pero posee una cristalinidad más baja a causa del elevado número de ramificaciones cortas de la cadena. Por lo tanto, también presenta una densidad reducida (normalmente, por debajo de los 940 kg/m<sup>3</sup>). Asimismo, los PE con densidades entre 930 y 940 kg/m<sup>3</sup> también reciben el nombre de polietileno de media densidad, o MDPE.

El LLDPE se utiliza para fabricar tanto productos flexibles como productos rígidos. Con frecuencia, se emplea en mezclas con uno de los materiales mencionados anteriormente para elaborar películas más finas. También se usa para producir envoltorios hechos con varias capas de películas. El LLDPE es muy resistente y mantiene la forma original. Estas propiedades resultan de gran utilidad en la fabricación de objetos de grandes dimensiones, como tapas.

La Figura 3.4 muestra la estructura molecular del LLDPE con las ramificaciones cortas de la cadena habituales, causadas por comonomeros específicos.

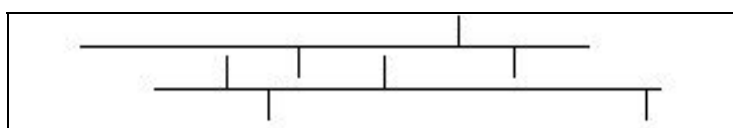


Figura 3.4: Estructura molecular del LLDPE

### 3.1.2 Polipropileno (PP)

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

El polipropileno (PP) es uno de los materiales termoplásticos económicamente más importantes. En 2002, en Europa occidental se produjeron, aproximadamente, 8000 kt de este material. En la Tabla 3.3 se puede observar la evolución de la producción de polipropileno en Europa occidental entre los años 2000 y 2002. El polipropileno se puede encontrar en multitud de aplicaciones, ya sean transparentes o pigmentadas, como envoltorios para alimentos, textiles, componentes de automóvil, dispositivos médicos y productos de consumo.

Año	2000	2001	2002
Volumen de producción	7004 kt	7230 kt	7805 kt

Tabla 3.3: Producción de polipropileno en Europa occidental entre 2000 y 2002

Como sucede con el polietileno, el polipropileno se produce en toda Europa y, en muchos casos, incluso en las mismas instalaciones y por las mismas empresas.

Las propiedades del polipropileno dependen del proceso de polimerización que se emplee y de los catalizadores utilizados. La Figura 3.5 muestra una unidad base de PP, formada por tres átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno.

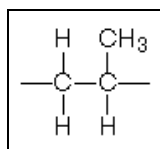


Figura 3.5: Unidad base de polipropileno

El PP es un polímero lineal clasificado como poliolefina. El grupo metilo ( $\text{CH}_3$ ) es característico de este tipo de polímero. Según la disposición espacial de estos grupos en la cadena principal de carbono, se pueden distinguir distintos tipos de PP: el polipropileno atáctico, con una disposición irregular de  $\text{CH}_3$ , el polipropileno isotáctico, con grupos de  $\text{CH}_3$  en un lado de la cadena de carbono, y el polipropileno sindiotáctico PP, con una disposición alterna de  $\text{CH}_3$ , como se muestra en la Figura 3.6. Si se aumenta la tacticidad (regularidad de la disposición de  $\text{CH}_3$ ), se puede incrementar el grado de cristalinidad, la temperatura fundente, la resistencia a la tracción, la rigidez y la dureza.

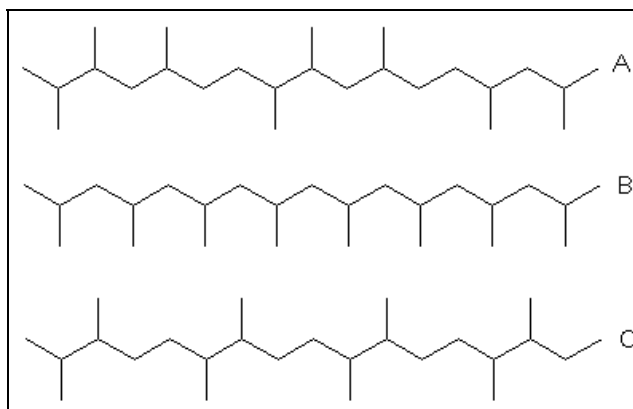


Figura 3.6: Estructuras moleculares de polipropileno

- A) polipropileno atáctico;
- B) polipropileno isotáctico;
- C) polipropileno sindiotáctico.

Actualmente, el polipropileno isotáctico suscita un gran interés industrial (el grado de cristalización alcanza entre un 40 % y un 60 %). El polipropileno atáctico no cristalino se emplea en componentes de elastómero en los copolímeros de polipropileno. La producción de polipropileno sindiotáctico, que ha empezado a fabricarse recientemente, es posible gracias a los progresos conseguidos en la investigación de catalizadores. Se caracteriza por su alta flexibilidad, aunque se cristaliza más despacio y hasta el mismo punto que el polipropileno isotáctico.

El polipropileno apenas presenta rotura por fatiga. Además, es un homopolímero quebradizo (a pesar de ser resistente a los impactos en mezclas de polímeros), posee una estabilidad dimensional ante el calor más elevada que el PE y no es tan resistente a la oxidación como este otro material. Parámetros como el grado de cristalización, el intervalo de fusión, la resistencia a la tracción, la rigidez y la dureza aumentan con la proporción isotáctica. El polipropileno posee una estructura compleja y se puede dividir en cuatro superestructuras distintas. La exposición al oxígeno y una elevada radiación de energía lo convierten en un material quebradizo e incluso pueden descomponerlo. El polipropileno natural es bastante translúcido (por ejemplo, las películas de polipropileno son muy transparentes), no es resistente a los rayos ultravioleta sin estabilización, repele el agua, es químicamente resistente a los ácidos (sin incluir los ácidos oxidantes), las lejías, las soluciones salinas, el disolvente, el alcohol, el agua, los zumos de frutas, la leche, los aceites, las grasas y los detergentes. El polipropileno no es resistente a los hidrocarburos aromáticos y clorados, el benceno, la gasolina y los oxidantes fuertes.

El polipropileno posee un punto de fusión bastante alto, baja densidad, buena rigidez y resistencia. Estas propiedades dependen del grado de cristalinidad y del tipo y nivel de comonomero incorporado en el producto. Los productos de polipropileno se pueden mezclar con caucho para modificar sus propiedades de baja temperatura, o con cargas minerales o fibras de vidrio para aumentar la rigidez y la estabilidad dimensional.

## 3.2 Procesos y técnicas aplicados en la producción de poliolefinas

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

### 3.2.1 Procesos alternativos

#### 3.2.1.1 Procesos de polietileno de baja densidad

El proceso de alta presión de LDPE es muy genérico y el diseño básico no cambia de una empresa a otra. La principal variación es el tipo de reactor, que puede ser tubular o de autoclave: según el producto que se desee fabricar, se utiliza uno u otro. En principio, para producir resinas con buenas propiedades ópticas, se prefiere el proceso tubular, mientras que para fabricar resinas de recubrimiento con una buena extrusión y productos de copolímeros más homogéneos, se suele utilizar el proceso de autoclave. Los productos con un propósito más general se pueden fabricar utilizando ambas tecnologías. El nivel de conversión de etileno conseguido con el proceso tubular suele ser más elevado que con el proceso de autoclave. Sin embargo, a causa del nivel de presión operativa, que acostumbra a ser más bajo en el proceso de autoclave, el consumo final de energía por tonelada de polietileno producido puede ser el mismo con los dos procesos. A continuación se enumeran algunos de los factores importantes que inciden en el nivel de conversión y el consumo de energía:

- la distribución del peso molecular (MWD) de la resina de polietileno que se deba producir: los productos con una MWD más amplia se fabrican con unos niveles de conversión de etileno más elevados que los productos con una MWD reducida;
- transferencia de calor: en el proceso tubular, se puede aumentar la conversión de etileno sin alterar la calidad deseada del producto (un aumento de conversión de entre un 5 % y un 15 %) extendiendo la capacidad de transferencia de calor (aumentando la zona de intercambio de calor prolongando el reactor y/o mejorando el coeficiente de transferencia de calor);
- sistema de iniciación: si se optimiza el sistema de iniciación, se puede conseguir un nivel de conversión más elevado y conservar las mismas propiedades del producto. El proceso de autoclave suele funcionar con iniciadores orgánicos. Las plantas tubulares pueden funcionar con un sistema de iniciación sólo con oxígeno, con peróxidos/oxígeno o sólo con peróxido. Los reactores tubulares que funcionan con peróxidos como iniciador suelen alcanzar un nivel de conversión más elevado que los reactores que funcionan con un sistema de iniciación sólo con oxígeno. La introducción de un iniciador orgánico requiere el uso de disolventes de hidrocarburo que actúen como portadores del peróxido para la inyección del iniciador.

Por lo tanto, la selección del reactor (tubular o de autoclave) y tecnología empleada influirá en el nivel de conversión, la presión de funcionamiento necesaria y el consumo de energía. Sin embargo, el diseño del producto y los requisitos de calidad para la aplicación pueden tener una influencia más marcada en estos parámetros. La diferencia de las aplicaciones objetivo y los requisitos de calidad de MWD podrían representar una diferencia del 20 % en el nivel de conversión, así como en los requisitos energéticos de las resinas producidas. Las diferencias en la mezcla de producto y los objetivos de calidad podrían explicar fácilmente una desviación de un 10 % en el consumo de energía para las instalaciones que utilicen la misma tecnología y el mismo equipamiento.

### 3.2.1.2 Procesos de polietileno lineal de baja densidad

Los principales procesos para fabricar LLDPE son los procesos en fase gaseosa y los procesos en solución. En Europa, la proporción entre ambos procesos para producir LLDPE es de 60 a 40. La selección del proceso depende de los siguientes factores:

- propiedades que se quieran obtener en el producto;
- selección de  $\alpha$ -olefina;
- densidad del producto;
- distribución de peso molecular unimodal o bimodal;
- acceso a la tecnología;
- aspectos económicos generales.

El proceso en fase gaseosa es el proceso más utilizado para producir polímeros hechos con buteno-1 como comonomero, mientras que el proceso en solución se emplea para fabricar productos que utilizan octeno-1 como comonomero. El hexeno-1 se puede aplicar fácilmente en ambos procesos. Las resinas de hexeno-1 y octeno-1 poseen mejores propiedades mecánicas que las resinas de buteno-1.

En el proceso en fase gaseosa, el polímero se mantiene en la fase sólida, mientras que el monómero y el comonomero se utilizan como portadores gaseosos para mantener el lecho fluidizado y eliminar el calor. La necesidad de mantener el estado sólido del polímero limita la temperatura máxima de funcionamiento y disminuye la capacidad de densidad del polímero. La nueva generación de procesos en fase gaseosa puede funcionar en el modo de condensación, que mejora notablemente la eliminación de calor y la productividad del reactor. Para ello, es necesario añadir un comonomero (hexeno-1) y/o un disolvente «condensable» (por ejemplo, hexano) al proceso. Si se condensan estos componentes en el circuito de reciclaje, la capacidad



de eliminación de calor aumenta considerablemente. Los procesos de LLDPE en fase gaseosa también permiten producir HDPE (apartado 3.2.3.2).

En el proceso en solución, el polímero se disuelve en la fase de disolvente/comonómero. Gracias a unas  $\alpha$ -olefinas más elevadas, se forma una buena mezcla con el disolvente de hidrocarburo (que suele ser de C6 a C9), mientras que la aplicación de buteno-1 como comonómero puede requerir una presión más elevada durante el proceso para asegurar unas condiciones adecuadas de fase única. Por lo que se refiere a la capacidad de densidad del polímero, el proceso en solución es un proceso muy versátil. Habitualmente, los reactores de solución funcionan adiabáticamente, a pesar de que es posible incluir refrigerantes de circulación en el sistema del reactor. El uso de refrigerantes permite mejorar la proporción de polímero respecto al disolvente en el efluente del reactor y, de este modo, reducir la energía necesaria para evaporar la fracción de disolvente. El porcentaje de polímero y disolvente se puede limitar gracias a la temperatura de funcionamiento máxima del sistema de catalizador, la capacidad de eliminación de calor y la viscosidad máxima permitida del proceso. La viscosidad del proceso no debería afectar negativamente la mezcla del reactor y/o la capacidad de eliminación de transferencia de calor.

El estado físico que debe tener el polímero en el sistema del reactor, sólido o disuelto en disolvente, impone dos regímenes de temperatura de funcionamiento totalmente distintos en los sistemas de reactor: o bien por debajo del punto de fusión del polímero para los procesos en fase gaseosa, o por encima de este punto en los procesos en solución. Con el tiempo, esta diferencia en la temperatura de funcionamiento del reactor causa diferencias en la productividad del reactor y el volumen necesario, y produce cambios en el producto. El proceso en solución requiere unos volúmenes de reactor más pequeños y, con el tiempo, los cambios en el producto son menores.

Ambos procesos pueden producir distribuciones de peso molecular unimodales y bimodales. En la actualidad, las distribuciones de peso molecular bimodales se deben producir en sistemas de reactor duales, que son intensivos energéticamente y requieren más capital y aumentan la complejidad del control. Algunos licenciantes afirman que pueden conseguir una calidad de producto similar utilizando un sólo reactor con un catalizador de actividad dual con capacidad bimodal.

La tecnología del proceso en fase gaseosa está disponible en el mercado a través de distintos proveedores, concretamente Univation, BP, Basell, etc. En principio, la configuración de los procesos en fase gaseosa es genérica y la información confidencial sobre el modo de condensación, el funcionamiento del reactor dual, los sistemas de catalizador, etc. está protegida con patentes.

El proceso en solución es menos genérico. Las empresas con una fuerte presencia en este campo son Mitsui, Nova Chemicals (proceso Sclairtech), Dow y DSM (proceso Stamicarbon Compact). Las diferencias en la configuración de los procesos y las condiciones de funcionamiento se consideran información confidencial.

### 3.2.1.3 Procesos de polietileno de alta densidad

Los procesos de suspensión en «slurry» y fase gaseosa son las dos categorías principales de procesos para producir polietileno de alta densidad. A continuación se incluyen algunas de las categorías secundarias de procesos de HDPE:

- proceso en suspensión con reactor agitación continua e hidrocarburo de C5 a C9 como diluyente;
- proceso en suspensión con reactor de recirculación y hexano como diluyente;
- proceso en suspensión con reactor de recirculación e isobutano como diluyente;
- proceso en fase gaseosa con reactor con lecho fluidizado;

- combinación de proceso en suspensión/fase gaseosa con reactor de recirculación con propano como diluyente funcionando en series con un reactor con lecho fluidizado.

Las diferencias principales entre los procesos y los productos fabricados mediante estos procesos están relacionadas con:

- el modo de refrigeración aplicado. Evaporación y condensación de disolvente, refrigeración externa del circuito, refrigeración del flujo de reciclaje gaseoso, el flujo de reciclaje gaseoso potencialmente combinado con un disolvente condensable;
- sistemas de reactor mono o duales;
- el porcentaje de mezcla de polímeros producidos en el reactor primario y secundario.
- la capacidad de eliminar las ceras de polímeros;
- los sistemas de catalizador utilizados: catalizadores Ziegler-Natta, catalizadores de cromo o de metalloceno;
- el tipo de disolvente utilizado: desde propano supercrítico hasta disolvente C9.

La selección del tipo de proceso en una planta nueva de grandes dimensiones dependerá de la mejor combinación de eficiencia del proceso y capacidad de mezcla del producto, que puede variar según el fabricante.

Existe una amplia gama de tecnologías de proceso de HDPE, con empresas como Asahi, Basell, Borealis, BP, Chevron/Phillips, Solvay y Univation, entre otras.

### 3.2.2 Polietileno de baja densidad

Para producir LDPE, se utilizan dos tipos de reactores: un reactor con recipiente de mezcla (autoclave) o un reactor tubular. El reactor de autoclave funciona de manera adiabática, mientras que el reactor tubular se refrigera con una camisa. La proporción entre la longitud y el diámetro del reactor de autoclave es de entre 4 y 16, mientras que los reactores tubulares presentan una proporción superior a 10 000. El diámetro interno de los tubos de alta presión utilizados para los reactores tubulares varía entre 25 y 100 mm, y la presión de funcionamiento varía entre 100 y 250 MPa (1000-2500 bars) en el caso del reactor de autoclave, y entre 200 y 350 MPa (2000-3500 bars) en los reactores tubulares. En la Figura 3.7 se puede observar un diagrama de flujo de los procesos de LDPE.

Aparte de los distintos tipos de reactor, los procesos con reactor de autoclave y reactor tubular son muy similares. Sin embargo, los dos tipos de reactor producen productos con una estructura molecular distinta que, por lo tanto, se emplean para fabricar aplicaciones diferentes.

Los fraccionadores modernos producen etileno de suficiente pureza para emplearlo en procesos de alta presión sin necesidad de una purificación adicional. El etileno nuevo se suele transportar a la planta de alta presión mediante una red de gaseoductos. Si la planta de alta presión se encuentra en el mismo emplazamiento que el fraccionador, el etileno se puede transportar directamente desde el fraccionador.

La presión de suministro puede variar entre 1 y 10 MPa. Un primer compresor (compresor de presión primario o medio) aumenta la presión del etileno hasta 20-30 MPa. El número de pasos de compresión dependerá de la presión del etileno suministrado a la planta. Si la presión supera los 3 MPa, normalmente, el compresor primario tiene que realizar dos fases de compresión. El gas de etileno se utiliza como disipador térmico para el calor generado por la reacción exotérmica y, por este motivo, no se convierte totalmente en un polímero en el reactor. El gas sin reaccionar se recicla y se vuelve a introducir en el proceso. Posteriormente, se combina con el etileno nuevo en la salida de descarga del compresor primario. Los flujos de gas combinado se introducen en el tubo de succión del compresor de alta presión, que aumenta la presión del reactor hasta 150-350 MPa en dos fases. El gas del proceso se refrigera con agua refrigerante y/o agua fría entre las dos fases de compresión.

Para adaptar las propiedades de aplicación del polímero, se utilizan distintos sistemas de iniciación y varios agentes de transferencia de cadena (modificador). Los iniciadores más habituales son el oxígeno o los peróxidos orgánicos. Para controlar la distribución del peso molecular del polímero fabricado, se introducen modificadores polares (aldehídos, cetonas o alcoholes) o hidrocarburos alifáticos en el flujo de monómero.

El reactor está protegido con dispositivos de disminución de presión que garantizan una reducción inmediata del contenido del reactor en caso de que se produzca una reacción descontrolada. Este tipo de reacción produce un aumento drástico de la presión y la temperatura, que provoca la activación del sistema de disminución de emergencia. Puesto que estos casos requieren una respuesta muy rápida, este sistema libera el contenido del reactor a la atmósfera.

La presión de funcionamiento se controla con una válvula en la salida del reactor. La presión se reduce con esta válvula de alta presión, que permite disminuir la presión del reactor hasta 15-30 MPa. Cuando la presión se reduce, la mezcla de polímero de etileno se calienta (el llamado efecto inverso Joule-Thomson). Por ello, es necesario refrigerar la mezcla de reacción en un intercambiador de calor situado en la salida del reactor. El polímero y el gas sin reaccionar se separan en el primer separador (separador de alta presión, HPS), que funciona a 15-30 MPa. El flujo de gas sin reaccionar del HPS se refrigera en varios refrigerantes con agua. Parte del calor de la reacción exotérmica se puede recuperar en esta sección para generar vapor de baja presión. Este flujo se puede consumir internamente, y, de este modo, mejorar notablemente la eficiencia energética del proceso. Normalmente, después de los refrigeradores hay un separador en el cual los oligómeros de aspecto ceroso se eliminan del gas reciclado. A pesar de que la mayor parte del gas sin reaccionar se elimina del polímero en el HPS, es necesario llevar a cabo por lo menos una fase de separación adicional para eliminar casi completamente el gas disuelto (<1 % en peso) del polímero fundido. Esta fase de separación se lleva a cabo en un separador de baja presión (LPS, también llamado tolva de extrusión), con una presión de funcionamiento de 0,15 MPa. Para determinar la presión en esta fase de separación hay que tener en cuenta que se quiere conseguir un nivel bajo de monómero de etileno residual en el producto final y, al mismo tiempo, ahorrar energía de compresión. El gas separado del polímero es esta segunda separación también se recicla y se devuelve al proceso. Se comprime en varias fases hasta que alcanza la presión de suministro del etileno nuevo. Una pequeña corriente lateral se envía al fraccionador o a una unidad de purificación específica para limitar la acumulación de impurezas en el proceso.

En la mayoría de los casos, el separador de baja presión (LPS) se monta directamente en a una extrusora de fusión en caliente. El polímero se introduce directamente en esta extrusora y se granula en un granulador bajo el agua. Si la aplicación del producto lo requiere, se pueden añadir aditivos al polímero fundido en el extrusor. Después de la granulación, el producto se seca, se almacena temporalmente y se verifica su calidad. Si es necesario, el producto se mezcla en silos especialmente diseñados para pulir pequeñas variaciones de calidad que pueden ocurrir durante la polimerización. Durante el almacenamiento intermedio, el producto se desgasifica por aire para eliminar los últimos restos de etileno. Si se emplean presiones más elevadas en el LPS, se pueden utilizar extrusoras de fusión en caliente con desgasificación para eliminar el etileno residual del producto. Después de realizar el control de calidad, la desgasificación y la mezcla, el producto se transporta neumáticamente hasta los silos de almacenamiento o se envía directamente a las zonas de embalaje o carga a granel.

La elevada presión de funcionamiento de este proceso requiere equipos y tecnologías especiales. Las características de funcionamiento y los detalles de diseño fundamentales se consideran generalmente información confidencial. El diseño de los reactores debe incluir contenedores y tubos con paredes anchas, mientras que la elevada presión de funcionamiento requiere el uso de compresores y bombas alternativos. El compresor más habitual e importante que se utiliza en los procesos de alta presión es el compresor de alta presión, también llamado hipercompresor. Las pérdidas que se producen en estas máquinas compactas por fugas de gas en las anillas del pistón en los cilindros se suelen reciclar internamente dentro del proceso de LDPE.

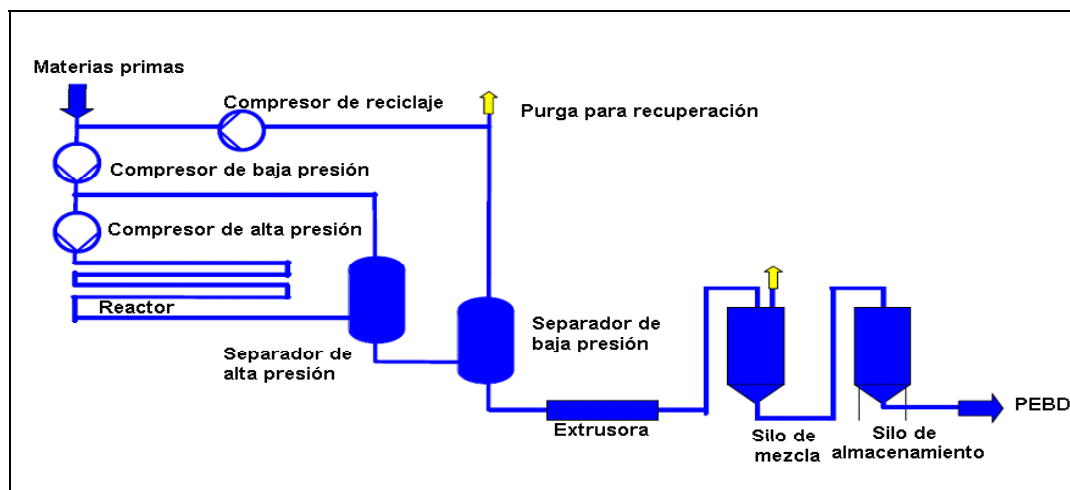


Figura 3.7: Diagrama de flujo del proceso de producción de LDPE

### 3.2.2.1 Reactor de autoclave

El reactor de autoclave posee un agitador que permite obtener mezclas de buena calidad y funciona como un reactor adiabático de agitación continua. Los volúmenes de los reactores de autoclave pueden variar entre 250 litros (reactores de los años sesenta) y 1500 litros (reactores más recientes). El tiempo de residencia oscila entre 30 y 60 segundos, dependiendo de la tecnología que se emplee. Con la mayoría de tecnologías, el motor eléctrico que hace funcionar el agitador está integrado en la parte superior del reactor. El etileno que entra en el reactor se utiliza para refrigerar el motor.

La forma alargada del reactor se debe a los requisitos de fabricación (forja con paredes gruesas). La proporción entre la longitud y el diámetro del autoclave también depende de las propiedades necesarias del producto. Los autoclaves más largos permiten desarrollar perfiles de temperatura a lo largo del reactor dividiendo el reactor en varias zonas. Gracias a los distintos perfiles de temperatura las propiedades del producto se pueden adaptar. La temperatura de reacción se controla en cada una de las zonas mediante la inyección de cantidades controladas de peróxidos orgánicos, que funcionan como iniciadores. Estos iniciadores se descomponen por la influencia de la temperatura y generan los radicales libres que inician la reacción de polimerización. Para mantener la temperatura en un punto determinado, se emplean distintos tipos de iniciadores. Es fundamental que los iniciadores estén totalmente consumidos antes de que abandonen el reactor con el flujo de gas. Si saliera una cantidad excesiva de radicales libres del reactor, la reacción de polimerización podría continuar fuera del reactor, factor que causaría contratiempos en el proceso y generaría productos de mala calidad. Los iniciadores se disuelven en un disolvente de hidrocarburo y esta solución se inyecta a través de los agujeros laterales en la pared del recipiente. Algunas tecnologías también utilizan estos agujeros laterales para inyectar una cantidad controlada de gas etileno. La acción refrigerante de este gas se usa para controlar las temperaturas en el reactor. Las temperaturas de funcionamiento de los reactores de autoclave varían entre 180 y 300 °C. Las paredes del reactor también tienen agujeros para instalar termoelementos y dispositivos de disminución de presión.

En la polimerización a alta presión del etileno, el etileno nuevo se utiliza como disipador térmico para el calor generado por la reacción de polimerización exotérmica. La conversión a polímero, en condiciones adiabáticas, se calcula con la siguiente fórmula:

$$\text{Conversión (\%)} = 0,075 * (\text{temperatura de reacción} - \text{temperatura de entrada del etileno}).$$

### 3.2.2.2 Reactor tubular

Los reactores tubulares comerciales suelen medir entre 1000 y 2500 metros de longitud. Están formados por tubos de alta presión de 10 a 15 metros cada uno, en una estructura en forma de zig-zag dentro de un compartimento de hormigón. En los años sesenta, el diámetro interno de los tubos de alta presión estaba limitado a 25 mm. Los últimos avances en la metalurgia de materiales de gran resistencia han permitido fabricar tubos de alta presión de hasta 100 mm de diámetro interno, con una proporción de diámetro externo/diámetro interno de 2,1 a 2,5. Los termoelementos se instalan a lo largo del reactor para seguir el progreso de la reacción de polimerización. Como sucede en el caso de los reactores de autoclave, las entradas para el iniciador, el gas etileno nuevo y los dispositivos de disminución de presión se instalan en puntos determinados a lo largo del reactor.

La primera parte del reactor se utiliza como precalentador. La temperatura del etileno debe ser suficientemente alta como para iniciar la reacción. Mientras que en los reactores de autoclave sólo se utilizan peróxidos orgánicos como iniciadores, en los reactores tubulares también se emplea oxígeno (aire) para generar los radicales libres necesarios para iniciar la reacción de polimerización. Por lo tanto, la temperatura de iniciación puede variar entre 140 °C (peróxidos) y 180 °C (oxígeno). Cuando se utiliza oxígeno como iniciador, el aire se añade al gas etileno en las zonas de baja presión del proceso. En el caso de los iniciadores de peróxido, la cantidad añadida se controla ajustando la velocidad de las bombas de alta presión. El control de la longitud de la cadena de polímero mediante la temperatura no proporciona suficiente libertad para adaptar las propiedades del polímero. Por este motivo es necesario emplear un agente de transferencia de cadena (modificador). Normalmente, se utilizan modificadores polares (aldehídos, cetonas o alcoholes), aunque, con temperaturas de polimerización elevadas, se pueden utilizar hidrocarburos alifáticos, incluso si suelen ser menos activos.

La inyección de un iniciador o una mezcla de etileno/aire en distintos puntos del reactor genera varias zonas con temperaturas más altas (llamados picos), seguidos de zonas de refrigeración en las cuales el calor de la reacción se elimina de la mezcla de etileno/polímero. Estos picos de temperatura/ciclos de refrigeración se pueden repetir varias veces a lo largo del reactor. Dado que el calor se transfiere a través de las paredes del reactor, los reactores tubulares ofrecen un porcentaje de conversión a polímero más elevado que los reactores de autoclave, y se pueden conseguir porcentajes de conversión de hasta un 36 % (los reactores de autoclave suelen ofrecer aproximadamente un 20 %). La conversión a polímero influye en las propiedades del producto. Cuanto más elevado es el porcentaje de conversión, mayor es el grado de ramificación.

El calor exotérmico se puede recuperar del reactor a través de las camisas refrigerantes. De este modo, se puede producir vapor de baja presión, que convierte a los reactores tubulares en productores netos de vapor de baja presión. Las plantas más modernas de alta presión utilizan sistemas cerrados de refrigeración con agua para minimizar la entrada de agua dulce para refrigeración. Al mismo tiempo, el acondicionamiento adecuado del agua de refrigeración permite proteger al máximo los materiales de alta resistencia utilizados en el proceso anticorrosión.

**3.2.2.3 Parámetros técnicos**

Tipo de producto	LDPE	LDPE
Tipo de reactor	Reactor tubular	Reactor de autoclave
Dimensiones mecánicas	Diámetro interno del tubo: 25 - 100 mm L/D ~ 10 000 – 50 000	Volumen: 250 - 1500 litros
Presión de funcionamiento	200 - 350 MPa	100 - 250 MPa
Temperatura de funcionamiento	140 - 340 °C	180 - 300 °C
Iniciadores	Oxígeno y/o peróxidos orgánicos 0,2 – 0,5 g/kg PE	Peróxidos orgánicos 0,2 – 1 g/kg PE
Conversión a polímero	Hasta 36 %	Hasta 20 %
Capacidad máxima actual de la planta	300 000 t/año	200 000 t/año

Tabla 3.4: Parámetros técnicos del LDPE

**3.2.2.4 Otros polímeros con base de etileno producidos con un proceso de alta presión**

Además de los LDPE, hay otros tipos de plásticos que también se fabrican utilizando la misma tecnología de alta presión, como por ejemplo:

- copolímeros de acetato de etileno-vinilo (EVA);
- copolímeros de ácido etileno-acrílico (EAA);
- copolímeros de ácido etileno-metacrílico (EMA);
- la mayoría de categorías de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE);
- polietileno de muy baja densidad (VLDPE);
- polietileno de densidad ultrabaja (ULDPE).

Estas familias de resinas se producen mediante procesos de alta presión a escala comercial. Para fabricar estos tipos de polímeros, es necesario contar con una inversión adicional, por ejemplo, en protección contra la corrosión, capacidad de refrigeración, equipo de extrusión y unidades de procesamiento para reciclar los comonómeros después de la purificación y volverlos a añadir al proceso.

Los polímeros EVA son el grupo más importante desde el punto de vista del volumen. Se estima que el mercado total de copolímeros LDPE en Europa alcanza unas 720 kt/año. El volumen de los copolímeros EVA representa 655 kt/año, de las cuales 450 kilotoneladas están por encima del 10 % en peso de VA.

En el apartado 3.3.2 se incluye más información sobre los copolímeros.

**3.2.3 Polietileno de alta densidad**

En la actualidad, se utilizan dos tipos principales de procesos para fabricar polietileno de alta densidad (HDPE), que permiten fabricar HDPE de tipo 1 (distribución reducida del peso molecular) y de tipo 2 (distribución amplia del peso molecular):

- proceso en suspensión («slurry»);
- proceso en fase gaseosa.

Además de estos dos procesos, el tipo 1 de HDPE también se puede producir con un proceso en solución.

Para producir HDPE, se suele utilizar un catalizador soportado de tipo Ziegler (base de titanio) o de tipo Philips (base de cromo), aunque, recientemente, también se han empezado a usar catalizadores de metalloceno. En general, los catalizadores Ziegler se pueden utilizar en todos estos procesos para fabricar HDPE de tipo 1. El reactor de recirculación, que utiliza isobutano como diluyente, y el reactor en fase gaseosa pueden funcionar a temperaturas más elevadas que los procesos de suspensión con un reactor de agitación continua, utilizando un disolvente con un punto de ebullición más alto. Por lo tanto, los primeros dos procesos son más adecuados para producir HDPE de tipo 2, utilizando catalizadores de cromo.

Habitualmente, los procesos con reactor de recirculación y reactor en fase gaseosa cuentan únicamente con un reactor, mientras que los procesos de reactor de agitación continua suelen estar formados por dos o más reactores para que la planta alcance una capacidad razonable y, al mismo tiempo, tener la posibilidad de producir HDPE de tipo 2 (amplia distribución del peso molecular) utilizando un catalizador Ziegler.

Para controlar la densidad del polímero, se emplea un comonomero (buteno-1, hexeno-1), y para controlar el peso molecular, se utiliza hidrógeno. Comparado con el proceso en fase gaseosa, los procesos en «slurry» ofrecen una capacidad limitada para producir polietileno de baja densidad, ya que la solubilidad del polietileno en el diluyente aumenta, mientras que la densidad del polímero disminuye. El polímero disuelto en el diluyente produce una elevada viscosidad y aumenta el riesgo de ensuciamiento del reactor y del equipo en el cual se realizan los procesos posteriores. La solubilidad es más alta en hexano que en isobutano. Si se utiliza un proceso en fase gaseosa, se evita el problema con los polímeros disueltos y, por lo tanto, se pueden producir tanto HDPE como LLDPE aplicando distintos tipos de catalizadores.

En la Tabla 3.5 se presenta un resumen de los procesos y parámetros de producción de HDPE.

Tipo de proceso	Tipo de reactor	Número de reactores	Diluyente	Catalizador	HDPE tipo 1	HDPE tipo 2
Suspensión	Agitación continua	Único	C5 - C8	Ziegler	Si	No
		Cascada	C5 - C8	Ziegler	(Si)	Si
Fase gaseosa	Recirculación	Único	C5 - C8	Ziegler	Si	No
		Único	Isobutano	Philips	No	Si
		Único	Isobutano	Ziegler	Si	No
		Cascada	Isobutano	Ziegler	(Si)	Si
		Único	Isobutano	Metalloceno	Si	No
		Único	–	Ziegler	Si	No
Combinado suspensión/ fase gaseosa	Recirculación/ RLF	Único	–	Philips	No	Si
		Cascada	–	Ziegler	(Si)	(Si)
		Cascada	Propano	Ziegler	(Si)	Si
Solución	Agitación continua		C6 - C9		Si	No

Tabla 3.5: Resumen del proceso de HDPE

Habitualmente, los catalizadores de cromo se utilizan en procesos con un único reactor de recirculación o reactor en fase gaseosa para producir HDPE de tipo 2 (amplia distribución del peso molecular), mientras que los catalizadores Ziegler se utilizan para productos con una distribución de peso molecular reducida (HDPE de tipo 1). Sin embargo, en procesos con dos o más reactores en cascada, se puede controlar (ampliar) la distribución del peso molecular y la distribución de comonomero del producto final haciendo funcionar los reactores en condiciones distintas. Los productos que se fabrican con este método se suelen denominar bimodales y se suele considerar que su rendimiento es superior al de los productos unimodales con la misma densidad y peso molecular. Para producir HDPE bimodal se utilizan especialmente reactores de agitación continua, aunque también se emplean reactores de recirculación.

Para producir polietileno bimodal se ha desarrollado un proceso específico con un reactor dual integrado por un circuito que funciona en propano supercrítico seguido de un reactor en fase gaseosa en un lecho fluidizado. Esta combinación de reactor proporciona la posibilidad de ampliar la distribución del peso molecular y, al mismo tiempo, producir PE de baja densidad expandiendo el marco operativo viable en cuanto a densidad del producto bimodal final para cubrir toda la gama de PE, desde LLDPE hasta HDPE.

Uno de los inconvenientes que presentan los procesos en «slurry» es que el diluyente que contiene el «slurry» del reactor se debe separar del polvo de polímero y purificar antes de reciclarlo y volverlo a introducir en el reactor. Esta fase del proceso resulta más complicada y más costosa que el sistema de reciclaje correspondiente en el proceso en fase gaseosa. Si se utiliza un diluyente suave (isobutano, propano), se puede separar la mayor parte del diluyente con una evaporación instantánea directa del «slurry» del reactor, que no es viable con diluyentes más pesados, ya que presentan un punto ebullición más alto.

### 3.2.3.1 Procesos en suspensión

#### 3.2.3.1.1 Reactores de agitación continua

Durante años, se han desarrollado varias modalidades de procesos en suspensión utilizando catalizadores Ziegler. En las primeras plantas, era necesario disponer de una fase de limpieza para eliminar los residuos del catalizador en el producto. Pero, gracias a la mayor actividad de los catalizadores, hace algunos años que es posible prescindir de esta fase. Las plantas modernas con procesos en «slurry» de mezcla perfecta suelen utilizar hexano como diluyente. Algunas instalaciones antiguas utilizan hidrocarburos más pesados, que suelen requerir una separación (*stripping*) con vapor para eliminar el diluyente del polímero.

En la Figura 3.8 se muestra un diagrama de flujo de un proceso típico moderno en suspensión con un reactor de agitación continua. A pesar de que es posible realizar conexiones con distintos reactores, en el diagrama sólo aparece un reactor. La presión de los reactores se sitúa entre 0,5 y 1 MPa. Estos valores permiten construir reactores de grandes dimensiones, con un volumen de hasta 100 m<sup>3</sup>. La temperatura de reacción varía entre 80 y 90 °C, y se emplea hexano como diluyente.

El suministro principal del reactor es diluyente reciclado. El suministro de flujos de etileno y comonomero se introducen mediante lechos de purificación para eliminar las trazas de venenos para el catalizador. A continuación, se añade al reactor una cantidad controlada de monómero de etileno, un comonomero e hidrógeno, así como una suspensión de una mezcla de catalizador/cocatalizador (alquil aluminio). En el reactor de parada, el etileno disuelto ya se ha consumido casi completamente. El etileno restante se puede recuperar y volver a enviar a un fraccionador cercano o utilizarlo como gas combustible.

La concentración de polímero en el «slurry» es un parámetro importante del proceso. Si la concentración es alta, se puede obtener un índice de producción elevado para un volumen de reactor determinado, pero, al mismo tiempo, dificulta la transferencia de calor a la camisa



refrigerante del reactor y el funcionamiento del agitador en el reactor. La concentración máxima de «slurry» de polímero depende de muchos factores, como el tipo de disolvente o el tamaño y la forma del granulado, y, básicamente, la densidad del agregado de las partículas de polímero. La concentración de «slurry» de polímero puede variar entre 15 % y 45 % en peso, aunque se suele situar entre un 30 % y un 35 %.

Después de abandonar el reactor, el «slurry» de polímero pasa a un proceso de centrifugado que elimina la mayor parte del disolvente. El disolvente separado se vuelve a introducir en el reactor. En un secador de lecho fluidizado, el polímero se seca en un flujo de nitrógeno caliente y se libera del disolvente restante. El disolvente se puede condensar del gas de salida del secador de lecho fluidizado para reciclarlo posteriormente. A continuación, se extrae un pequeño flujo de purga, que contiene principalmente nitrógeno, del flujo de reciclaje del lecho fluidizado para controlar la acumulación de material inerte ligero y venenos para el catalizador. Por último, este gas de purga se suele enviar a un quemador.

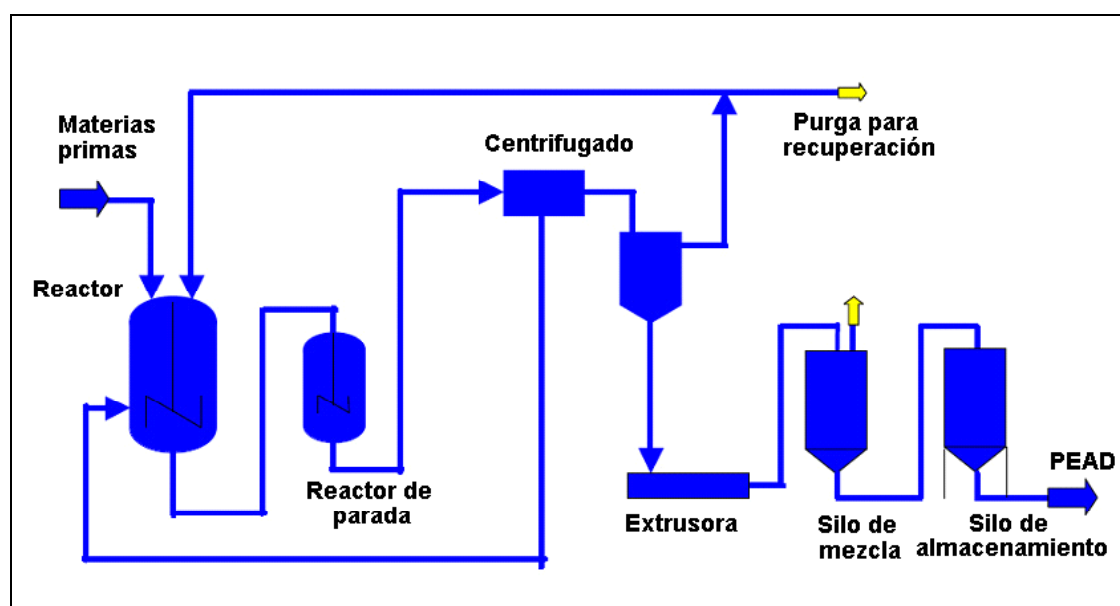


Figura 3.8: Diagrama de flujo de un proceso de HDPE con reactor de agitación continua

### 3.2.3.1.2 Procesos con reactor de recirculación

Los reactores de recirculación están formados por una larga tubería equipada con una camisa de agua refrigerante situada en un circuito cerrado en el cual el «slurry» se bombea y circula a gran velocidad (6-10 m/s) mediante una bomba axial en línea. En un principio, los reactores de recirculación se crearon para poder prescindir de los depósitos, que causaban problemas en los reactores de mezcla perfecta. Los reactores de recirculación ofrecen un elevado porcentaje de superficie/volumen, que facilita la transferencia de calor y permite un funcionamiento con un menor tiempo de residencia. Habitualmente, este tipo de reactores está formado por de cuatro a seis tuberías verticales con una altura de hasta 50 metros. Algunos fabricantes disponen la tubería de recirculación en posición horizontal.

Las condiciones típicas de reacción son 90 – 110 °C y 3 – 4,5 MPa. El diluyente más habitual es el isobutano, que facilita la separación por vaporización en una caldera de vaporización instantánea de baja presión y permite utilizar unas temperaturas de funcionamiento más elevadas que los disolventes orgánicos con cadenas más largas. Después del tratamiento en los lechos de purificación para eliminar los venenos para el catalizador, el monómero de etileno, el comonómero y el diluyente reciclado se introducen en el reactor de recirculación. El catalizador se transfiere del contenedor de suministro al reactor de recirculación mediante el diluyente. La concentración de polímero en el «slurry» del reactor puede variar entre 30 y 50 % en peso. El «slurry» del reactor atraviesa la zona de sedimentación, donde la concentración de polímero

aumenta hasta 55 – 65 % en peso y, a continuación, se introduce en la caldera de vaporización instantánea, donde los hidrocarburos se evaporan a una presión reducida de unos 0,15 MPa.

Los gases evaporados de la caldera de vaporización instantánea se filtran, comprimen e introducen en una columna de destilación, donde el etileno sin reaccionar se separa del diluyente y el comonomero. A causa de la elevada conversión del etileno en el reactor de recirculación (de 96 % a 98 %), la cantidad de flujo separado rico en etileno es bastante limitada y se puede reciclar parcialmente en el reactor de recirculación. Sin embargo, para ello es necesario disponer de un pequeño flujo de purga para controlar la acumulación de material inerte ligero. El diluyente y el comonomero de la destilación se reciclan y se introducen de nuevo en el reactor, después de eliminar venenos como el agua en un lecho de tamiz molecular o de alúmina.

El polvo de polímero del fondo de la caldera de vaporización instantánea cae, por el efecto de la gravedad, a un secador rotatorio calentado y, a continuación, pasa por una columna de purga que elimina la máxima cantidad de hidrocarburos del polvo de polímero. Después de este procedimiento, el polvo se puede enviar por gravedad a un contenedor de purga con barrido de nitrógeno o bien se puede transferir directamente mediante un sistema de transporte hasta un silo en forma de gránulos. Este sistema de transporte neumático puede ser un sistema de conducción positivo con nitrógeno o un sistema de conducción al vacío con aire. En la columna de purga y el contenedor de purga, los hidrocarburos residuales se reducen hasta un nivel muy bajo mediante el barrido de nitrógeno. A continuación, la pequeña cantidad de hidrocarburos que permanece en el gas de purga rico en nitrógeno se puede recuperar o bien enviar a un quemador.

En el contenedor de purga, el polvo, con un nivel de hidrocarburo residual muy bajo, se introduce en los contenedores de suministro de la extrusora, desde donde se introduce en la extrusora junto con los estabilizantes y aditivos necesarios. El polvo se funde, se homogeniza y se convierte en granulado en un granulador. El agua del granulador se recicla y, más adelante, hay que liberar una pequeña corriente lateral. Esta agua residual contiene pequeñas cantidades de hidrocarburos a causa del contacto directo con el granulado.

El granulado húmedo se seca en un secador de aire y se transporta neumáticamente a silos de almacenamiento intermedios. Durante el almacenamiento intermedio, se puede utilizar aire para continuar desgasificando el producto o eliminar el último porcentaje de hidrocarburos residuales. El aire del secador, del silo y del sistema de transporte neumático se libera directamente a la atmósfera. Una vez terminado el proceso final de desgasificación, el control de calidad y la mezcla, el producto se transporta neumáticamente a los silos de almacenamiento o se envía directamente a las zonas de embalaje o carga a granel.

Además del tipo general de proceso de recirculación en «slurry» descrito en los párrafos anteriores, también existen procesos con reactores de recirculación ligeramente distintos. A continuación, se incluye un pequeño resumen de dos de estos procesos.

### 3.2.3.1.2.1 *Proceso en «slurry» con reactores de recirculación horizontales*

Algunos fabricantes utilizan un proceso en suspensión con un reactor de recirculación horizontal en lugar de un reactor vertical para producir HDPE. Esta opción tiene un motivo histórico y no proporciona ventajas ni causa inconvenientes específicos. El diluyente utilizado es el isobutano, y permite producir tanto HDPE de tipo 1 como de tipo 2. La temperatura del reactor suele ser de 100 °C y la presión varía entre 4 y 5 MPa. El producto que sale del reactor se evapora instantáneamente y, de este modo, se elimina la mayor parte del diluyente. El producto PE pasa de la fase de isobutano a una fase acuosa. El polvo de PE se recupera de esta fase acuosa mediante un proceso de centrifugado y secado. El polvo seco se introduce en una extrusora.

## 3.2.3.1.2.2

## Proceso en «slurry» con reactores de recirculación con hexano como diluyente

En este caso, se utiliza hexano como diluyente y un catalizador de tipo Ziegler. La presión en el reactor es de 3 a 4 MPa y la temperatura varía entre 80 °C y 90 °C. Después de salir del reactor de polimerización, el «slurry» de polímero se introduce en un separador donde se inyecta vapor y agua caliente para eliminar el disolvente. El disolvente separado, que todavía contiene residuos de catalizador y agua, se devuelve a una unidad de recuperación, donde se purifica y se seca antes de volver a ser inyectado al reactor. El polímero húmedo sufre un proceso de centrifugado que elimina la mayor parte del agua. En un secador de lecho fluidizado, el polímero se seca gracias a un flujo de aire caliente y, a continuación, se introduce en una válvula rotatoria y se envía a la extrusora mediante transporte neumático (véase la Figura 3.9).

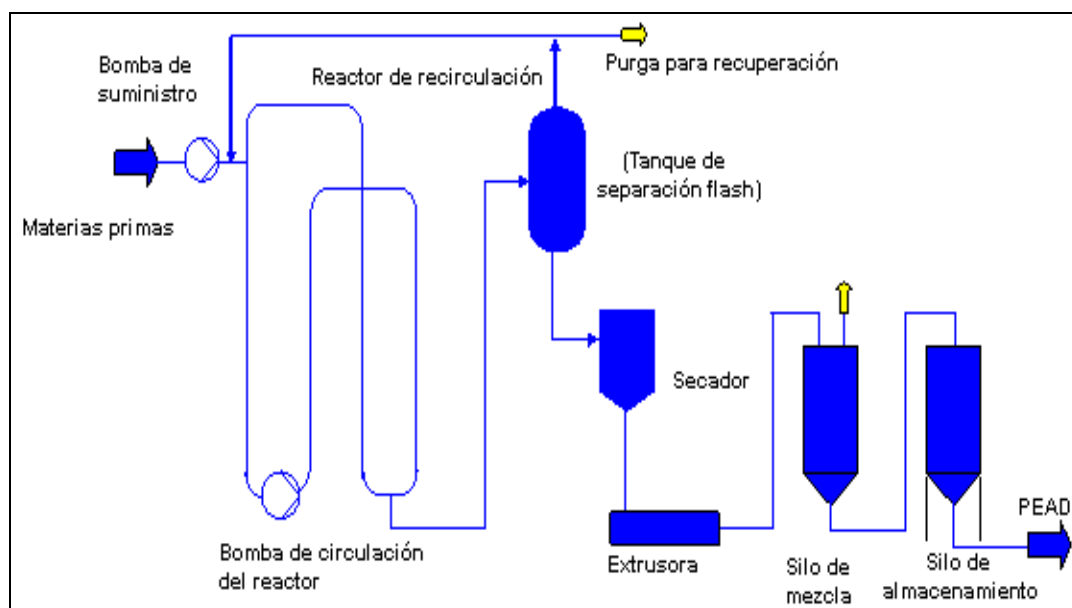


Figura 3.9: Diagrama de flujo de un circuito de HDPE

### 3.2.3.2 Procesos en fase gaseosa

El reactor de lecho fluidizado es un recipiente a presión vertical con una altura total de hasta 40 m. El lecho fluidizado de partículas de polímero en etileno gaseoso se mantiene con un compresor de reciclaje. El gas de reciclaje del etileno entra en el reactor a través de una placa del distribuidor situada en el fondo del recipiente para conseguir un flujo de gas uniforme en toda la sección transversal y sujetar las partículas cuando cese el flujo de gas. En la parte superior del reactor, que suele ser cónica, la velocidad del gas disminuye a causa del mayor diámetro del reactor, que permite mantener las partículas en el lecho fluidizado. El gas sale del reactor por la parte superior y se elimina de las partículas en suspensión mediante un ciclón. A continuación, el calor de reacción se elimina con un refrigerante de gas de reciclaje y el gas se devuelve a la entrada inferior del reactor.

El suministro de etileno se suele llevar a la planta mediante una red de gasoductos o directamente desde un fraccionador ubicado en las mismas instalaciones. Puesto que el proceso es extremadamente sensible a las impurezas, se utilizan lechos de purificación para eliminar compuestos de azufre, acetileno y otras impurezas del suministro de etileno. Una vez limpio, se comprime a la presión de reacción necesaria y se introduce en el reactor de recirculación en la parte inferior del reactor. A continuación se introduce catalizador de óxido metálico, alquil aluminio en hidrocarburo como cocatalizador, olefinas de cadena corta como comonómeros y otros productos químicos auxiliares directamente en el reactor de recirculación. Normalmente, se pueden obtener distintos tipos de productos seleccionando el sistema de catalizador, los comonómeros y las condiciones de reacción.

La temperatura de reacción es de entre 80 °C y 105 °C y la presión de reacción, controlada por el compresor de suministro de etileno, varía entre 0,7 y 2 MPa. El polímero y el gas se extraen del lecho fluidizado mediante válvulas situadas en la parte inferior del reactor y se expanden a una presión más baja de aproximadamente 0,15 MPa en un recipiente de desgasificación para separar las partículas de polímero de los monómeros.

Los monómeros gaseosos del recipiente de desgasificación se filtran, se refrigeran y se vuelven a comprimir con un compresor de recuperación de monómero hasta alcanzar la presión de reacción. El gas de recuperación se enfría mediante una serie de intercambiadores de calor y, por último, con un medio de refrigeración con una caja fría. Los hidrocarburos líquidos condensados se devuelven al sistema de suministro de disolvente, y el gas restante se recicla en el reactor de recirculación. Para reducir la acumulación de impurezas, se debe separar una pequeña corriente lateral del gas de recirculación. Este flujo contiene, principalmente, etileno y se puede utilizar como gas combustible o se puede volver a introducir en un fraccionador. Gracias a la tecnología, que evoluciona constantemente, disponemos de distintos procesos que permiten refrigerar suficientemente el flujo de gas de reciclaje para poder condensar algunos de los comonómeros (conocido como supercondensación). El comonómero se recicla y se devuelve al reactor como suministro y refrigerante combinados. El último avance es la introducción de un disolvente en el flujo de circulación para mejorar la transferencia de calor mediante condensación.

El granulado del producto se transporta neumáticamente hasta una tolva de purga. Los monómeros se eliminan del granulado mediante una purga con una mezcla de vapor y nitrógeno. Los flujos de gas del transporte y la purga se reciclan. Para reducir la acumulación de impurezas, una corriente lateral de gas se envía a una unidad de tratamiento específica para reducir el contenido de compuestos orgánicos volátiles (VOC) antes de liberarla a la atmósfera.

El granulado de polímero desgasificado se introduce en una extrusora de fusión y se procesa en un granulador bajo el agua. Si fuera necesario, se pueden añadir aditivos al polímero fundido. El agua del granulador se recicla, aunque una pequeña corriente secundaria se debe verter al medio. El agua residual resultante contiene una pequeña cantidad de hidrocarburos a causa del contacto directo con el granulado.

El granulado húmedo se envía a un secador de aire y se transporta neumáticamente a los silos de almacenamiento intermedio. Durante el almacenamiento intermedio, el producto se puede continuar acondicionando con aire para eliminar las últimas trazas de etileno residual. El aire del secador, el de los silos y el del sistema de transporte neumático se libera directamente a la atmósfera. Una vez terminado el proceso final de desgasificación, el control de calidad y la mezcla, el producto se transporta neumáticamente hasta los silos de almacenamiento o se envía directamente a las zonas de embalaje o carga a granel (véase la Figura 3.10).

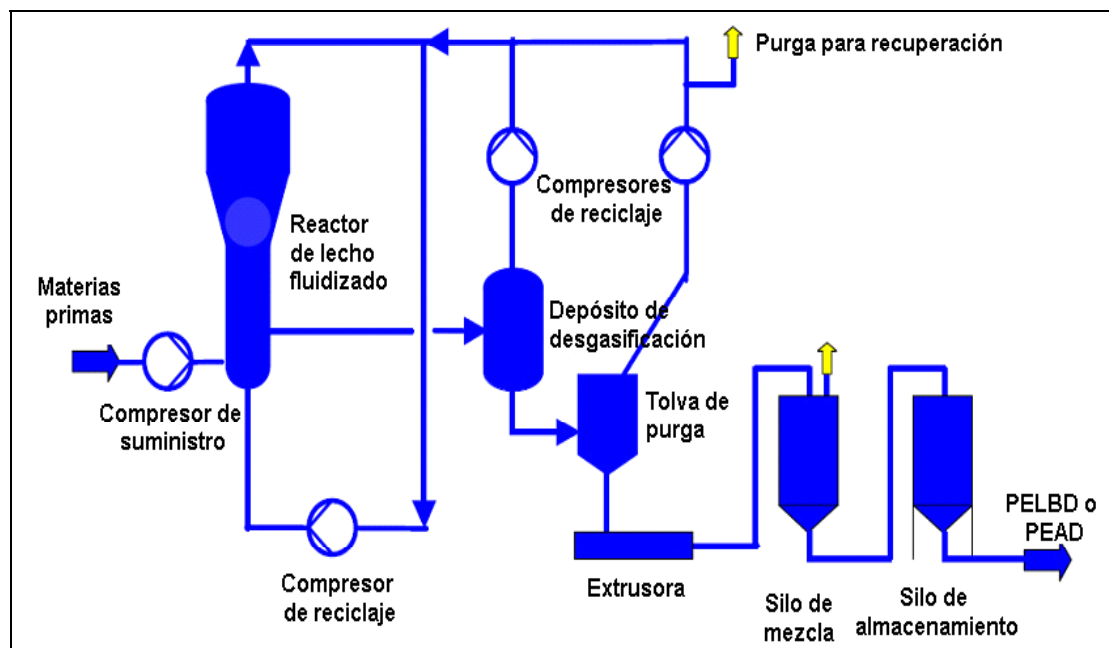


Figura 3.10: Diagrama de flujo de un proceso de HDPE en fase gaseosa

### 3.2.3.3 Proceso combinado en suspensión/fase gaseosa

Borealis ha creado un proceso de polietileno con un reactor dual (Borstar) formado por un reactor de recirculación, que funciona en varias series, y un reactor en fase gaseosa, que requiere la separación del polvo de polímero por evaporación instantánea entre los reactores. El proceso Borstar resulta especialmente adecuado para la producción de HDPE y LLDPE bimodales, pero también se puede utilizar para fabricar polietileno unimodal. Las características específicas de este proceso de reactor dual son el uso de propano supercrítico como diluyente en el reactor de recirculación y un control independiente de las condiciones del reactor, a causa de la fase de evaporación instantánea. La solubilidad del polietileno en propano supercrítico es más baja que en los diluyentes subcríticos convencionales. Cuando se produce polietileno bimodal, el circuito puede producir polietileno con un peso molecular más bajo y una densidad más reducida que los demás procesos en «slurry». En el reactor en fase gaseosa, la polimerización continúa y se produce un copolímero con un elevado peso molecular. Ajustando las condiciones de polimerización en ambos reactores, se puede controlar la distribución del peso molecular, la distribución de comonómero y la densidad para conseguir las propiedades más adecuadas en los productos finales.

El proceso, dividido entre un reactor de recirculación y un reactor en fase gaseosa, se parece a los procesos correspondientes con un único reactor. El catalizador se mezcla con diluyente de propano y se introduce en el reactor de prepolimerización. En este mismo reactor también se introducen cocatalizador, etileno, comonómero e hidrógeno. A continuación, el «slurry» prepolimerizado, junto con la alimentación principal, se introducen en el reactor de recirculación en «slurry», diseñado para funcionar en condiciones supercríticas y con una temperatura de funcionamiento habitual de entre 85 °C y 100 °C y una presión de 5,5 a 6,5 MPa. Este reactor produce un producto con bajo peso molecular y alta densidad. El contenido del reactor se envía a una caldera de vaporización instantánea, donde el diluyente y los componentes sin reaccionar se separan del polímero producido en el reactor de recirculación. El diluyente se condensa y se recicla para volver a utilizarlo en el reactor de recirculación.

El polímero de la caldera de vaporización instantánea se introduce en un reactor de lecho fluidizado para continuar la polimerización. No es necesario emplear ningún catalizador adicional. El polímero continúa creciendo en las mismas partículas de catalizador hasta que alcanza una estructura de polímero homogénea. El reactor en fase gaseosa funciona a una temperatura de 75 °C a 100 °C y con una presión de 2 MPa. A continuación, el etileno nuevo, el comonómero y el hidrógeno se introducen en el reactor. En esta fase, se produce un copolímero con un elevado peso molecular.

El polímero y el gas se extraen mediante una válvula situada en la parte inferior del reactor y se expanden a una presión más baja en un recipiente de desgasificación para separar las partículas de polímero de los monómeros. Los monómeros gaseosos se vuelven a comprimir en el compresor de recuperación de monómeros y se vuelven a introducir en el ciclo del reactor. El producto granulado se vuelve a desgasificar con un barrido de nitrógeno en una tolva de purga y, una vez desgasificado, se introduce en un extrusora. Los gránulos se secan y se transfieren a los silos de mezclado. Por último, el producto se transporta a un silo de almacenamiento o se envía directamente a las zonas de embalaje o carga a granel (véase la Figura 3.11).

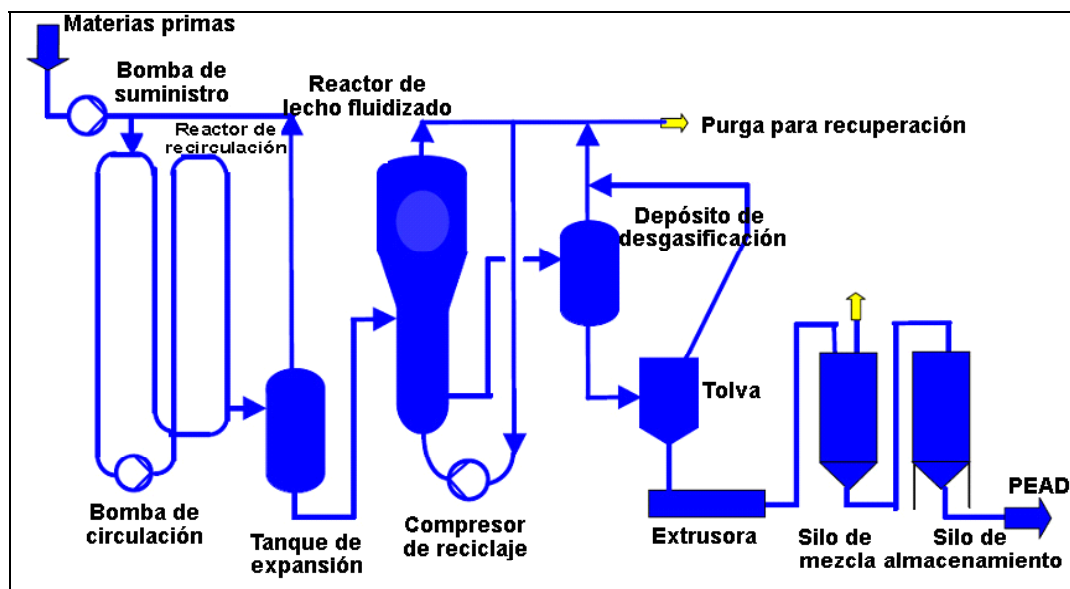


Figura 3.11: Diagrama de flujo del proceso de HDPE en suspensión/fase gaseosa

### 3.2.3.4 Parámetros técnicos

Tipo de reactor	Lecho fluidizado	De mezcla perfecta	De recirculación
Volumen del reactor	200 - 400 m <sup>3</sup>	15 - 100 m <sup>3</sup>	15 - 100 m <sup>3</sup>
Presión de polimerización	0,7 - 2 MPa	0,5 - 1 MPa	3 - 6,5 MPa
Temperatura de polimerización	80 - 105 °C	70 - 90 °C	80 - 110 °C
Agente de suspensión	Ninguno	Hidrocarburos C5 - C8	Isobutano, hexano, propano
Catalizador/cocatalizador	Compuesto organometálico, alquil aluminio	Compuesto organometálico, alquil aluminio	Compuesto organometálico, alquil aluminio
Capacidad máx. de la planta	450 kt/año	320 kt/año	350 kt/año

Tabla 3.6: Parámetros técnicos del proceso de HDPE

## 3.2.4 Polietileno lineal de baja densidad

### 3.2.4.1 Proceso en solución

En el reactor en solución, el polímero se disuelve en un sistema de disolvente/comonómero. Normalmente, el contenido de polímero en un reactor en solución se controla a unos 10-30 % en peso. En el proceso de solución, se suele utilizar un disolvente de hidrocarburo de C6 a C9 como diluyente.

Para este proceso se pueden utilizar  $\alpha$ -olefinas de propileno a deceno-1 como comonomero. El proceso de solución es muy adecuado para fabricar copolímero con base de  $\alpha$ -olefinas de cadena larga, como hexeno-1 y octeno-1, ya que estos comonomeros son muy compatibles con el sistema de disolvente. Además, el proceso de solución es el único proceso que se puede emplear para producir copolímeros con  $\alpha$ -olefinas de cadena larga como octeno-1. Algunas de las empresas con una fuerte presencia en los procesos de polietileno en solución son Dow, DSM (proceso Stamicarbon Compact), Nova Chemicals (proceso Sclairtech) y Mitsui. En este proceso se pueden aplicar tanto catalizadores Ziegler-Natta como catalizadores de coordinación de metalloceno.

Puesto que los componentes polares actuarán como veneno para el catalizador, todos los flujos de suministro al reactor, incluidos los flujos de reciclaje, deben purificarse en los lechos. Después de la limpieza, la presión de los flujos de suministro se adapta a la presión del reactor. Normalmente, la presión de los reactores en solución se sitúa entre 3 y 20 MPa, mientras que la temperatura del reactor se suele mantener por encima de los 100 °C. Sin embargo, se pueden diferenciar según la configuración de los reactores únicos y duales, y dependiendo de si funcionan adiabáticamente o con refrigeración externa. Los sistemas de reactor único o dual dependen de las necesidades de la mezcla de producto. El uso de refrigeración externa puede aumentar el contenido de polímero en el reactor. Este aspecto permite reducir el consumo de energía, ya que hay menos disolvente a evaporar, pero también implica un coste más elevado de construcción del reactor. El efluente del reactor se envía a los calentadores y evaporadores de disolvente.

El producto se procesa y se granula con una extrusora y/o una bomba de engranajes. Los aditivos se suelen añadir mediante una extrusora con tubo lateral. En esta fase, el proceso en solución presenta una ventaja energética respecto a los procesos en fase gaseosa y «slurry», ya que la mezcla de polímero no es necesaria. Las fases de finalización y almacenamiento son las mismas que en los otros procesos de polietileno. El evaporador de cabeza del disolvente se condensa y atraviesa un proceso de purificación y mezcla con otros flujos de suministro.

En la fase de reciclaje, los siguientes flujos de purga se eliminan del proceso:

- pequeño flujo de purga líquido para eliminar el exceso de disolvente e impurezas inertes del proceso. Normalmente, este flujo se utiliza como combustible para una caldera de vapor o se vende como materia prima de nafta;
- pequeño flujo de vapor de purga gaseoso para eliminar los elementos inertes volátiles residuales del proceso. Este flujo se suele reciclar y se envía de nuevo al fraccionador o se utiliza como combustible en un horno.

La Figura 3.12 muestra un diagrama de flujo general de los procesos en solución que utilizan los distintos fabricantes. A pesar de que las fases del proceso son genéricas, en estos procesos el diseño y las condiciones de funcionamiento de la unidad pueden variar significativamente de un fabricante a otro y se consideran información confidencial.

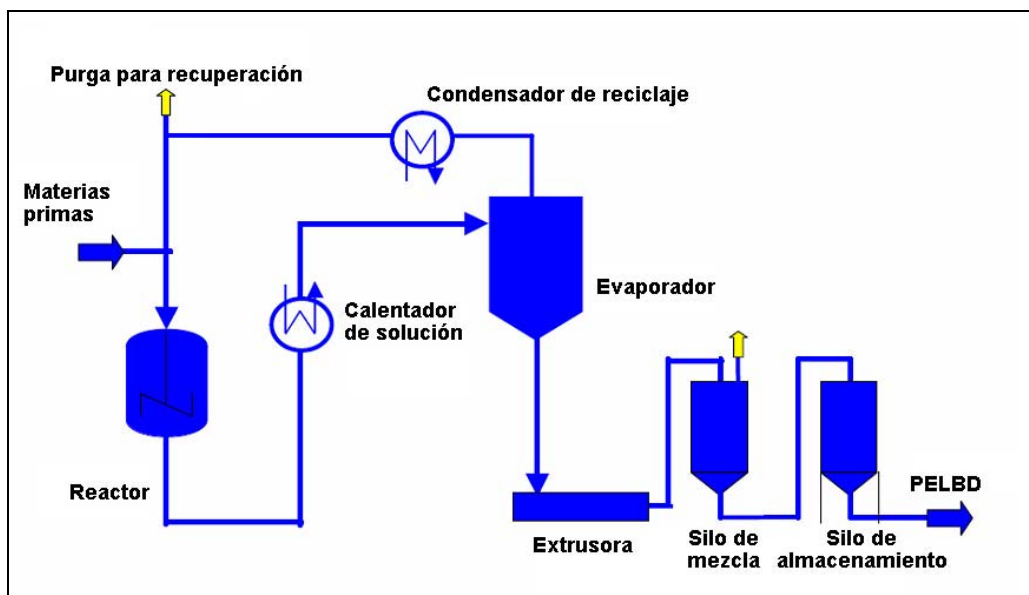


Figura 3.12: Diagrama de flujo de un proceso en solución de LLDPE

### 3.2.4.2 Reactor de lecho fluidizado

El reactor de lecho fluidizado que se utiliza para producir LLDPE es el mismo que se emplea para la producción de HDPE, que se describe en el apartado 3.2.3.2 y, por lo tanto, no se vuelve a incluir en este apartado. A pesar de que hay algunas instalaciones con reactores de lecho fluidizado diseñadas para producir tanto HDPE como LLDPE, según las necesidades del mercado, en general, las instalaciones suelen estar preparadas para producir un solo tipo de PE.

### 3.2.4.3 Parámetros técnicos

Proceso	Fase gaseosa	Solución
Temperatura del reactor	80 - 105 °C	>100 °C
Presión del reactor	0,7 - 2 MPa	2 - 20 MPa
Contenido de polímero en el reactor	No pertinente	10 - 30 % en peso
Tiempo de residencia en el reactor	1 - 3 horas	5 - 30 minutos
Disolvente	Hidrocarburos C5 - C7	Hidrocarburos C6 - C9
Comonomero	Buteno-1, hexeno-1	Propileno, deceno-1
Catalizador	Ziegler o metaloceno	Ziegler-Natta o metaloceno
Capacidad máxima	450 kt/año	300 kt/año

Tabla 3.7: Parámetros técnicos de LLDPE

## 3.2.5 Polipropileno

La mayoría de procesos que se utilizan para fabricar propileno son muy similares a los que se emplean para producir polietileno de alta densidad. En este apartado se describen los procesos más importantes y más utilizados para producir polipropileno. En general, se suelen aplicar dos procesos distintos:

- procesos en fase gaseosa;
- procesos en suspensión.



Los procesos en suspensión más habituales, que utilizan un diluyente orgánico, se conocen según la nomenclatura del polipropileno como procesos «slurry». Los procesos modernos en suspensión utilizan monómero líquido en lugar de disolvente, y se suelen denominar procesos «en masa».

### 3.2.5.1 Catalizadores utilizados para la producción de polipropileno

El continuo desarrollo de los catalizadores utilizados para la síntesis de polipropileno ha tenido unas consecuencias trascendentales para el desarrollo del proceso. Gracias a los nuevos procesos, que aprovechan las posibilidades que ofrecen los nuevos catalizadores y el nuevo abanico de propiedades de los polímeros, existen distintos tipos de catalizadores para la síntesis de polipropileno, que se describen a continuación.

#### 3.2.5.1.1 Catalizadores de primera generación

Estos catalizadores fueron los primeros que se utilizaron en los procesos «slurry» durante los años sesenta. Los centros activos de estos catalizadores se encuentran en puntos donde faltan átomos de cloro en los cristales  $\text{TiCl}_3$ . Estos catalizadores son de bajo rendimiento (1 t/kg catalizador), producen entre un 5 % y un 10 % de polipropileno atáctico y requieren la extracción de cenizas y eliminación atáctica del producto final.

#### 3.2.5.1.2 Catalizadores de segunda generación

Estos catalizadores se utilizan desde los años setenta en los procesos en suspensión y en fase gaseosa, y su rendimiento aproximado es de 10 t/kg catalizador. También requieren la extracción de cenizas y el contenido de producto atáctico varía entre un 3 % y un 5 %.

Catalizadores Solvay:

Estos catalizadores se desarrollaron a partir de los catalizadores de primera generación. Con temperaturas bajas (por debajo de los 100 °C), se genera la forma activa violeta de  $\gamma$  o  $\delta$  del  $\beta\text{-TiCl}_3$  marrón. El pequeño tamaño de los cristallitos primarios permitió aumentar la zona de superficie y la actividad del catalizador. La primera y segunda generación de catalizadores (catalizadores no soportados) se utilizaron en procesos en suspensión con hexano como disolvente, en procesos de polimerización en masa (Rexene, Phillips), en el proceso en fase gaseosa de BASF (agitación vertical) y en procesos en solución (Eastman).

Primeros catalizadores soportados:

Cuando todavía se utilizaba el  $\text{TiCl}_3$  como especies de catalizador activo, Solvay empezó a utilizar  $\text{MgO}$  y  $\text{Mg(OH)}_2$  como soporte (portador) para los componentes de titanio. Más adelante, se empezó a utilizar  $\text{MgCl}_2$  molido (activado) con una estructura de cristal aleatoria especial. Este método se siguió mejorando con las bases Lewis (donantes de electrones), que permitían aumentar la isotacticidad del producto sin reducir significativamente la actividad del catalizador. Tanto la primera como la segunda generación de catalizadores tenían que eliminarse del polímero.

#### 3.2.5.1.3 Catalizadores de tercera generación

Estos catalizadores se utilizan desde los años ochenta en tecnologías en suspensión y en fase gaseosa, y el rendimiento que ofrecen es de 15 a 25 t/kg, con un contenido de producto atáctico aproximado del 5 %.

Están formados por componentes catalizadores molidos en un material de soporte (procedimiento de síntesis: moler  $\text{MgCl}_2$  con el donante interno, el titanato a temperatura elevada con  $\text{TiCl}_4$ , lavar con heptanos hirviendo, secar, y polimerizar con  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ). La titanación por separado permitió conseguir un aumento notable en la actividad de los catalizadores de tercera generación. Además, este tipo de catalizadores no requieren la eliminación posterior de residuos. Sin embargo, el polímero atáctico sí se debe eliminar. Por lo tanto, los procesos de producción con catalizadores de tercera generación no difieren demasiado de los procesos más antiguos. No fue hasta que se desarrolló el proceso «slurry» simplificado de Montedison y Mitsui cuando la eliminación del catalizador y el PP atáctico del polímero dejó de ser necesaria.

### 3.2.5.1.4 Catalizadores de cuarta generación

Actualmente, los catalizadores de cuarta generación son los catalizadores estándar en el sector. Ofrecen un rendimiento de 30 a 50 t/kg y el contenido de producto atáctico es del 2 % al 5 %.

Estos catalizadores están compuestos por donantes de ftalato/silicona y un soporte esférico que se utiliza para un monómero fluido en un reactor de homopolímero. Con esta generación de catalizadores, la limpieza del catalizador y los restos atácticos del polímero ya no es necesaria. Además, han permitido desarrollar una gran cantidad de procesos y variantes de procesos. Los procesos que se describen en los apartados 3.2.5.2 y 3.2.5.3 se introdujeron durante esta fase de desarrollo.

### 3.2.5.1.5 Catalizadores de quinta generación

Estos catalizadores ofrecen un rendimiento más elevado que los catalizadores de PP de cuarta generación. Utilizan, por ejemplo, una nueva tecnología de donantes de diéter y succinato, que permite aumentar la actividad y mejorar el rendimiento del producto. El incremento de los rendimientos reduce los residuos de catalizador y el consumo de catalizadores específicos por tonelada de polímero. Además, estos catalizadores aumentan la capacidad de producción y la variedad de productos que se puede fabricar en las plantas con un único reactor.

### 3.2.5.1.6 Catalizadores de metalloceno

En la actualidad, menos de un 5 % del polipropileno se produce utilizando catalizadores de metalloceno. Este tipo de catalizadores son, principalmente, catalizadores de  $\text{ZrCl}_2$  soportados en sílice combinados con cocatalizadores como el metilaluminoxano (MAO). Los catalizadores de metalloceno poseen unas características muy específicas y también se pueden combinar con catalizadores Ziegler-Natta. Se suelen utilizar para producir variedades específicas de productos e influyen en la configuración de la instalación.

## 3.2.5.2 Procesos en suspensión

En la Figura 3.13 se puede observar un diagrama de flujo del proceso de polipropileno habitual en suspensión («slurry»). En la sección de polimerización, que suele estar formada por uno o más reactores de mezcla perfecta en series, se introduce continuamente propileno, diluyente (hidrocarburos saturados de  $\text{C}_6$  a  $\text{C}_{12}$ ), hidrógeno, un catalizador y un cocatalizador. La polimerización se realiza a una temperatura que oscila entre 60 °C y 80 °C y una presión por debajo de los 2 PMa. El polipropileno polimerizado forma pequeñas partículas en polvo que quedan suspendidas en el diluyente. Una pequeña cantidad de polipropileno atáctico se forma como subproducto en la fase de polimerización y se disuelve parcialmente en el diluyente. El «slurry» se extrae continuamente del último reactor y el propileno sin reaccionar se elimina del «slurry» y se recicla de nuevo en el reactor.

A continuación, el «slurry» de polímero se trata en un sistema de purificación con alcohol y agua o se introduce directamente en un dispositivo de concentración de «slurry» (centrifugado), desde donde el polvo de polímero húmedo se introduce en un secador. Después del secador, el polvo de polímero se transfiere a la extrusora, donde se mezcla con aditivos, se funde el polvo, se homogeniza y se procesa en granulado, de un modo similar a los demás procesos de poliolefina.

El tratamiento del «slurry» de polímero del reactor depende del tipo de catalizador utilizado en la polimerización. En un origen, los procesos de PP en «slurry» estaban pensados para utilizar catalizadores con una actividad reducida y poco estereoespecíficos (segunda generación). Por ello, para conseguir un producto final aceptable, era necesario eliminar los residuos del catalizador y el PP atáctico. El «slurry» de polímero entraba en contacto con alcohol y agua en una secuencia de fases de lavado para descomponer y extraer los residuos de catalizador del polímero. El polvo de polímero se eliminaba de la fase líquida mediante, por ejemplo, un proceso de centrifugado, lavado y secado. La solución alcohol/agua, que contenía residuos de catalizador y la solución de diluyente/PP atáctico, se purificaba en una unidad de destilación extensiva para recuperar el alcohol y el diluyente y volverlos a utilizar en el proceso. Los residuos de catalizador se eliminaban del proceso junto con el flujo de agua residual. El PP atáctico se separaba y recuperaba como subproducto del diluyente reciclado. Tanto los sistemas de recuperación de alcohol como de diluyente eran sistemas energéticamente intensivos (consumo típico de vapor  $\geq 1$  t vapor/t de PP).

Hoy en día, este proceso tradicional de PP en «slurry» que incluye el lavado con alcohol/agua sólo se utiliza para producir productos específicos, como condensadores de película y aplicaciones médicas, en los cuales es necesario eliminar todas las trazas de catalizador del producto final.

Algunos fabricantes han convertido sus instalaciones de sistemas en «slurry» para utilizar catalizadores con un elevado rendimiento. En estas plantas, se prescinde o se elimina el lavado con alcohol/agua y, de este modo, se reducen el consumo energético y los flujos residuales.

Algunas plantas de PP diseñadas en un principio para utilizar catalizadores de baja actividad/poco estereoespecíficos en reactores en masa (reactores de recirculación o de mezcla perfecta continuos) han sido adaptadas para utilizar catalizadores de cuarta generación. Estos procesos son similares a los que se describen en los apartados 3.2.5.2.1 y 3.2.5.2.2.

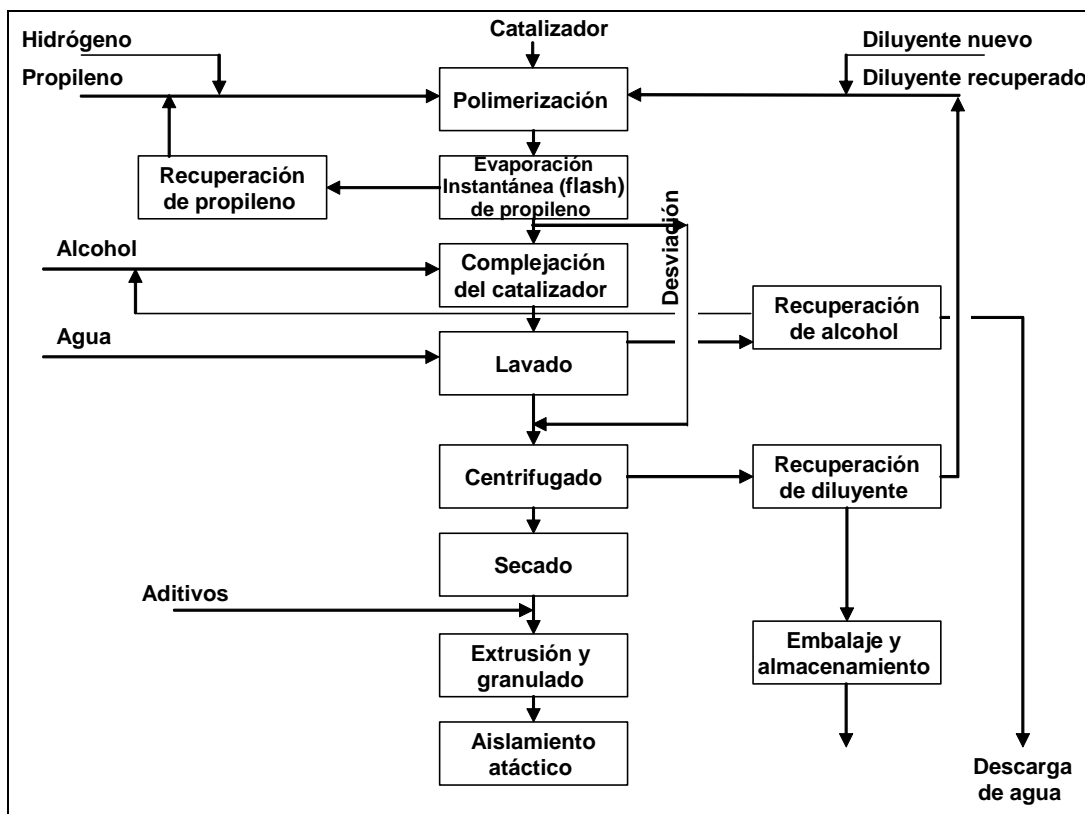


Figura 3.13: Diagrama de flujo genérico de un proceso tradicional en suspensión («slurry»)

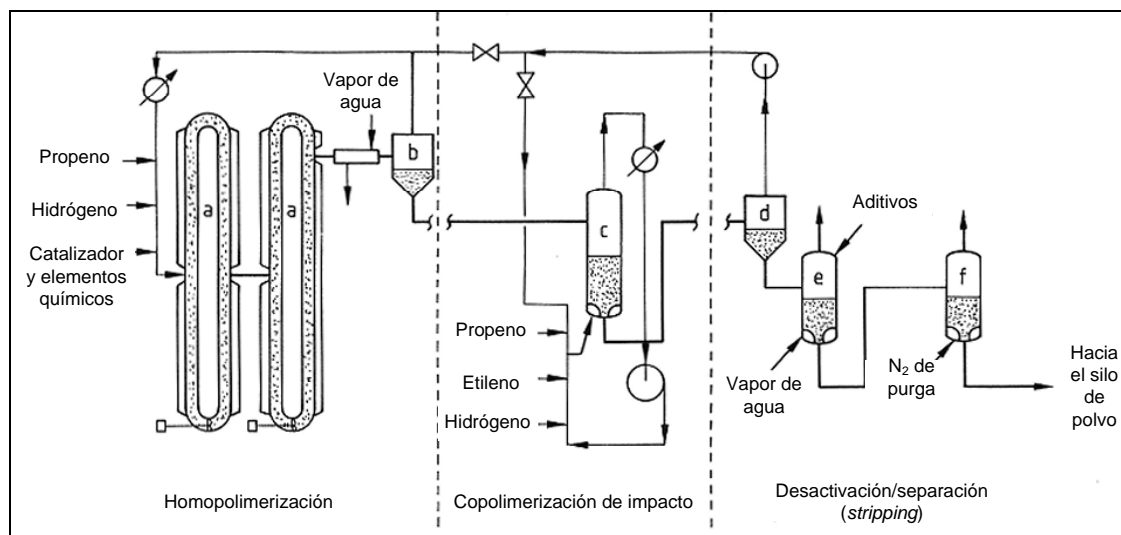
Los procesos individuales de PP en suspensión de los distintos fabricantes difieren con respecto a las condiciones del proceso y el equipo utilizado. En los procesos modernos de PP en suspensión, la polimerización de homopolímeros y copolímeros aleatorios sucede en propileno líquido (polimerización en masa). La polimerización puede continuar en uno o varios reactores en fase gaseosa, especialmente cuando se produce copolímero de impacto. Algunos ejemplos de este tipo de procesos son:

- proceso Spheripol;
- proceso Hypol;
- proceso Borstar.

Estos procesos se describen con más detalle en los siguientes apartados.

### 3.2.5.2.1 Proceso Spheripol

En la Figura 3.14 se aprecia el diagrama de flujo del proceso de una planta que utiliza el proceso Spheripol, que se puede utilizar para fabricar homopolímeros y copolímeros resistentes a los impactos, dependiendo del catalizador que se aplique. La actividad de los sistemas de catalizador es suficientemente alta para no requerir la posterior eliminación del producto. La concentración del catalizador restante es inferior a 100 g/t, incluido todo el material inerte de soporte, y depende del proceso que se emplee. La elevada estereoespecificidad del catalizador evita la formación de PP atáctico y, por lo tanto, no es necesario eliminarlo del polímero.



**Figura 3.14: Diagrama de flujo del proceso Spheripol de polipropileno [15, Ullmann, 2001]**

- A) reactores de recirculación;
- B) ciclón primario;
- C) lecho fluidizado de copolímero;
- D) ciclón secundario y de copolímero;
- E) desactivación;
- F) purgado.

La polimerización se lleva a cabo a una temperatura aproximada de 70 °C y una presión de unos 4 MPa en propileno líquido que circula en uno o más reactores de recirculación. Un único agitador axial en cada circuito garantiza unos altos flujos volumétricos y, por lo tanto, un buen intercambio de calor en las paredes del reactor, refrigeradas con agua. Además, también previene que las partículas precipiten fuera de la suspensión. La concentración habitual de polipropileno es, aproximadamente, del 40 % en peso. El catalizador, cocatalizador y el estereoregulador de base Lewis se suministran continuamente al reactor. Los primeros segundos de polimerización con el catalizador nuevo y altamente activo son decisivos para la evolución de la reacción. Por este motivo, algunas instalaciones disponen de una fase de prepolimerización, en la cual los componentes catalizadores reaccionan a una temperatura más baja y con una concentración de monómero menor. Este proceso puede tener lugar en un reactor de agitación continua o un reactor de recirculación. A continuación, el material prepolimerizado se introduce en un reactor de recirculación para seguir el procedimiento habitual. El tiempo de residencia medio de un solo reactor es de una a dos horas. Asimismo, se pueden utilizar dos reactores de recirculación en serie para regular el tiempo de permanencia, modificar el polímero y aumentar la producción.

Un flujo continuo de suspensión atraviesa la zona calentada y llega hasta un ciclón. Este ciclón está conectado directamente al ciclón de la fase de desactivación/separación (*stripping*) durante la producción de homopolímero y, por lo tanto, se evita la fase de copolimerización. Cualquier propileno que no reaccione se evapora en el primer ciclón, se condensa con agua refrigerante y se recicla para volverlo a introducir en el reactor. En el segundo ciclón, es necesario disponer de un compresor. El polímero se introduce en depósitos y el catalizador se desactiva con vapor. La humedad y las sustancias volátiles residuales se eliminan con un flujo de nitrógeno caliente antes de transportar el polímero al depósito de almacenamiento y estabilizarlo o extrudirlo en granulado.

### 3.2.5.2.2 Proceso Hypol

Mitsui desarrolló un proceso en suspensión análogo utilizando su propio sistema de catalizador. Este proceso difiere del proceso Spheripol en el modo de realizar la prepolimerización en un reactor de agitación continua junto con una fase de lavado. Dos reactores de autoclave se utilizan en serie. El calor se disipa a los reactores evaporando propileno líquido. A continuación, la suspensión se envía a un reactor de evaporación calentado y agitado, en el cual se elimina el polipropileno del polímero y se devuelve al proceso de producción. Este paso es similar al proceso Spheripol. Por lo tanto, ambos procesos sólo se diferencian en el tipo de reactores y catalizadores utilizados y permiten contrastar la información sobre los valores de emisión y consumo.

### 3.2.5.2.3 Proceso Borstar

El proceso Borstar de producción de polipropileno se basa en el proceso Borstar de producción de polietileno que se describe en el apartado 3.2.3.3. Cuando se producen homopolímeros y copolímeros aleatorios, la configuración del reactor está formada por un reactor de recirculación en masa de propileno y un reactor en fase gaseosa con lecho fluidizado, que funcionan en serie. Durante la producción de copolímero heterofásico, el polímero del primer reactor en fase gaseosa se transfiere a un segundo reactor en fase gaseosa de menores dimensiones, donde se produce el copolímero de caucho.

El catalizador se prepolimeriza continuamente antes de entrar en el reactor de recirculación principal, que está diseñado para operar en condiciones supercríticas y suele funcionar a una temperatura de entre 80 y 100 °C y a una presión de 5 a 6 MPa con propileno como diluyente (polimerización en masa). El «slurry» del reactor de recirculación se introduce directamente en el reactor en fase gaseosa, sin necesidad de realizar ninguna fase de separación por evaporación instantánea. El reactor en fase gaseosa suele funcionar entre 80 y 100 °C y de 2,2 a 3 MPa.

El polvo que se extrae del reactor en fase gaseosa se separa del gas asociado y se purga con nitrógeno para eliminar el hidrocarburo residual antes de transferirlo para su extrusión. El gas recuperado se comprime y se devuelve al reactor en fase gaseosa. La mayor parte del propileno del reactor de recirculación se consume en el reactor en fase gaseosa. Por ello, la cantidad de vapor de reciclaje que llega al reactor de recirculación es muy reducida.

Un segundo reactor en fase gaseosa se utiliza para producir la fase de caucho de un copolímero heterofásico. El polvo se extrae, se purga con nitrógeno y se envía a la extrusora, igual que en el caso del homopolímero. El gas asociado con el polvo se recupera y se recicla para volver a introducirlo en el reactor en fase gaseosa.

El concepto del proceso Borstar de producción de polipropileno combinado con una tecnología de nucleación especial amplía la flexibilidad del producto en cuanto al índice de flujo de fusión (IFF), la distribución del peso molecular, la distribución del comonomero, la blandura y la rigidez. A causa de la elevada temperatura de funcionamiento, la actividad del catalizador suele ser de 60 a 80 kg de PP/g de catalizador.

### 3.2.5.3 Procesos en fase gaseosa

En los procesos en fase gaseosa, el propileno gaseoso entra en contacto con un catalizador sólido dispersado en polvo de polímero seco. En el sector se utilizan dos métodos distintos para llevar a cabo esta reacción, dependiendo del método que se prefiera utilizar para eliminar el calor. El proceso Unipol de producción de PP emplea una modificación del sistema de lecho fluidizado de polietileno Unipol. El proceso Novolen y el proceso Innovene de producción de PP utilizan lechos de polvo seco agitados mecánicamente con refrigeración por evaporación en

reactores verticales y horizontales, respectivamente. El proceso Unipol fue desarrollado por Union Carbide y Shell, el proceso Novolen, por BASF, y el proceso Innovene, por Amoco.

### 3.2.5.3.1 Proceso en fase gaseosa en un reactor de lecho fluidizado

La característica típica de este proceso es el reactor de lecho fluidizado, que se ensancha en la parte superior para reducir la velocidad del gas y así reducir el arrastre de las partículas. Flujos de catalizador, monómero e hidrógeno se suministran continuamente y se mezclan completamente en el lecho fluidizado. Un gran refrigerador en el circuito para la recirculación del gas extrae el calor de reacción de un volumen considerable de flujos de gas. En este sistema, el reactor de lecho fluidizado actúa como un reactor de autoclave de retromezcla. No se produce una excesiva separación de las partículas gruesas. Para la copolimerización, se añade un segundo reactor de lecho fluidizado (como se puede observar en la Figura 3.15). Las condiciones de reacción son por debajo de los 88 °C y 4 MPa.

El polímero y los gases asociados se descargan del reactor directamente encima de la placa del distribuidor, con válvulas con temporizadores, y pasan a través de un ciclón hasta llegar a un depósito lleno de nitrógeno que permite eliminar los monómeros residuales del polímero. Con los catalizadores modernos, no es necesario extraer ni los catalizadores ni los polímeros atácticos.

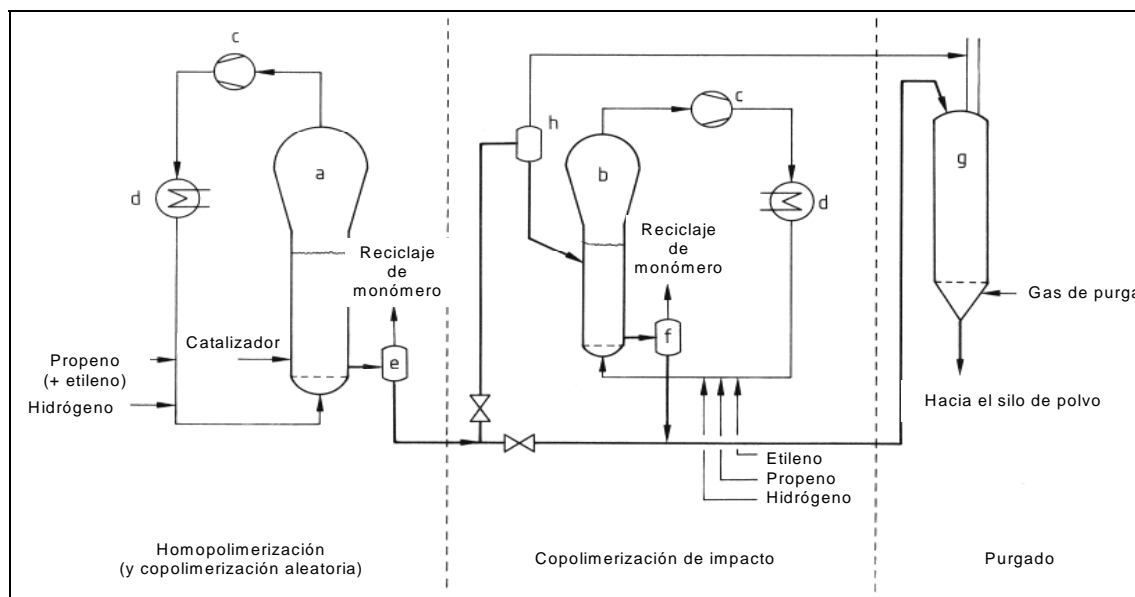


Figura 3.15: Diagrama de flujo del proceso en fase gaseosa de polipropileno en lecho fluidizado [15, Ullmann, 2001]

a)	Lecho fluidizado primario	b)	Lecho fluidizado de copolímero	c)	Compresores
d)	Refrigeradores	e + f)	Ciclones de descarga	g)	Purga

### 3.2.5.3.2 Proceso en fase gaseosa con un reactor vertical

En la Figura 3.16 se observa el proceso continuo para producir homopolímeros, copolímeros de impacto y copolímeros aleatorios de etileno-propileno, utilizando catalizadores de gran actividad y muy estereoespecíficos. Los recipientes del reactor, con capacidades de 25, 50, o 75 m<sup>3</sup>, están equipados con agitadores helicoidales patentados, que proporcionan una excelente agitación. Para la homopolimerización, sólo es necesario el reactor primario, en el cual se introducen los componentes con los catalizadores. Estos componentes deben dispersarse muy

bien en el lecho de polvo para evitar la acumulación. Las condiciones de reacción son de 70 a 80 °C y de 3 a 4 Mpa, garantizando que la fase de monómero en el reactor sea gaseosa. Además, se utilizan bajas concentraciones de hidrógeno para controlar la masa molecular por encima de índices elevados. La temperatura se controla eliminando el propileno gaseoso de la cámara de expansión del reactor, condensándolo con agua de refrigeración y devolviéndolo al reactor, donde su evaporación proporciona la refrigeración necesaria y aeración adicional al lecho de polvo mezclado. Para cada tonelada de polímero producido es necesario que se evaporen unas seis toneladas de propileno líquido como refrigerante.

El polvo y el gas asociado se descargan continuamente del tubo de inmersión del reactor primario directamente a un ciclón de baja presión. El gas portador de propileno de este ciclón se recicla y se vuelve a introducir en el reactor después de su compresión, licuefacción y, en algunos casos, destilación. El polvo pasa a un recipiente de purga, donde un desactivador apaga cualquier actividad catalizadora residual y el nitrógeno separa las trazas de propileno del polvo caliente. A partir de aquí, el polvo se transporta a los silos para ser estabilizado y extrudido en gránulos. Este proceso también ofrece un paquete de separación (*stripping*) de vapor posterior a la granulación para eliminar cualquier oligómero y residuo oxidado de los gránulos para las aplicaciones más exigentes.

BASF fue el primer fabricante que aplicó un proceso en fase gaseosa para la producción comercial, en el año 1969. Los productos fabricados se basaban en polímeros con una elevada masa molecular (es decir, que contenían residuos de PP atáctico y catalizador) y una estereoregularidad reducida. A principios del siglo XXI, esta clase de productos todavía ocupan determinados sectores del mercado, aunque son más vulnerables ante la competencia de los copolímeros aleatorios. Dentro de poco, la producción se irá reduciendo hasta desaparecer. Este proceso también se lleva a cabo con la segunda generación de catalizadores, que resultan más económicos, como el  $TiCl_3/Al(C_2H_5)_2Cl$ , que, a continuación, requiere una fase adicional de dechloración de polvo seco.

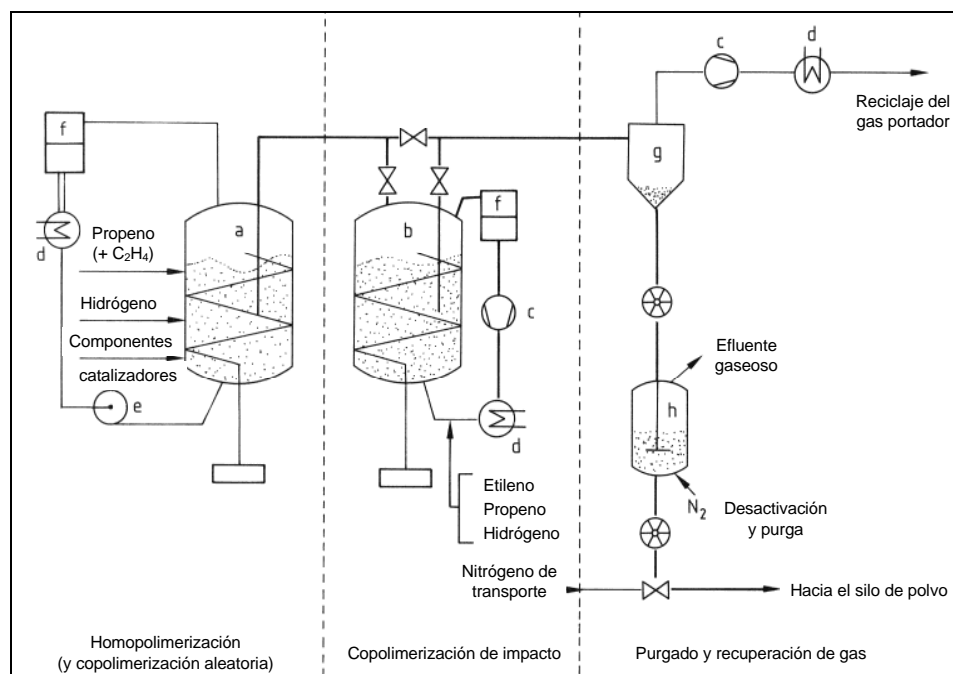


Figura 3.16: Diagrama de flujo del proceso en fase gaseosa de polipropileno con un reactor vertical [15, Ullmann, 2001]

- a) reactor primario;
- b) copolimerizador;
- c) compresores;



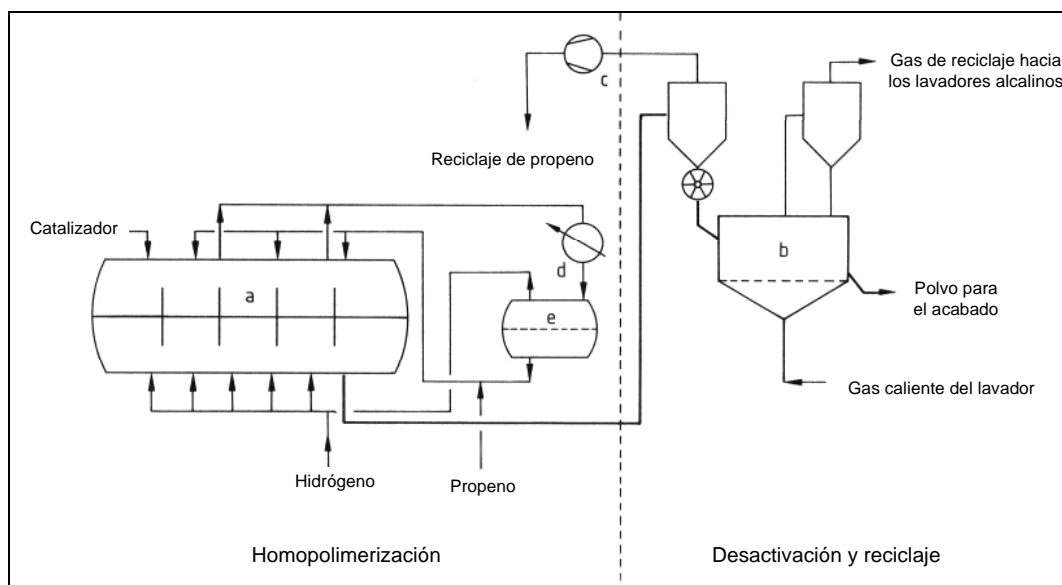
- d) condensadores;
- e) bomba líquida;
- f) filtros;
- g) ciclón primario;
- h) desactivación/purga.

### 3.2.5.3.3 Proceso en fase gaseosa con un reactor horizontal

Para este proceso se utiliza un reactor de mezcla horizontal en lugar del agitador helicoidal vertical del proceso que se describe en el apartado 3.2.5.3.2. Los monómeros reciclados condensados se pulverizan en la parte superior del reactor para proporcionar refrigeración, mientras que los monómeros no condensados y el hidrógeno se inyectan en la base para mantener la composición gaseosa. En la Figura 3.17 también se incluye una fase de desactivación y purga (b), similar a la de los procesos descritos anteriormente (Spheripol, Hypol, fase gaseosa con reactor vertical). En todos estos procesos, incluido el proceso en fase gaseosa con reactor horizontal, se utilizan catalizadores de cuarta generación.

Los inventores reivindican que este reactor alcanza cierto grado de flujo pistón, aproximadamente, equivalente al de dos o tres reactores de agitación continua que funcionen en serie.

Como sucede con los procesos en fase gaseosa con reactor vertical, este proceso también fue desarrollado con un reactor secundario en series para producir copolímero de impacto. En este caso, en el segundo reactor se añade etileno.



**Figura 3.17: Diagrama de flujo del proceso de producción de polipropileno en fase gaseosa con un reactor horizontal**  
 [15, Ullmann, 2001]

- a) reactor horizontal;
- b) desactivación del lecho fluidizado;
- c) compresor;
- d) condensador;
- e) depósito de recepción/separador.

3.2.5.3.4 Parámetros técnicos

Proceso	Suspensión	Fase gaseosa
Temperatura del reactor	60 - 80 °C	70 - 90 °C
Presión del reactor	2 - 5 MPa	2 - 4 MPa
Tiempo de residencia en el reactor	2 h (Spheripol)	-
Diluyente	Monómero líquido	-
Capacidad máxima	300 kt/año	300 kt/año

Tabla 3.8: Parámetros técnicos de PP

### 3.3 Niveles de emisión y consumo actuales

[2, APME, 2002]

En este apartado se incluyen los niveles de emisión y consumo de las plantas de poliolefina, que permiten observar la media total de las instalaciones que se incluyen en este informe, la media de las primeras 50 plantas y el tercer y cuarto cuartil, siguiendo el esquema de la Figura 3.18.

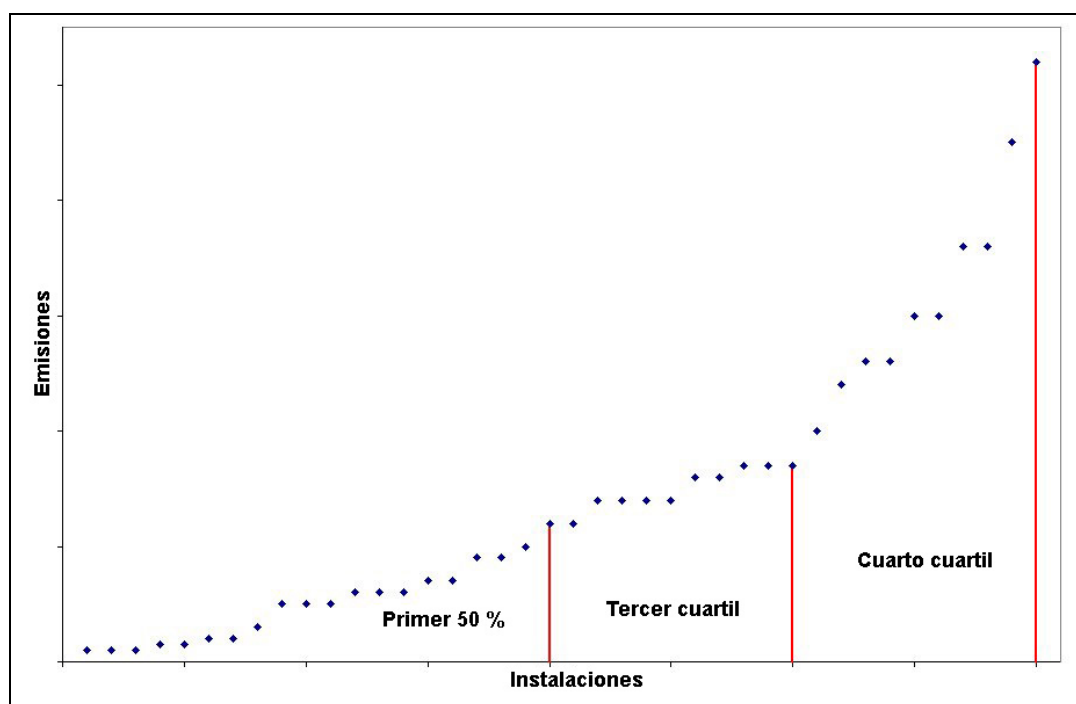


Figura 3.18: Esquema de interpretación de los datos de emisión y consumo en este apartado

#### 3.3.1 Polietileno de baja densidad (LDPE)

Los datos de emisión y consumo que se incluyen en la Tabla 3.9 representan los niveles de emisión y consumo de 27 plantas que han proporcionado información para este informe. La antigüedad media de estas instalaciones es de 25 años y su capacidad media en 1999 era de 166 kt anuales.

La información sobre las emisiones de VOC contiene fuentes puntuales y emisiones fugitivas calculadas según el método US EPA-21 [48, EPA, 1989]. Si se utilizan otros estándares de cálculo, como el VDI (Verein Deutscher Ingenieure), se obtendrán unos resultados distintos y, por lo tanto, no serán comparables.

Referencia de LDPE 1999	Media europea	Media primer 50 %	Media tercer cuartil	Media cuarto cuartil
Consumo de monómero <sup>1</sup>	1018	<b>1005</b>	1018	1044
Consumo energético directo <sup>2</sup>	1075	<b>720</b>	1225	1650
Consumo energético primario <sup>3</sup>	2600	<b>2070</b>	2750	3500
Consumo de agua <sup>4</sup>	2,9	1,7	2,8	5,2
Emisión de polvo <sup>5</sup>	31	17	29	61
Emisión de VOC <sup>6</sup>	2400	1270	2570	4530
Emisión de COD <sup>7</sup>	62	19	60	150
Residuos inertes <sup>8</sup>	1,1	0,5	1	2,2
Residuos peligrosos <sup>9</sup>	4,6	1,8	5	9,8

1. Consumo de monómero en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).
2. Energía directa en kWh por tonelada de producto (kWh/t). La energía directa es el consumo de energía tal como se recibe.
3. Energía primaria en kWh por tonelada de producto (kWh/t). La energía primaria es la energía calculada como combustible fósil. Para calcular la energía primaria, se han utilizado las siguientes eficiencias: electricidad: 40 %, y vapor: 90 %. La gran diferencia entre el consumo de energía directa y energía primaria se debe a la elevada proporción de energía eléctrica que requieren los procesos de producción de LDPE.
4. Consumo de agua en m<sup>3</sup> por tonelada de producto (m<sup>3</sup>/t).
5. Emisiones de polvo a la atmósfera en gramos por tonelada de producto (g/t). Incluye todos los polvos que aparecen en los datos de las plantas que participan en este estudio.
6. Emisiones de VOC a la atmósfera en gramos por tonelada de producto (g/t). Los VOC incluyen todos los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, incluidas las emisiones fugitivas.
7. Emisiones de COD al agua en gramos por tonelada de producto (g/t).
8. Residuos inertes (a los vertederos) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).
9. Residuos peligrosos (para tratamiento o incineración) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).

**Tabla 3.9: Datos sobre las emisiones y el consumo de las plantas de LDPE**

### 3.3.2 Copolímeros de LDPE (copolímero de acetato de etileno-vinilo, EVA)

A causa de la elevada concentración del acetato de vinilo (VA) en el gas de proceso necesaria para fabricar los productos deseados, los copolímeros de EVA suscitan un interés especial en relación con las emisiones a la atmósfera.

Los copolímeros de EVA se suelen producir en líneas de alta presión de pequeñas capacidades, normalmente, entre 20 y 100 kilotoneladas por año, para suministrar los tamaños más fragmentados y reducidos del mercado, en comparación con los homopolímeros de LDPE.

La emisión de VOC de las líneas de copolímeros de EVA suele ser mayor que la de las líneas de reactores que producen homopolímeros, debido a la elevada solubilidad del monómero VA en el polímero. La lenta difusión fuera del copolímero del monómero VA dificulta su eliminación del polímero. Durante los períodos de desgasificación habituales de los homopolímeros de etileno (entre 8 y 10 horas), se elimina más del 90 % del etileno del polímero. Sin embargo, con un período de desgasificación similar, sólo se puede eliminar, aproximadamente, un 60 % del VA residual. Por lo tanto, el polímero contiene una cantidad substancial de VA, comparable a la

concentración inicial de etileno en el producto acabado de granular. La elevada concentración inicial de VA en el polímero y la lenta difusión del polímero requieren un tiempo de gasificación bastante más largo (tres o cuatro veces más largo). El efecto final es una concentración reducida de VA en el gas de ventilación del silo de desgasificación, que convierte el tratamiento térmico del gas de ventilación en un proceso poco atractivo, a causa del reducido valor calórico del efluente gaseoso y, por lo tanto, la necesidad de añadir combustible al incinerador. Los copolímeros basados en comonómeros altamente reactivos (por ejemplo, ácido acrílico, acrilato) no suelen generar productos con un alto contenido de comonómero residual.

En comparación con los homopolímeros LDPE, el consumo de energía y monómero es elevado. Ello se debe a las limitaciones de conversión máxima a polímero y el límite de las temperaturas que se pueden utilizar en el proceso de copolimerización. Los demás datos sobre el rendimiento de la producción de copolímeros de EVA y los flujos de agua, aguas residuales y residuos sólidos son similares a los del proceso de homopolímeros. En la Tabla 3.10 se incluyen los datos de emisión y consumo por tonelada de copolímero de EVA.

	<b>Unidad</b>	<b>Emisión/consumo</b>
Consumo de monómero	kg	1020
Consumo de energía directa	kWh	1250
Consumo de agua	m <sup>3</sup>	2,8
Emisión de polvo	g	29
Emisión de VOC	g	4470*
Emisión de COD	g	70
Residuos inertes	kg	1,3
Residuos peligrosos	kg	5
(*) Dependiendo de la concentración de VA. El valor que se incluye en la tabla hace referencia a un copolímero con un contenido de un 18 % en peso de VA.		

**Tabla 3.10: Datos de emisión y consumo por tonelada de copolímero de EVA**

### **3.3.3 Polietileno de alta densidad (HDPE)**

Los datos sobre las emisiones y el consumo que aparecen en la Tabla 3.11 representan los niveles de emisión y consumo de 24 plantas que han proporcionado información para este informe. La antigüedad media de estas plantas es de 15 años y su capacidad media en 1999 era de 161 kt anuales.

Los datos que se incluyen en la Tabla 3.11 no tienen en cuenta las distintas propiedades del producto, como el polietileno bimodal o los polímeros con un elevado peso molecular, que pueden comportar una desviación importante en el consumo de energía y agua.

Referencia de LDPE 1999	Media europea	Media primer 50 %	Media tercer cuartil	Media cuarto cuartil
Consumo de monómero <sup>1</sup>	1027	1008	1024	1066
Consumo energético directo <sup>2</sup>	700	570	720	940
Consumo energético primario <sup>3</sup>	1420	1180	1490	1840
Consumo de agua <sup>4</sup>	2,3	1,9	2,3	3,1
Emisión de polvo <sup>5</sup>	97	56	101	175
Emisión de VOC <sup>6</sup>	2300	650	2160	5750
Emisión de COD <sup>7</sup>	67	17	66	168
Residuos inertes <sup>8</sup>	2,8	0,5	2,3	8,1
Residuos peligrosos <sup>9</sup>	3,9	3,1	3,9	5,6

1. Consumo de monómero en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).
2. Energía directa en kWh por tonelada de producto (kWh/t). La energía directa es el consumo de energía tal como se recibe.
3. Energía primaria en kWh por tonelada de producto (kWh/t). La energía primaria es la energía calculada como combustible fósil. Para calcular la energía primaria, se han utilizado las siguientes eficiencias: electricidad: 40 %, y vapor: 90 %. La gran diferencia entre el consumo de energía directa y energía primaria se debe a la elevada proporción de energía eléctrica que requieren los procesos de producción de LDPE.
4. Consumo de agua en m<sup>3</sup> por tonelada de producto (m<sup>3</sup>/t).
5. Emisiones de polvo a la atmósfera en gramos por tonelada de producto (g/t). Incluye todos los polvos que aparecen en los datos de las plantas que participan en este estudio.
6. Emisiones de VOC a la atmósfera en gramos por tonelada de producto (g/t). Los VOC incluyen todos los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, incluidas las emisiones fugitivas.
7. Emisiones de COD al agua en gramos por tonelada de producto (g/t).
8. Residuos inertes (a los vertederos) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).
9. Residuos peligrosos (para tratamiento o incineración) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).

**Tabla 3.11: Datos sobre las emisiones y el consumo de las plantas de HDPE**

Además, un Estado miembro facilitó la siguiente información adicional (Tabla 3.12):

	Unidad	Emisión
VOC	g/tonelada	640 - 670
Polvo	g/tonelada	16 - 30
Residuos	kg/tonelada	5

**Tabla 3.12: Datos sobre las emisiones de las plantas de HDPE en Alemania [27, TWGComments, 2004]**

### 3.3.4 Polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

Los datos sobre las emisiones y el consumo que se muestran en la Tabla 3.13 representan los niveles de emisión y consumo de ocho plantas que han facilitado información para este informe. La antigüedad media de estas plantas es de 10 años y su capacidad media en 1999 era de 200 kt anuales.

Referencia de LDPE 1999	Media europea	Media primer 50 %	Media tercer cuartil	Media cuarto cuartil
Consumo de monómero <sup>1</sup>	1026	1015	1031	1043
Consumo energético directo <sup>2</sup>	680	580	655	890
Consumo energético primario <sup>3</sup>	1150	810	1250	1720
Consumo de agua <sup>4</sup>	1.8	1.1	1.9	3.3
Emisión de polvo <sup>5</sup>	27	11	28	58
Emisión de VOC <sup>6</sup>	730	180 - 500	970	1580
Emisión de COD <sup>7</sup>	68	39	69	125
Residuos inertes <sup>8</sup>	1.3	1.1	1.3	1.7
Residuos peligrosos <sup>9</sup>	2.7	0.8	2.2	6.9

1. Consumo de monómero en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).
2. Energía directa en kWh por tonelada de producto (kWh/t). La energía directa es el consumo de energía tal como se recibe.
3. Energía primaria en kWh por tonelada de producto (kWh/t). La energía primaria es la energía calculada como combustible fósil. Para calcular la energía primaria, se han utilizado las siguientes eficiencias: electricidad: 40 %, y vapor: 90 %. La gran diferencia entre el consumo de energía directa y energía primaria se debe a la elevada proporción de energía eléctrica que requieren los procesos de producción de LDPE.
4. Consumo de agua en m<sup>3</sup> por tonelada de producto (m<sup>3</sup>/t).
5. Emisiones de polvo a la atmósfera en gramos por tonelada de producto (g/t). Incluye todos los polvos que aparecen en los datos de las plantas que participan en este estudio.
6. Emisiones de VOC a la atmósfera en gramos por tonelada de producto (g/t). Los VOC incluyen todos los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, incluidas las emisiones fugitivas.
7. Emisiones de COD al agua en gramos por tonelada de producto (g/t).
8. Residuos inertes (a los vertederos) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).
9. Residuos peligrosos (para tratamiento o incineración) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).

Tabla 3.13: Datos sobre las emisiones y el consumo de las plantas de LLDPE

### 3.3.5 Polipropileno (PP)

No disponemos de información sobre los niveles de emisión y consumo de la producción de PP. En principio, se pueden considerar equivalentes a procesos de PE comparables.

Los procesos de PP comparables son:

- proceso tradicional de PP en suspensión («slurry») con el proceso de HDPE en «slurry»;
- proceso de PP en fase gaseosa con la producción de LLDPE;
- proceso de PP en suspensión (masa) con un proceso moderno de PE en fase gaseosa.

En cuanto a la eficiencia energética de los procesos de PP y PE, cabe destacar que el consumo de energía depende en gran medida de la naturaleza de los polímeros que se fabriquen. Por ejemplo, los copolímeros de PP de impacto y el PE bimodal suelen requerir dos o más reactores, con lo cual la cantidad de energía necesaria en la fase del reactor será mucho mayor. Por otra parte, los polímeros con un elevado peso molecular requieren más energía en la fase de extrusión. En un proceso determinado, los diferentes tipos de propiedades del polímero pueden implicar una diferencia de hasta un 20 % en el consumo de energía de la planta. El consumo energético de los procesos de PP en suspensión («slurry»(disolvente) o masa (monómero licuado)) es comparable con el proceso de HDPE en «slurry».

Los niveles de energía y VOC son más elevados cuando se produce condensado de la película, debido a la naturaleza específica del proceso y los requisitos del producto.

La información sobre el consumo de monómero de los procesos de HDPE es ligeramente distinta de la de los procesos de polipropileno a causa de los distintos niveles de pureza de la materia prima de monómero que se utilizan en las plantas de polipropileno.

Asimismo, la producción de especialidades influencia las emisiones y consumos de un proceso determinado.

### 3.3.6 Parámetros económicos para la producción de polietileno

La Tabla 3.14 muestra un resumen de los costes de producción de los procesos descritos para fabricar polietileno. Todos los datos han sido estandarizados para los distintos procesos. Para ello, se ha utilizado la cifra de 600 dólares americanos/t como precio de la materia prima para producir etileno y buteno-1. Como se puede apreciar, en todos los procesos el impacto del precio de la materia prima es, aproximadamente, de un 80 %. Toda la información utilizada se basa en datos del sistema ChemSystem para plantas nuevas de grandes dimensiones (1996/97 para LDPE y LLDPE, 1999/2000 para HDPE).

Producto	LDPE	LLDPE	LLDPE	HDPE	HDPE	HDPE
Tecnología	Tubular	Fase gaseosa	Solución	Fase gaseosa	Circuito «slurry»	Recipiente «slurry»
Comonómero	Ninguno	Buteno-1	Buteno-1	Buteno-1	Buteno-1	Buteno-1
Catalizador/iniciador	Peróxido	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Capacidad (kt/año)	300	250	250	200	200	200
Capital total de la planta (millones de dólares americanos)	141	105 - 114	154	90 - 97	108	121 - 138
<b>Costes de producción (\$/t)</b>						
Monómero + comonómero	597	603	600	603	600	600
Otras materias primas	18	36	36	30	30	30
Servicios	25	20	28	22	30	28
<b>Costes variables</b>	<b>640</b>	<b>659</b>	<b>664</b>	<b>655</b>	<b>660</b>	<b>658</b>
Costes directos	17	17	21	20	21	23
Costes globales	17	17	22	19	21	24
<b>Total de costes directos</b>	<b>674</b>	<b>693</b>	<b>707</b>	<b>694</b>	<b>702</b>	<b>705</b>
Depreciación	59	55	77	59	68	81
<b>Costes totales de producción</b>	<b>733</b>	<b>748</b>	<b>784</b>	<b>753</b>	<b>770</b>	<b>786</b>

Tabla 3.14: Parámetros económicos de la producción de polietileno





## 4 POLIESTIRENO

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

### 4.1 Información general

El poliestireno pertenece al grupo de termoplásticos estándar, que también incluye el polietileno, el polipropileno y el cloruro de polivinilo. Por sus propiedades especiales, el poliestireno se puede utilizar en una gama amplísima de aplicaciones.

En 1831, Bonastre aisló el estireno por primera vez a partir de la resina del árbol del ámbar. En 1839, E. Simon, que también fue el primero en describir el polímero, dio nombre a este nuevo monómero. En torno al año 1925, se empezó a desarrollar un proceso de producción industrial de poliestireno (la estructura molecular que se muestra en la Figura 4.1), y culminó en Alemania en 1930. En los EEUU, el poliestireno se empezó a fabricar a escala comercial en 1938.

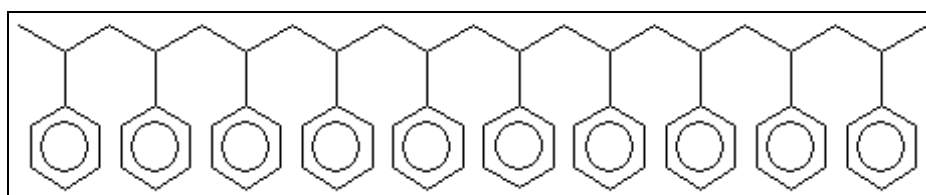


Figura 4.1: Estructura molecular del poliestireno

El poliestireno se consume a un ritmo de 16,7 Mt/año en todo el mundo, de las cuales 4,2 Mt/año se consumen en Europa. El índice mundial de crecimiento medio del consumo de poliestireno es del 4 %, mientras que en Europa sólo alcanza un 2,4 %. El uso anual del poliestireno, incluida la demanda de exportación por región en 2000, se puede consultar en la Tabla 4.1.

Región/año	1980	1990	2000
Europa occidental	1,6	2,5	3,7
Europa del Este	0,1	0,2	0,5
NAFTA	1,3	2,3	4,1
Asia Pacífico	1,7	3,5	6,8
Suramérica	0,5	0,5	0,6
África y Asia occidental y central	0,1	0,3	1
Todo el mundo	5,3	9,3	16,7

Tabla 4.1: Evolución del uso de poliestireno en el mundo en Mt/año

En la práctica, existen tres tipos distintos de poliestireno. El polímero transparente y quebradizo se llama poliestireno de uso general (GPPS). El poliestireno blanco, mate pero relativamente flexible y modificado con caucho se llama poliestireno de (alto) impacto (IPS o HIPS). El tercer grupo es el poliestireno expandible o de espuma (EPS), que requiere distintas técnicas de producción.

#### 4.1.1 Poliestireno de uso general (GPPS)

El GPPS es un material duro, transparente y muy brillante. Aunque se suele denominar poliestireno de uso general, también se utilizan términos como poliestireno estándar, poliestireno normal, poliestireno cristal o homopolímero de estireno. En este apartado, se emplea la definición de material de moldeo de poliestireno de conformidad con la norma

ISO 1622-2. Por debajo de 100 °C, los materiales de moldeo de PS se solidifican y forman un material parecido al vidrio con un nivel correcto de fuerza mecánica, buenas propiedades dieléctricas y resistencia frente a un elevado número de productos químicos para muchos ámbitos de aplicación. Por encima del punto de ablandamiento, el poliestireno cristal se ablanda y la resina se puede procesar fácilmente con técnicas industriales comunes, como el moldeo por inyección o la extrusión.

Este material de moldeo de PS puede contener pequeñas cantidades de lubricantes (interna o externamente) para ayudar a procesar la resina para el uso final. Además, con frecuencia se añaden agentes antiestáticos, estabilizantes UV, fibras de vidrio o colorantes mediante un proceso de formulación.

El GPPS ofrece una transparencia, moldeabilidad y termoestabilidad excelentes con una densidad reducida, que posibilita el moldeo por inyección o extrusión de especímenes muy económicos. Además, existe una gran variedad de categorías con un amplio abanico de opciones para satisfacer las necesidades de los consumidores. Los principales ámbitos de aplicación son los vasos desechables, pequeños contenedores, utensilios de cocina desechables, estuches para cosméticos, tapas para equipos electrónicos, recubrimiento para papel satinado, bandejas para frigoríficos, cajas de CD y estuches para joyas, pipetas médicas, placas Petri y bandejas para carne.

### 4.1.2 Poliestireno de alto impacto (HIPS)

Las propiedades mecánicas de los materiales de moldeo de PS relativamente quebradizos se pueden mejorar considerablemente añadiendo cauchos, como el polibutadieno. El poliestireno de alto impacto también es conocido como PS endurecido o PS modificado con caucho. La norma ISO 2897-2 define este tipo de PS como poliestireno resistente a los impactos (IPS). Los primeros procesos de producción de HIPS se basaron en la mezcla de materiales de moldeo de PS con un componente de caucho. Sin embargo, la polimerización de estireno en presencia de polibutadieno resulta mucho más efectiva. A causa de la inmiscibilidad del poliestireno y el polibutadieno, se origina un sistema en dos fases. El poliestireno da lugar a la fase continua (matriz) y el polibutadieno, a la fase dispersa (partícula de caucho). Las partículas de caucho contienen pequeñas inclusiones de poliestireno. En el HIPS, estas partículas de caucho suelen tener un diámetro de 0,5 a 10 µm. Por lo tanto, producen radiación visible y se pierde la transparencia de los materiales de moldeo de PS. En la Figura 4.2 se observa la estructura del HIPS con cadenas de poliestireno y polibutadieno. Los aditivos que se suelen emplear con categorías de PS de moldeo también se pueden formular en HIPS. Asimismo, también se usan antioxidantes para estabilizar el caucho y, para algunas aplicaciones especiales de PS, también se añaden ignífugos.

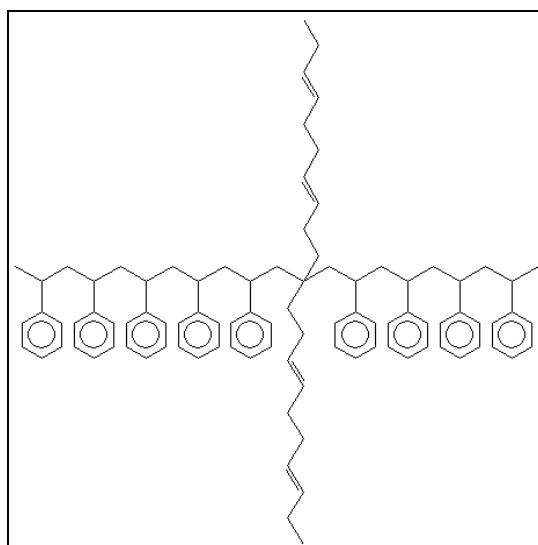


Figura 4.2: Estructura molecular del poliestireno de alto impacto

El poliestireno de alto impacto (HIPS) tiene muchos usos y aplicaciones puesto que resulta muy fácil de procesar, es económico y ofrece un alto rendimiento. Este material se convierte en productos mediante moldeo por inyección, extrusión o termoformación. Los principales usos finales son los embalajes, contenedores y vasos desechables, productos electrónicos de consumo, cuchillas, casetes de audio y vídeo, armarios para televisores, revestimientos de refrigeración, carcasas para ordenadores y juguetes. Los HIPS también se utilizan para realizar mezclas de resina industrial con polióxido de fenileno para el sector automovilístico.

En la Tabla 4.2 se incluyen datos sobre los principales fabricantes de poliestireno (GPPS y HIPS) en la UE-15 en 2000.

Productor	Capacidad kt/año	Ubicaciones
Empresa A	470	Francia, Reino Unido, España
Empresa B	602	Bélgica, Alemania, España
Empresa C	450	Alemania, Francia, Suecia
Empresa D	630	Bélgica, Alemania, España, Países Bajos, Grecia, Reino Unido
Empresa E	390	Italia, Bélgica
Empresa F	280	Reino Unido, Países Bajos

Tabla 4.2: Fabricantes de PS (GPPS + HIPS) en la UE-15 en 2000

### 4.1.3 Poliestireno expandible (EPS)

Las técnicas que se utilizan para producir gránulos de poliestireno expandible (EPS) y procesarlos en espumas de poliestireno expandible fueron desarrollados por BASF a finales de los años cuarenta, que comercializó esta nueva materia prima con el nombre de Styropor. A causa de las licencias y la caducidad de las patentes, han surgido otros fabricantes de materias primas y nombres comerciales. El poliestireno expandible se produce mediante la polimerización en suspensión del estireno, al cual se añaden agentes de expansión. Los gránulos de polímero resultantes se tamizan para obtener gránulos de distintos tamaños. Dependiendo del uso final, se pueden aplicar diferentes tipos de recubrimientos.

Las espumas de poliestireno expandible en su forma final contienen, aproximadamente, un 95 % de aire en volumen. Las propiedades de producto más importantes de las espumas de poliestireno expandible son un excelente aislamiento térmico, una buena resistencia y la absorción de los impactos, incluso con densidades reducidas. En Europa, las principales aplicaciones de la espuma rígida de poliestireno expandible ligero se utilizan en el sector de la construcción, como aislante térmico para paredes, cavidades, techos, suelos, sótanos y cimientos. Asimismo, también se utilizan tableros, en forma de bloques o biselados y con densidades que suelen variar entre 10 y 50 kg/m<sup>3</sup>, solos o combinados con otros materiales de construcción para fabricar elementos laminados, paneles sándwich, etc. El éxito de la espuma de poliestireno expandible como material de embalaje reside en las propiedades generales y en la rentabilidad que ofrece este producto. Las cajas moldeadas resultan adecuadas para embalar instrumentos con una gran sensibilidad, cristal frágil, productos de cerámica y piezas de máquinas pesadas y, al mismo tiempo, comida fresca, como pescado, fruta y verduras. Los embalajes de EPS han permitido obtener unos ahorros extraordinarios gracias a la reducción de los daños, el peso de transporte y los costes de mano de obra.

En la Tabla 4.3 se pueden consultar los principales fabricantes de EPS en la UE-15 en 2000.

Productor	Capacidad kt/año	Ubicaciones
Empresa A	228	Alemania, España
Empresa B	145	Francia, Alemania
Empresa C	40	Alemania
Empresa D	90	Italia, Bélgica
Empresa E	295	Francia, Países Bajos, Reino Unido
Empresa F	54	Países Bajos
Empresa G	50	Países Bajos
Empresa H	70	Finlandia

Tabla 4.3: Fabricantes de EPS en la UE-15 en 2000

## 4.2 Procesos y técnicas aplicados en la producción del poliestireno

### 4.2.1 Resumen del proceso

El proceso de producción del poliestireno requiere un reactor o una serie de reactores controlados por un conjunto de parámetros, como temperatura, presión e índice de conversión. Para realizar este proceso, es necesario añadir varias materias primas, es decir, disolvente, iniciador (opcional) y agentes de transferencia de cadena en los reactores bajo unas condiciones precisas. El calor de reacción se elimina transfiriéndolo al nuevo suministro que se introduce en el proceso y/o mediante la evaporación del disolvente y/o un medio de transferencia de calor, es decir, aceite de circulación.

El producto crudo que sale del tren del reactor posee un contenido sólido de entre un 60 % y un 90 %. Para eliminar el monómero y el disolvente sin convertir del producto crudo, se calienta hasta 220 – 260 °C y se transporta a una zona de alto vacío. Esta fase se denomina fase de desvolatilización y puede estar formada por una o dos etapas. Finalmente, el polímero limpio y con una elevada pureza se granula. El monómero y el disolvente se separan (*strip*) en la sección de desvolatilización y se reciclan en el proceso.

#### 4.2.1.1 Química de la producción de poliestireno

El poliestireno se forma con la polimerización del estireno, una reacción de crecimiento en cadena inducido por alguna de las técnicas de iniciación conocidas, como el calor, los radicales libres o la adición aniónica o catiónica. El poliestireno resultante es un polímero blanco con mucha claridad y buenas propiedades físicas y eléctricas.

Durante la polimerización, el enlace de vinilo de la molécula de estireno desaparece y se producen ~ 710 kJ/kg de calor (equivalente al calor de la hidrogenación del doble enlace). La densidad aumenta de 0,905 g/cm<sup>3</sup> en el monómero puro a 1,045 g/cm<sup>3</sup> en el polímero puro, y es una función lineal respecto a la conversión. El peso molecular pasa de 104 g/mol en el monómero a valores de entre 200 000 y 300 000 g/mol en el polímero.

Las reacciones químicas responsables de convertir el monómero en un polímero son cinco:

- iniciación para formar radicales;
- iniciación de cadenas;
- propagación o crecimiento en cadena;
- transferencia de cadena;
- terminación de los extremos activos de la cadena.

#### 4.2.1.1.1 Iniciación

El estireno puede sufrir una polimerización espontánea si se le aplica calor. De este modo, empleando calor abundante, este material puede generar suficientes radicales libres, que, a continuación, participan en las fases de propagación con una cantidad extraordinaria de monómeros de estireno para formar polímeros con un alto peso molecular a unos índices de conversión muy elevados.

Otro método para iniciar la polimerización del estireno consiste en la adición de generadores de radicales libres. Para ello, se utilizan varios catalizadores a distintas temperaturas, según su índice de descomposición. Sin embargo, en los procesos de producción industrial, sólo los peróxidos se utilizan extensamente. Los demás tipos de iniciadores no se suelen adquirir fácilmente o no son lo suficientemente estables bajo las condiciones de polimerización del estireno.

#### 4.2.1.1.2 Propagación

La Figura 4.3 muestra el mecanismo de propagación en una polimerización de poliestireno radical. Cuando hay un exceso de monómero, la adición de estireno a los extremos de la cadena se repite y se forman cadenas de polímero. La composición de la cadena de polímero depende principalmente de la temperatura y el tiempo.

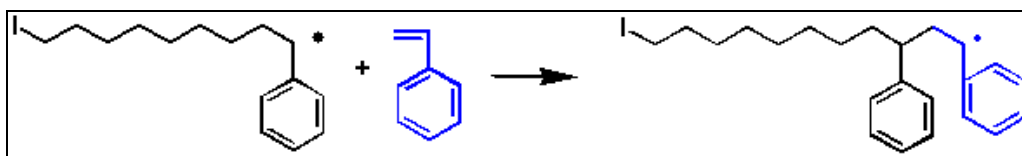


Figura 4.3: Propagación en cadena del proceso de poliestireno

#### 4.2.1.1.3 Transferencia de cadena

Durante la transferencia de cadena, los radicales activos se intercambian entre la cadena de crecimiento y el agente de transferencia de cadena, que produce la desactivación de la cadena de crecimiento. A continuación, el radical pasa al agente de transferencia de cadena, que está descompuesto, para empezar otra cadena de polímero. Los agentes de transferencia de cadena se utilizan con frecuencia en la producción de poliestireno para regular la longitud de la cadena de polímero y, por lo tanto, el flujo de fusión del producto acabado. Los agentes de transferencia de cadena que más se utilizan son los derivados de mercaptano.

#### 4.2.1.1.4 Terminación

Durante la terminación, los radicales libres activos desaparecen reaccionando con otro radical y, por lo tanto, forman entidades inactivas o enlaces no saturados al final de la cadena. La terminación de los radicales es una reacción extremadamente rápida y requiere muy poca o ninguna energía de activación.

### 4.2.1.2 Materias primas

#### 4.2.1.2.1 Estireno

El estireno puro es transparente y las formaciones de color suelen ser producto de contaminación, como el óxido del metal. El estireno posee unas capacidades extraordinarias para ser polimerizado fácilmente mediante distintos métodos y para ser copolimerizado con un amplio abanico de monómeros (acrilatos, metacrilatos, acrilonitrilo, butadieno y anhídrido

maleico). Por lo tanto, el aspecto más preocupante a la hora de almacenar el estireno es la prevención de la autopolimerización, que es una reacción incontrolada. Los factores más importantes para que el estireno posea una larga duración en almacenamiento son: bajas temperaturas, niveles de inhibidor adecuados, materiales de construcción para el almacenamiento y equipo de manejo correctos y buen mantenimiento básico.

Para inhibir la formación de polímero y la degradación oxidante durante el transporte y el posterior almacenamiento del producto, se añade un inhibidor TBC (4-terc-butilcatecol). Este inhibidor evita la polimerización reaccionando con productos de oxidación (peróxidos que forman radicales libres) en la presencia de una pequeña cantidad de oxígeno. El nivel del inhibidor se debe mantener en todo momento por encima de una concentración mínima de 4 a 5 ppm. El nivel estándar de TBC es de 10 a 15 ppm.

### 4.2.1.2.2 Iniciadores de radicales libres

Los iniciadores de radicales libres se utilizan para mejorar la productividad de la línea, mediante la formación de radicales a una temperatura más baja que la iniciación térmica, y/o para mejorar la calidad del HIPS. Durante la polimerización del estireno, se suelen utilizar peróxidos orgánicos con una concentración de menos de 1000 ppm.

### 4.2.1.2.3 Agentes de transferencia de cadena

El proceso de transferencia de cadena se puede definir como un proceso en el cual «el centro activo se transfiere de una molécula de polímero a otra molécula, con lo cual la primera molécula queda inactiva y la segunda posee la capacidad de añadir monómeros sucesivamente». La molécula a la cual se transfiere la actividad es el agente de transferencia de cadena, y su función es reducir («regular») el peso molecular del polímero. Los agentes de transferencia de cadena más habituales son el TDM (t-dodecil mercaptano) o el NDM (n-dodecil mercaptano).

### 4.2.1.2.4 Estabilizantes

Los antioxidantes se suelen utilizar para proteger los polímeros contra la degradación (rotura de la cadena) causada por una reacción con el oxígeno atmosférico. En condiciones de polimerización en masa continua y sin presencia de caucho, no es necesario emplear estabilizantes para la síntesis de GPPS. Cuando se produce HIPS, la duración de las partículas de caucho incorporadas se puede alargar añadiendo antioxidantes.

### 4.2.1.2.5 Lubricantes internos y agentes de desmolde

Debido al elevado peso molecular de la matriz de poliestireno, la fluidez y la procesabilidad del PS, es necesario añadir lubricantes externos o internos. Los lubricantes internos que se utilizan con mayor frecuencia son los aceites minerales, que se añaden durante la polimerización o en la última fase de la sección de acabado de las líneas de producción. La concentración de aceites minerales en los PS varía entre un 0 % y un 8 %.

Los agentes de desmolde, que representan hasta un 0,2 %, también se pueden añadir al proceso de polimerización. El agente de desmolde más utilizado es el estearato de cinc. Asimismo, se pueden añadir lubricantes externos durante o después del proceso de acabado de la producción de PS. Los lubricantes externos más habituales son el N-N' etileno bis estearamida y el polietileno glicol 400.

#### 4.2.1.2.6 Colorantes

Para controlar el color del polímero, se añaden unos cuantos ppm de colorante azul al GPPS. Estos colorantes se suelen disolver en estireno durante la preparación del suministro y, posteriormente, se añaden al tren de polimerización.

#### 4.2.1.2.7 Caucho

La principal diferencia entre los procesos de GPPS y HIPS es la adición de caucho en el sistema de suministro. Los cauchos son materiales sólidos sin color o con un color blanco/transparente. Normalmente, se aplican dos categorías distintas de cauchos con base de polibutadieno: los cauchos de cis bajo/medio y los cauchos de cis alto. El caucho disuelto se añade al principio del proceso de polimerización. La concentración final del caucho en el HIPS acabado puede llegar hasta un 15 %.

### 4.2.2 Proceso de poliestireno de uso general (GPPS)

#### 4.2.2.1 Descripción del proceso

Las materias primas, como el estireno (potencialmente purificado), y el coadyuvante de elaboración se introducen en el reactor o reactores. El tren del reactor suele integrar reactores de agitación continua (CSTR) y/o reactores de flujo pistón (RFP).

El estireno actúa como disolvente de la reacción. Además, se puede añadir hasta un 10 % de etilbenceno para conseguir un mejor control de la reacción. Las temperaturas de los reactores se mantienen entre 110 y 180 °C. La presión de reacción puede llegar hasta 1 MPa en un RFP, y a una presión atmosférica o subatmosférica en un CSTR.

En el flujo de suministro o en los reactores se añaden productos químicos adicionales. Al final del tren del reactor, la conversión del monómero de estireno llega a un 60 – 90 % de producto de poliestireno sólido. A continuación, el flujo del proceso atraviesa una zona de desvolatilización, donde pasa por uno o dos evaporaciones instantáneas (uno o dos recipientes de desvolatilización) para separar el polímero de las especies sin reaccionar. Los desvolatilizadores funcionan a altas temperaturas (220 – 260 °C) y con altos vacíos (<40 mbar).

Entre las dos fases de desvolatilización, se puede inyectar agua (*stripping*) para mejorar la eliminación del monómero. Después de la condensación, el estireno y el etilbenceno sin reaccionar se reciclan y se introducen otra vez en la línea de suministro, ya sea directamente, utilizando un circuito de reciclaje, o mediante un depósito de almacenamiento. Más adelante, se realiza una purga de los componentes no deseados del flujo.

El polímero fundido se transfiere mediante una cinta para obtener hebras que se cortan (en seco o bajo el agua) en los granuladores. Después del secado, el granulado se descarga en una cinta transportadora neumática y, a continuación, se almacena en silos para el posterior embalaje y/o transporte a granel.

En la Tabla 4.5 se incluye un resumen por fases del proceso de GPPS.

Y en la Figura 4.4 se puede observar un diagrama de flujo del proceso de GPPS.

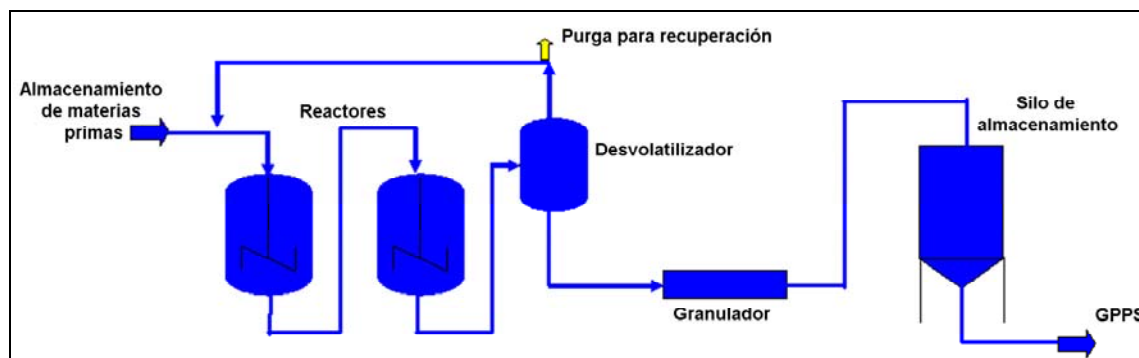


Figura 4.4: Diagrama de flujo del proceso de GPPS

#### 4.2.2.2 Parámetros técnicos

Tipo de producto	Poliestireno de uso general
Tipo de reactor	Reactores de agitación continua y/o reactores de flujo pistón
Dimensiones del reactor	5 - 120 m <sup>3</sup>
Tipo de polimerización	Polimerización radical
Presión de polimerización	Hasta 1 MPa
Temperatura de polimerización	110 - 180 °C
Diluyentes	Estireno, etilbenceno
Catalizador	Ninguno o peróxidos orgánicos
Aditivos	Aceite blanco, agentes de transferencia de cadena, agentes lubricantes
Conversión	60 - 90 %

Tabla 4.4: Parámetros técnicos de GPPS



	Fase de preparación		Fase de reacción	Fase final			
	Almacenamiento	Purificación (opcional)	Reactores	Desvolatilización	Granulador	Almacenamiento	Embalaje
<b>Objetivo</b>	Almacenamiento de materias primas	Eliminación de impurezas	Polimerización de estireno	Recuperación del estireno y disolvente sin reaccionar	Formación de granulado de poliestireno	Almacenamiento de PS a granel	Embalaje de granulado de PS
<b>Entrada</b>	Materia prima	Estireno	Solución de suministro para el proceso	PS + especies sin reaccionar	PS final	Granulado de PS	Granulado de PS
<b>Salida</b>	Materia prima	Estireno	PS + especies sin reaccionar	SM y diluyente + PS	Granulado de PS	Granulado de PS	Granulado de PS embalados
<b>Funcionamiento</b>	-	Continuo	Continuo	Continuo	Continuo	Discontinuo/continuo	Discontinuo/continuo
<b>Capacidad</b>	De litros a toneladas	2 - 5 m <sup>3</sup>	Hasta 120 m <sup>3</sup>	NP	NP	NP	NP
<b>Más detalles</b>	NC	Absorbente agotado eliminado o regenerado	CSTR y/o RFP en series. Es posible añadir productos químicos	Separación en vacío. Uno o dos recipientes. Las especies sin reaccionar se reciclan	Granuladores + secadores + clasificadores + transportadores	NC	NC
<b>Parámetros principales</b>	Temperatura	Color de estireno	Control de temperatura y/o presión	Control de temperatura y presión. Flujo de agua si se aplica separación ( <i>stripping</i> )	Tamaño del granulado	Control de nivel	Peso
<b>Abreviaciones</b>							
GPPS	Poliestireno de uso general	RFP	Reactor de flujo pistón	NP	No pertinente		
CSTR	Reactor de agitación continua	SM	Monómero de estireno	NC	No corresponde		
		PS	Poliestireno				

Tabla 4.5: Resumen del proceso de GPPS

### 4.2.3 Proceso de poliestireno de alto impacto (HIPS)

#### 4.2.3.1 Descripción del proceso

Generalmente, este proceso es muy similar al proceso de GPPS. La principal diferencia es la adición del componente de caucho. El caucho de polibutadieno, que se recibe en forma de balas de 35 kg, se tritura en pequeñas virutas que se añaden al depósito de disolución mediante gravedad o con una cinta transportadora neumática. En este depósito, estas virutas se disuelven en estireno agitándose enérgicamente y se produce una solución de caucho que puede contener hasta un 15 % de caucho.

En el depósito de disolución también se suele añadir antioxidante. Además, se pueden introducir otros productos químicos, como aceite blanco, peróxidos, estireno reciclado, etilbenceno o agentes de transferencia de cadena. La mezcla disuelta se suministra continuamente al tren del reactor, donde se produce la polimerización en masa. Los productos químicos que no se han añadido al depósito de disolución se introducen en el flujo de suministro o directamente en los reactores.

En la línea del reactor suele haber reactores de agitación continua (CSTR) y/o reactores de flujo pistón (RFP). El estireno actúa como disolvente en la reacción. Además, para garantizar un mejor control de la reacción, se añade hasta un 10 % de etilbenceno. Las temperaturas de los reactores se sitúan entre 110 y 180 °C. La presión puede llegar hasta 1 MPa en un RFP, mientras que las reacciones en CSTR se realizan bajo presiones atmosféricas o subatmosféricas. Al final de la línea del reactor, la conversión del monómero de estireno llega hasta un 60 – 90 % de sólido.

El flujo del proceso atraviesa la zona de desvolatilización, donde se realizan una o dos evaporaciones instantáneas (uno o dos recipientes de desvolatilización) para separar el polímero de los monómeros sin reaccionar. Los desvolatilizadores funcionan a una temperatura elevada (220 – 260 °C) y un alto vacío (<40 mbar).

Entre las dos fases de desvolatilización, se puede inyectar agua (*stripping*) para mejorar la eliminación del monómero. Después de la condensación, el estireno y el etilbenceno sin reaccionar se reciclan en la línea de suministro, ya sea directamente, utilizando un circuito de reciclaje, o mediante un depósito de almacenamiento. Más adelante, se realiza una purga de los componentes no deseados del flujo.

El polímero fundido se transfiere mediante cinta para obtener hebras que se cortan (en seco o bajo el agua) en los granuladores. Después del secado, el granulado se descarga en una cinta transportadora neumática y, a continuación, se almacena en silos para el posterior embalaje y/o transporte a granel.

En la Tabla 4.7 se incluye un resumen por fases del proceso de HIPS.

Y en la Figura 4.5 se puede observar un diagrama de flujo del proceso de HIPS.

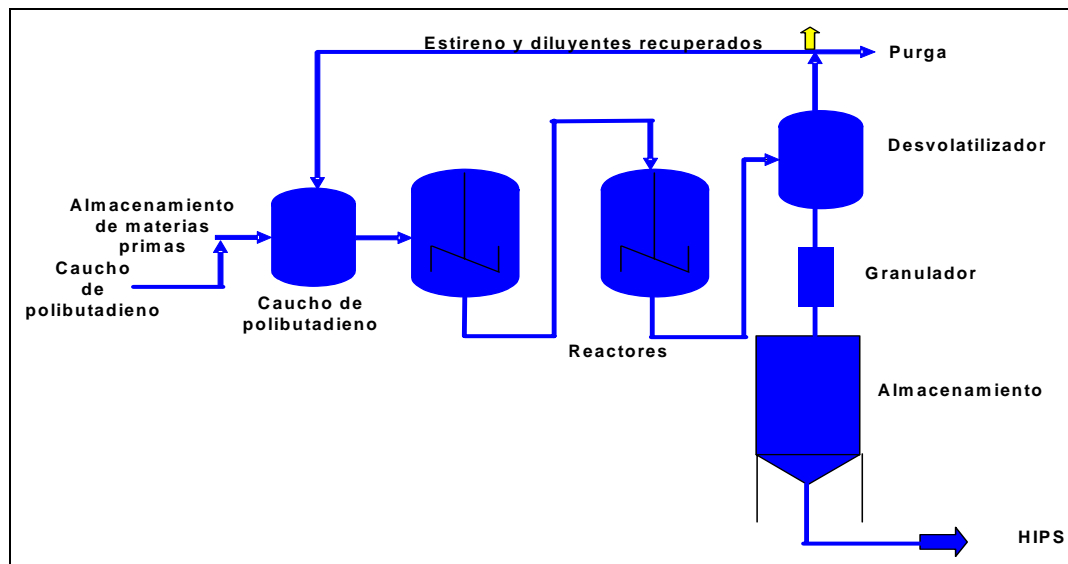


Figura 4.5: Diagrama de flujo del proceso HIPS

#### 4.2.3.2 Parámetros técnicos

Tipo de producto	Poliestireno de medio y alto impacto
Tipo de reactor	Reactores de agitación continua y/o reactores de flujo pistón
Dimensiones del reactor	3 - 50 m <sup>3</sup>
Tipo de polimerización	Polimerización radical
Presión de polimerización	Hasta 1 MPa
Temperatura de polimerización	110 - 180 °C
Diluyentes	Estireno, etilbenceno
Catalizador	Ninguno o peróxidos orgánicos
Aditivos	Polibutadieno, aceite blanco, agentes de transferencia de cadena, agentes lubricantes
Conversión	60 - 90 %

Tabla 4.6: Parámetros técnicos de HIPS

	Fase de preparación			Fase de reacción	Fase final			
	Almacenamiento	Triturador	Sistema de disolución	Reactores	Desvolatilización	Granulador	Almacenamiento	Embalaje
<b>Objetivo</b>	Almacenamiento de materias primas	Triturado de PBU para la producción de HIPS	Disolución de PBU en estireno	Polimerización de estireno	Recuperación de estireno y disolvente sin reaccionar	Formación de gránulos de poliestireno	Almacenamiento de PS a granel	Embalaje de gránulos de PS
<b>Entrada</b>	Materia prima	Balas de hasta 35 kg	Materias primas + aditivos	Procesamiento solución de suministro	PS + especies sin reaccionar	PS final	Gránulos de PS	Gránulos de PS
<b>Salida</b>	Materia prima	Virutas de 1 o 2 cm de tamaño	Procesamiento solución de suministro	PS + especies sin reaccionar	SM y diluyente + PS	Gránulos de PS	Gránulos de PS	Gránulos de PS embalados
<b>Funcionamiento</b>	-	Discontinuo/continuo	Discontinuo/continuo	Continuo	Continuo	Continuo	Discontinuo/continuo	Discontinuo/continuo
<b>Capacidad</b>	De litros a toneladas	NP	Hasta 120 toneladas	Hasta 50 m <sup>3</sup> por reactor	NP	NP	NP	NP
<b>Más detalles</b>	NC	Almacenamiento de PBU + triturador + cinta transportadora	Solución de PBU en estireno; adición de algunos productos químicos	CSTR y/o RFP en series. Posible adición de productos químicos	Separación en vacío, uno o dos recipientes. Reciclaje de las especies sin reaccionar.	Granuladores + secadores + clasificadores + cintas transportadoras	NC	NC
<b>Parámetros principales</b>	Temperatura	Tamaño de las virutas	Temperatura, tiempo, agitación	Control de temperatura y/o presión	Control de temperatura y presión. Flujo de agua si se aplica separación ( <i>stripping</i> )	Tamaño de gránulo	Control de nivel	Peso

Abreviaciones								
PBU	Caucho de polibutadieno		RFP	Reactor de flujo pistón		NP	No pertinente	
HIPS	Poliestireno de alto impacto		SM	Monómero de estireno		NC	No corresponde	
CSTR	Reactor de agitación continua		PS	Poliestireno				

Tabla 4.7: Resumen del proceso HIPS

## 4.2.4 Proceso de poliestireno expandible (EPS)

### 4.2.4.1 Descripción del proceso

La polimerización en suspensión es todavía el proceso más utilizado para la producción a gran escala de poliestireno expandible. Es un proceso discontinuo que permite convertir el monómero de estireno en gránulos de poliestireno expandible mediante una polimerización iniciada por radicales. Habitualmente, el estireno se dispersa mediante agitación en la fase acuosa, que contiene algunos agentes de suspensión y/o coloides protectores y algunos ingredientes secundarios, como electrolitos. Para este proceso, se pueden utilizar tanto sistemas de agentes de suspensión orgánicos como minerales. Los peróxidos orgánicos se añaden al estireno antes de que se disperse en la fase acuosa.

A continuación, la polimerización sigue una evolución que incrementa la temperatura de la mezcla de reacción en cada fase hasta conseguir la conversión casi total del monómero en polímero. Durante la polimerización, se añade pentano, una mezcla de pentano normal e isopentano, como agente de expansión.

El tipo y la calidad del agente de suspensión y el perfil de la temperatura de reacción son fundamentales para asegurar una estabilidad adecuada de la suspensión, una buena distribución del tamaño de los gránulos y un elevado índice de conversión. Estos parámetros también ejercen influencia en las propiedades del producto final. Un compuesto alifático bromado se añade específicamente para producir categorías ignífugas.

Al final de la polimerización, la suspensión se enfría. Los gránulos de poliestireno expandible se separan mediante un proceso de centrifugado, donde se lavan y se secan a una temperatura relativamente baja de 35 °C.

A continuación, los gránulos se seleccionan en distintas fracciones de tamaño, correspondientes a las distintas necesidades y aplicaciones comerciales, y se aplica un revestimiento para mejorar las características de procesamiento y el rendimiento final del producto. Por último, los gránulos de poliestireno expandible se embalan en contenedores o se almacenan en silos para ser transportados a su destino.

En la Tabla 4.9 se incluye un resumen por fases del proceso de EPS.

Y en la Figura 4.6 se puede observar un diagrama de flujo del proceso de EPS.

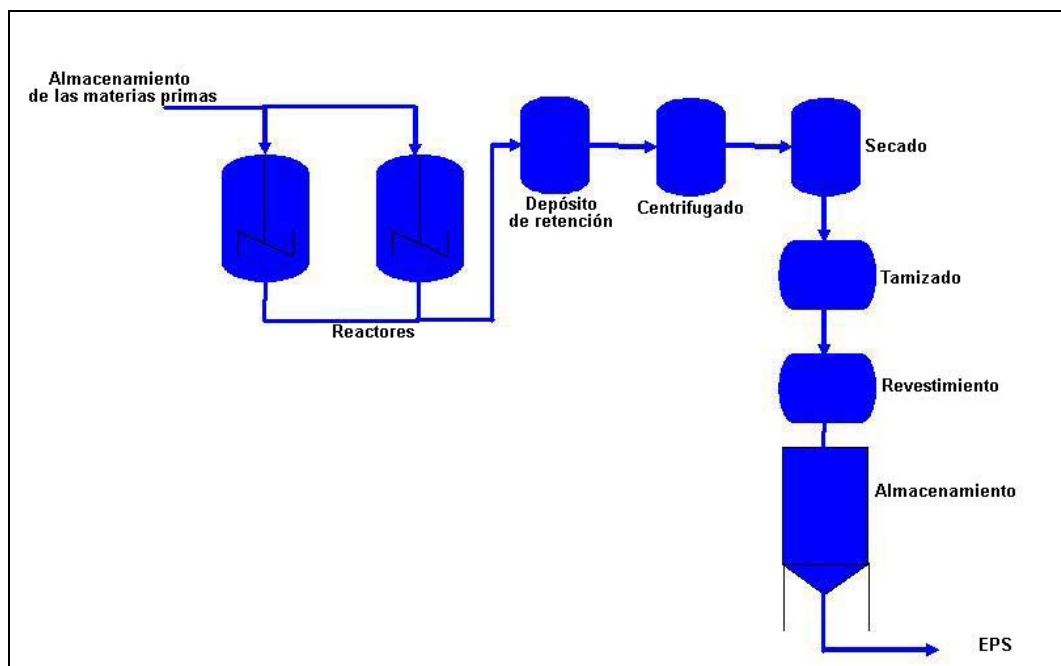


Figura 4.6: Diagrama de flujo del proceso de EPS

#### 4.2.4.2 Parámetros técnicos

Tipo de producto	Poliestireno expandible
Tipo de reactor	Reactores discontinuos
Dimensiones del reactor	20 - 100 m <sup>3</sup>
Tipo de polimerización	Polimerización radical en suspensión acuosa
Presión de polimerización	1 - 2 MPa
Temperatura de polimerización	65 - 140 °C
Diluyentes	Estireno
Catalizador	Peróxidos orgánicos
Aditivos	Agentes de suspensión, aditivos de revestimiento, compuestos bromados
Conversión	>99 %

Tabla 4.8: Parámetros técnicos de EPS

	Fase de reacción		Fase final					
	Almacenamiento	Reactor	Centrifugado	Secado	Tamizado	Revestimiento	Almacenamiento	Embalaje
<b>Objetivo</b>	Almacenamiento de materias primas	Polimerización de estireno	Separación de «slurry»	Secado de gránulos	Separación por tamaños de gránulos de EPS	Revestimiento de gránulos	Almacenamiento de EPS a granel	Embalaje de gránulos de EPS
<b>Entrada</b>	Materia prima	Procesamiento solución de suministro	EPS + agua + especies sin reaccionar	Gránulos húmedos de EPS	Gránulos secos de EPS	Gránulos secos y separados de EPS	Gránulos de EPS	Gránulos de EPS
<b>Salida</b>	Materia prima	EPS + agua	Gránulos húmedos de EPS + agua	Gránulos secos de EPS	Gránulos secos y separados de EPS	Gránulos de EPS secos, separados y recubiertos	Gránulos de EPS	Gránulos de EPS embalados
<b>Funcionamiento</b>	Discontinuo/continuo	Discontinuo	Continuo	Continuo	Continuo	Discontinuo/continuo	Discontinuo/continuo	Discontinuo/continuo
<b>Capacidad</b>	De litros a toneladas	Hasta 100 m <sup>3</sup> por reactor	De 1 a 30 m <sup>3</sup> /h	NP	NP	NP	NP	NP
<b>Más detalles</b>	NC	CSTR, posible adición de productos químicos	Separación del agua de «slurry»	Secador por evaporación instantánea, secador de fluido	Varias capas de tamices	CSTR	NC	NC
<b>Parámetros principales</b>	Temperatura	Temperatura y/o presión	Capacidad, velocidad	Temperatura, capacidad y tiempo de residencia	Tamaño de la malla	Temperatura, eficiencia de mezclado	Control de nivel	Peso

Abreviaciones								
SM	Monómero de estireno							
EPS	Poliestireno expandible	NP	No pertinente					
CSTR	Reactor de mezcla agitación continua	NC	No corresponde					

Tabla 4.9: Resumen del proceso EPS

### 4.3 Niveles actuales de emisión y consumo

[3, APME, 2002]

#### 4.3.1 Poliestireno de uso general (GPPS)

Los valores que se muestran en la Tabla 4.10 no son representativos de ninguna tecnología en particular, sino de las distintas tecnologías que se utilizan para fabricar GPPS en Europa. Las diferencias de una planta a otra se deben a las diferencias en las tecnologías, el equipo a escala real y el funcionamiento industrial.

Los valores que se incluyen en la tabla hacen referencia a los niveles de emisión y consumo para la producción de una tonelada de producto.

	Unidad	Media del primer 50 %	Media europea	Valor máximo
<b>Emisiones a la atmósfera</b>				
Polvo	g	2	4	7
VOC, total	g	85	120	300
<b>Emisiones al agua</b>				
COD <sup>1</sup>	g	30	40	100
DBO <sup>1</sup>	g		20	40
Sólidos suspendidos <sup>1</sup>	g		10	20
Total de hidrocarburos <sup>1</sup>	g	1,5	4	7
Agua residual <sup>2</sup>	t	0,8	1,1	6
Agua de purga de la torre de refrigeración	t		0,5	0,6
<b>Residuos sólidos</b>				
Peligrosos	kg	0,5	0,6	1,3
No peligrosos	kg	2	4	5
<b>Suministros</b>				
Total de energía	GJ		1,08	1,80
Estireno	t		0,985	1,020
Etilbenceno	t		–	0,102
Aceite mineral	t		0,02	0,06
Agua refrigerante (circuito cerrado)	t		50	100
Agua de proceso	t		0,596	0,600
Nitrógeno	t		0,022	0,050
Diluyente	t		0,001	0,001
Aditivos	t		0,005	0,010
1) Los valores de emisión en el agua se miden después de la depuración. La depuradora de aguas residuales puede estar dentro de la planta o en un emplazamiento centralizado. Estos valores no se correlacionan necesariamente entre si, ya que representan valores de emisión medios. Cada instalación emite unos valores de acuerdo con los permisos locales y las especificaciones concretas de tratamiento de la planta. El tratamiento del agua puede ser necesario según la normativa local. 2) Sin incluir el agua de purga de la torre de refrigeración.				

**Tabla 4.10: Datos sobre las emisiones y consumos por tonelada de producto en las plantas de GPPS**



La Tabla 4.11 incluye información sobre las fuentes de las emisiones y residuos que se producen durante el proceso de fabricación de GPPS.

	Fase de preparación		Fase de reacción	Fase final			
	Almacenamiento	Purificación (opcional)	Reactores	Desvolatilización	Granulador	Almacena- miento	Embalaje
<b>Gas</b>	Nitrógeno cargado con VOC	Nitrógeno cargado con VOC	Nitrógeno cargado con VOC	Fugas	Vapores	Polvo de PS	Polvo de PS
<b>Líquido</b>	–	Descarga de estireno y agua	Trazas de agua	Trazas de agua. Purga del circuito de reciclaje (estireno + especies no deseadas)	Purga con agua del granulador	–	–
<b>Residuo sólido</b>	Polvo y embalaje (de productos químicos)	Absorbente agotado (si no se ha regenerado)	Muestras		Desechos exteriores, polvo de barrido y PS	Polvo de barrido y PS	Pérdidas de embalaje

Tabla 4.11: Fuentes de las emisiones durante el proceso de GPPS

### 4.3.2 Poliestireno de alto impacto (HIPS)

Los valores que se muestran en la Tabla 4.12 no son representativos de ninguna tecnología en particular, sino de las distintas tecnologías que se utilizan para fabricar HIPS en Europa. Las diferencias de una planta a otra se deben a las diferencias en las tecnologías, el equipo a escala real y el funcionamiento industrial. Los valores que se incluyen en la tabla hacen referencia a los niveles de emisión y consumo para la producción de una tonelada de producto.

	Unidad	Media del primer 50 %	Media europea	Valor máximo
<b>Emisiones a la atmósfera</b>				
Polvo	g	2	4	7
VOC, total	g	85	120	1000
<b>Emisiones al agua</b>				
COD <sup>1</sup>	g	30	40	100
DBO <sup>1</sup>	g		20	40
Sólidos suspendidos <sup>1</sup>	g		10	20
Total de hidrocarburos <sup>1</sup>	g	1,5	4	7
Agua residual <sup>2</sup>	t	0,8	1,1	6
Agua de purga de la torre de refrigeración	t		0,6	0,6
<b>Residuos sólidos</b>				
Peligrosos	kg	0,5	0,6	1,3
No peligrosos	kg	3	4	10
<b>Suministros</b>				
Total de energía	GJ		1,48	1,80
Estireno	t		0,915	1,020
Etilbenceno	t		–	0,102
Aceite mineral	t		0,02	0,06
Caucho	t		0,07	0,12
Agua de refrigeración (circuito cerrado)	t		50	100
Agua de proceso	t		0,519	0,600
Nitrógeno	t		0,010	0,050
Diluyente	t		0,001	0,001
Aditivos	t		0,005	0,006
1) Los valores de emisión en el agua se miden después de la depuración. La depuradora de aguas residuales puede estar dentro de la planta o en un emplazamiento centralizado. Estos valores no se correlacionan necesariamente entre si, ya que representan valores de emisión medios. Cada instalación emite unos valores de acuerdo con los permisos locales y las especificaciones concretas de tratamiento de la planta. El tratamiento del agua puede ser necesario según la normativa local. 2) Sin incluir el agua de purga de la torre de refrigeración.				

**Tabla 4.12: Datos sobre las emisiones y consumos por tonelada de producto en las plantas de HIPS**

En la Tabla 4.13 se incluyen las fuentes de las emisiones y residuos producidos durante la fabricación de HIPS.

	Fase de preparación			Fase de reacción	Fase final			
	Almacenamiento	Triturador	Sistema de disolución	Reactores	Desvolatilización	Granulador	Almacenamiento	Embalaje
<b>Gas</b>	Nitrógeno cargado con VOC	Nitrógeno cargado con VOC	Nitrógeno cargado con VOC	Nitrógeno cargado con VOC	Fugas	Vapores	Polvo de PS	Polvo de PS
<b>Líquido</b>	–	–	–	Trazas de agua	Trazas de agua. Purga del circuito de reciclaje (estireno + especies no deseadas)	Purga de agua del granulador	–	–
<b>Residuo sólido</b>	Polvo y embalaje (de productos químicos)	Embalaje PBu y productos químicos		Muestras		Desechos exteriores, polvo de barrido y PS	Polvo de barrido y PS	Pérdidas de embalaje

Tabla 4.13: Fuentes de las emisiones durante el proceso de HIPS

### 4.3.3 Poliestireno expandible (EPS)

Los valores que se muestran en la Tabla 4.14 no son representativos de ninguna tecnología en particular, sino de las distintas tecnologías que se utilizan para fabricar EPS en Europa. Las diferencias de una planta a otra se deben a las diferencias en las tecnologías, el equipo a escala real y el funcionamiento industrial. Los valores que se incluyen en la tabla hacen referencia a los niveles de emisión y consumo para la producción de una tonelada de producto.

	Unidad	Media del primer 50 %	Media europea	Valor máximo
<b>Emisiones a la atmósfera</b>				
Polvo	g	30	30	125
Pentano	g	1000	2500	8000
VOC <sup>1</sup>	g	600	700	3500
<b>Emisiones al agua</b>				
COD <sup>2</sup>	g			4600
Total de sólidos <sup>2</sup>	g			8000
Total de hidrocarburos <sup>2</sup>	g			40
Sólidos disueltos	g		0,3	0,4
Agua residual <sup>2</sup>	t	5	6	9
Agua de purga de la torre de refrigeración	t		1,7	2,5
Fosfato como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2</sup>	g			20
<b>Residuos sólidos</b>				
Peligrosos	kg	3	3	12
No peligrosos	kg	6	8	17
<b>Suministros</b>				
Total de energía	GJ		1,8	2,5
Estireno	t		0,939	0,960
Etilbenceno	t		-	0,096
Pentano	t		0,065	0,070
Agua de refrigeración (circuito cerrado)	t		17	70
Agua de proceso	t		2,1	6,0
Nitrógeno	t		0,01	0,3
Aditivos	t		0,03	0,03
1) Emisiones de VOC de fuentes puntuales; sin incluir el pentano. 2) Los valores de emisión en el agua se miden después de la depuración. La depuradora de aguas residuales puede estar dentro de la planta o en un emplazamiento centralizado. Estos valores no se correlacionan necesariamente entre sí, ya que representan valores de emisión medios. Cada instalación emite unos valores de acuerdo con los permisos locales y las especificaciones concretas de tratamiento de la planta. El tratamiento del agua puede ser necesario según la normativa local.				

**Tabla 4.14: Datos sobre las emisiones y consumos por tonelada de producto en las plantas de EPS**

En la Tabla 4.15 se incluyen las fuentes de las emisiones y residuos producidos durante la fabricación de EPS.

		Fase de reacción	Fase final					
	Almacenamiento	Reactor	Centrifugado	Secado	Tamizado	Recubrimiento	Almacenamiento	Embalaje
<b>Gas</b>	Estireno	Pentano	Pentano	Pentano, polvo	Pentano, polvo	Pentano, polvo	Pentano, polvo	Pentano, polvo
<b>Líquido</b>	-	-	Agua residual incluido aditivos	-	-	-	-	-
<b>Residuo sólido</b>	Polvo y material de embalaje	-	-	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo	Polvo y polvo de barrido

Tabla 4.15: Fuentes de las emisiones durante el proceso de EPS



## 5 CLORURO DE POLIVINILO

[11, EVCM, 2002, 15, Ullmann, 2001, 16, Universidad de Stuttgart, 2000, 26, Italia, 2004]

### 5.1 Información general

El cloruro de polivinilo, o PVC, es uno de los polímeros de mayor volumen, ligeramente por detrás del polietileno y el polipropileno. Este material se emplea en la mayoría de sectores industriales (por ejemplo, el sector del embalaje, la industria automovilística, la construcción, la agricultura o la asistencia sanitaria). Las propiedades típicas intrínsecas del PVC son:

- resistencia/dureza por coste de unidad cuando no está plastificado;
- ligereza;
- impermeabilidad;
- inerte química y biológicamente;
- fácil mantenimiento;
- durabilidad;
- baja inflamabilidad natural;
- porcentaje coste/rendimiento.

Normalmente, se utilizan tres procesos para fabricar PVC:

- proceso en suspensión;
- proceso en emulsión;
- proceso en masa.

La coexistencia de los procesos en suspensión y en emulsión se debe, principalmente, a las características morfológicas totalmente distintas de las partículas de PVC. Por un lado, las características específicas del PVC-emulsión (E-PVC) son necesarias para varias aplicaciones concretas y representan una ventaja en otras aplicaciones. Pero, por otro lado, el proceso en suspensión resulta más adecuado para la producción a gran escala de un número reducido de categorías. Por lo tanto, es necesario producir una proporción significativa de PVC mediante procesos en emulsión para suministrar este material a mercados específicos para los cuales el PVC-suspensión no es técnicamente adecuado.

El proceso en masa ha perdido relevancia durante los últimos años y, por lo tanto, no se incluye en este documento.

En 1999, la capacidad total de fabricación de cloruro de polivinilo en Europa occidental era de 6,1 millones de toneladas, de las cuales 800 000 toneladas de capacidad procedían de procesos en emulsión y el resto, de procesos en suspensión o en masa. El proceso en suspensión es, con diferencia, el más utilizado.

Las cifras de Europa occidental se pueden comparar, por ejemplo, con la capacidad total de producción de cloruro de polivinilo en Norteamérica (7,9 millones de toneladas). Pero, de esta cifra, sólo 300 000 toneladas de capacidad pertenecen al PVC-emulsión. Esta proporción tan reducida se debe básicamente a motivos históricos, ya que la primera capacidad de fabricación mundial de PVC se registró en Europa y no en Norteamérica, y se basó casi exclusivamente en procesos en emulsión.

El PVC se produce, principalmente, como homopolímero. De los copolímeros de PVC, los injertados en aplicaciones de alto impacto son los que poseen un mayor volumen. Este tipo de copolímeros se incluye en este documento. Los otros copolímeros de PVC son productos específicos con un bajo volumen y, por lo tanto, no se tratarán en este informe.

Las demás zonas principales donde se fabrica PVC son Asia (10,1 millones de toneladas, de las cuales 2,6 millones se producen en Japón y 2,5 millones, en la China peninsular), Europa del Este (2,2 millones), Suramérica (1,3), Oriente Próximo (0,9) y África (0,4). En 1999, se estima que el total de capacidad mundial era de 28,7 millones de toneladas.

En la Tabla 5.1 se incluyen los datos de producción de Europa occidental.

Año	2000	2001	2002
Producción	5569 kt	5704 kt	5792 kt

**Tabla 5.1: Producción de PVC en Europa occidental**

En Europa occidental, las principales instalaciones de producción de E-PVC están ubicadas en Francia, Alemania, Italia, Noruega, Portugal, España, Suecia y el Reino Unido. Además, también se produce polímero en suspensión (S-PVC) en Bélgica, Finlandia, Grecia y los Países Bajos.

En los nuevos Estados miembros de la UE, las principales instalaciones de producción de S-PVC se encuentran en la República Checa, Polonia, Hungría y Eslovaquia [27, TWGComments, 2004].

En la Tabla 5.2 se pueden observar los principales emplazamientos de producción de PVC en Europa, así como su capacidad de producción en 1999. Todos los valores de la tabla son kt/año.



País	Emplazamiento	S-PVC	E-PVC	PVC en masa	Copolímero
Bélgica	Antwerp	120			
	Jemeppe	300			
Finlandia	Porvoo	95			
Francia	St Auban	40	55		30
	Balan	180			
	Brignoud	90	30		
	St-Fons			200	
	Mazingarbe	220			
	Berre	220			
	Tavaux	230	60		
Alemania	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		
	Italia	Porto Marghera	180		
Porto Torres			55		
Ravenna		205			
Países Bajos	Beek	215			
	Pernis	300			
Noruega	Porsgrunn	85	20		
Portugal	Estarreja	135	10		
España	Vilaseca + Monzón	199*	199*		
	Hernani	35*	35*		
	Martorell	240*	240*		
Suecia	Stenungsund	120	50		
Reino Unido	Barry	125			
	Hillhouse		40		
	Runcorn	105			
	Aycliffe	175			
Rep. Checa	Neratovice	130			
Hungría	Kazincbarcika	330			
Polonia	Wloclavek	300			
	Oswiecim		37		
Eslovaquia	Novaky	30	55		
<b>Total</b>		<b>5604</b>	<b>1286</b>	<b>250</b>	<b>80</b>

Nota: la producción de PVC en Antwerp finalizó en 2001.  
\* Producción total, E-PVC + S-PVC

**Tabla 5.2: Emplazamientos europeos de producción y capacidades en kilotoneladas en el año 1999**

La gran mayoría de polímeros en suspensión se utiliza en aplicaciones de proceso de fusión, en las cuales el polímero se funde y, a continuación, se forma, por ejemplo, por extrusión o moldeo por inyección, para producir productos como tuberías, objetos impermeables, marcos de ventana y recubrimientos de cables. Los polímeros en emulsión de uso general se utilizan en estos mismos procesos de fusión, en particular, en perfiles rígidos que requieren un elevado brillo y suavidad en la superficie, por ejemplo, las persianas para ventanas y los pasamanos de las escaleras. En cambio, los polímeros en pasta se dispersan antes de su uso en un plastificante, como el di-etilhexilftalato, para producir una mezcla que se pueda extender y pulverizar conocida con el nombre de plastisol. El plastisol se extiende o pulveriza frío, antes de ser endurecido mediante calor. Las aplicaciones más habituales son revestimientos para suelos, cubiertas para paredes y material de sellado para la parte inferior de la carrocería de los

automóviles. Además, una pequeña cantidad de polímeros de emulsión especiales se utiliza para la sinterización en los separadores de las baterías de plomo.

## 5.2 Procesos y técnicas aplicados en la producción de cloruro de polivinilo

### 5.2.1 Materias primas

#### 5.2.1.1 Monómero de cloruro de vinilo (VCM)

El PVC se produce mediante la polimerización del monómero de cloruro de vinilo (VCM), que, a su vez, se obtiene gracias al craqueo térmico de dicloruro de etileno (EDC). El cloruro que se utiliza para fabricar EDC se deriva de la sal común (NaCl) mediante electrólisis, de manera que un 43 % en peso del PVC proviene del petróleo crudo.

El cloruro de vinilo da origen a varias trazas de impurezas, de las cuales algunas, como el 1,3-butadieno y el acetileno de monovinilo, pueden tener efectos negativos en la cinética de polimerización, incluso con niveles muy bajos (mg por kg). Por lo tanto, esta materia prima se debe controlar con mayor rigor. Cualquier líquido no reactivo con un punto de ebullición significativamente más alto que el cloruro de vinilo, como el dicloruro de etileno (EDC), y que permanezca en el VCM, estará presente en el efluente acuoso, puesto que las medidas diseñadas para eliminar el VCM no conseguirán eliminar este líquido.

#### 5.2.1.2 Servicios en contacto con los fluidos del proceso

- nitrógeno: utilizado para el lavado por descarga de agua y la inertización;
- vapor: para la separación de agua y látex/suspensión (*stripping*), para el precalentamiento de la reacción y para el equipo de purgado;
- aire utilizado para el secado;
- agua.

#### 5.2.1.3 Productos químicos para el proceso

- agua de proceso utilizada para dispersar el VCM durante la polimerización, para diluir la suspensión o el látex y para lavar el equipo por descargas de agua cuando sea necesario;
- agentes tensoactivos, emulsionantes y coloides protectores utilizados para preparar y estabilizar la dispersión del monómero y PVC en el agua de proceso, normalmente, en torno a 1 kg/t en suspensión y 10 kg/t en emulsión [27, TWGComments, 2004];
- iniciadores de polimerización, como peróxidos orgánicos o perésteres, normalmente por debajo de 1 kg/t de VCM;
- productos químicos para detener la reacción, como fenoles impedidos, normalmente por debajo de 1 kg/t de VCM;
- agentes antiincrustantes para minimizar la formación de polímero en las paredes del reactor;
- productos químicos utilizados para modificar las características del producto final, como por ejemplo los copolímeros, para mejorar el rendimiento ante los impactos.

### 5.2.2 Suministro, almacenamiento y descarga del monómero de cloruro de vinilo (VCM)

Siempre y cuando la distancia sea corta, se puede suministrar VCM a las plantas autónomas de PVC transportando gas de VCM a través de conductos especiales. Cuando las distancias son

más largas, el VCM se transporta en barco, en tren o en camiones. La mayoría de plantas de PVC disponen de instalaciones de almacenamiento y descarga para el VCM. Este producto se puede almacenar bajo presión o bien refrigerado, aproximadamente a presión atmosférica. Para las instalaciones de descarga, generalmente se dispone un sistema de contrapesos entre el almacenamiento y el transporte para reducir las emisiones.

### 5.2.3 Polimerización

#### 5.2.3.1 Características comunes

Tanto en los procesos en emulsión como en suspensión, el gas de VCM se polimeriza en un medio acuoso.

Al principio de la polimerización, el reactor está cargado con agua y algún otro aditivo. Si la fase gaseosa contiene aire atmosférico, se deberá liberar a la atmósfera. Este paso se puede eludir utilizando determinadas tecnologías, como una tapa de cierre [27, TWGComments, 2004].

A menudo se utiliza una bomba de vacío para garantizar unos niveles reducidos de oxígeno residual. La cámara de expansión del gas también se puede purgar con un gas inerte (nitrógeno). A continuación, el monómero se añade al reactor.

Las reacciones de polimerización son reacciones exotérmicas y, por lo tanto, los reactores deben disponer de equipos de refrigeración. La presión en el reactor suele variar entre 0,4 y 1,2 MPa y la temperatura de reacción suele ser de 35 a 70 °C. Al final de la reacción, entre un 85 % y un 95 % del VCM se convierte en PVC.

El VCM sin convertir se libera a un gasómetro o se envía directamente a una unidad de recuperación de VCM, antes de las operaciones de separación (*stripping*). El objetivo es reducir la presión para acercarla a los niveles de presión atmosférica. Debido a los agentes tensoactivos o emulsionantes presentes en la mezcla acuosa de PVC, durante este proceso es muy probable que en los contenidos del reactor se forme espuma, especialmente en el proceso en emulsión. La eliminación de monómero sin convertir se puede realizar en el mismo recipiente de polimerización o en un depósito de purgas. Algunos tipos de recipientes están preparados para la recogida y transporte, en caso de que sea necesario.

#### 5.2.3.2 Proceso de PVC en suspensión

En el proceso de PVC en suspensión (S-PVC), se produce una suspensión de partículas de PVC, con un tamaño medio de entre 50 y 200  $\mu\text{m}$ . Además del tamaño de las partículas, las principales diferencias entre las distintas categorías de S-PVC dependen de la longitud media de las cadenas de polímeros y la porosidad de las partículas. El PVC en suspensión siempre se produce de manera discontinua en un recipiente de mezcla.

El monómero se dispersa en agua desmineralizada mediante la combinación de mezcla mecánica y agentes tensoactivos. El tipo de agente de suspensión más utilizado son los acetatos de polivinilo parcialmente hidrolizados. La polimerización se produce dentro de las gotitas de VCM, bajo la influencia de los iniciadores solubles de VCM, como los perésteres, los percarbonatos o los peróxidos. A continuación, se produce una fase de partículas sólidas primarias de PVC. Las partículas de PVC se producen al final del proceso de polimerización, como resultado de la agregación compleja de estas partículas primarias, que proporcionan al S-PVC su aspecto característico de «coliflor» bajo un microscopio óptico.

Durante la polimerización, se suele formar cierta cantidad de polímero en las paredes del reactor. Las mejoras tecnológicas permiten reducir esta formación y, por lo tanto, ya no resulta

necesario abrir el reactor después de cada proceso discontinuo para examinar visualmente el recipiente y limpiarlo mecánicamente, en caso de que sea necesario. Utilizando esta tecnología, llamada «reactor cerrado», la frecuencia de apertura del reactor se puede reducir hasta menos de una vez por cada 100 procesos discontinuos, dependiendo de la categoría de producto.

Con la antigua tecnología de «reactor abierto», los reactores se deben abrir cada cinco procesos discontinuos para examinar el interior y limpiarlos, cuando resulta necesario, así como para introducir aditivos.

En la Figura 5.1 se puede observar un diagrama de flujo de un proceso de PVC en suspensión.

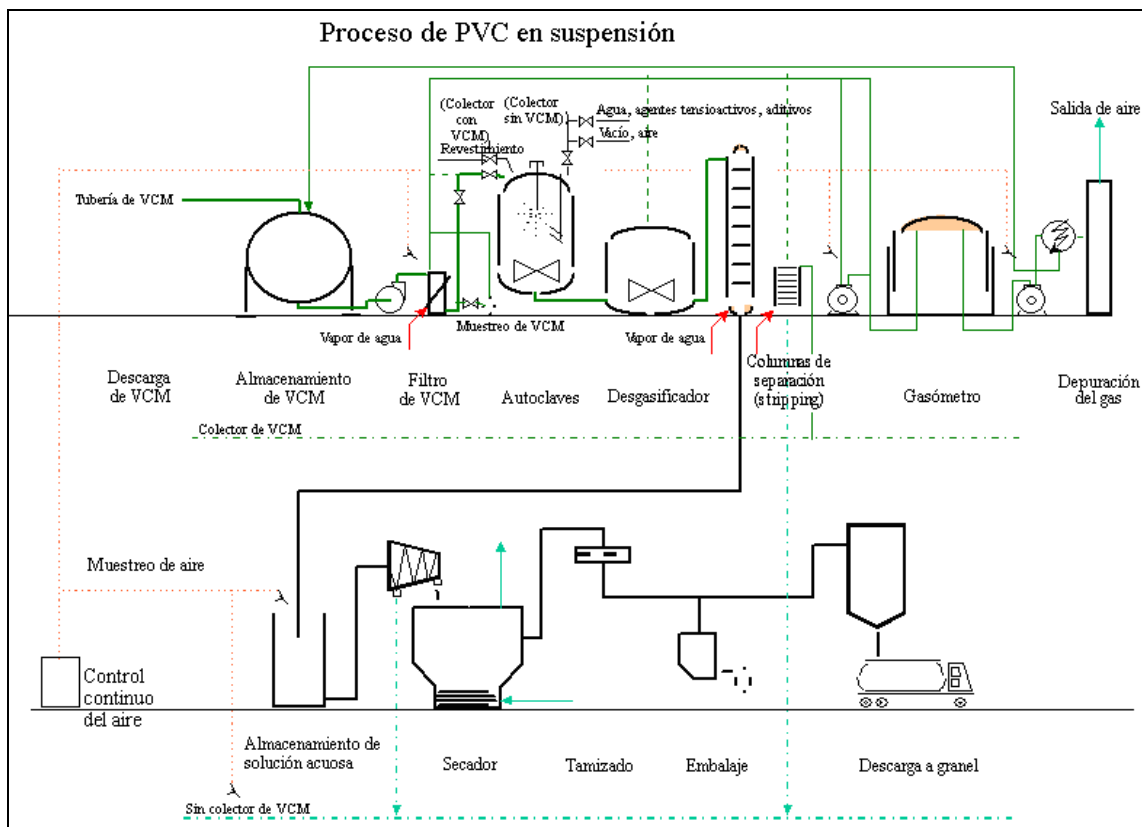


Figura 5.1: Diagrama de flujo de un proceso de S-PVC

### 5.2.3.3 Proceso de PVC en emulsión

En los procesos en emulsión, junto con el PVC se produce látex acuoso con un tamaño de partículas medio (en peso) de entre 0,1 y 3  $\mu\text{m}$ . Para las aplicaciones de polímeros en pasta o plastisol, la distribución exacta del tamaño de la partícula de látex que se alcanza durante el proceso de polimerización determinará principalmente la reología del plastisol, cuando el polímero se redisperse en plastificante. Si la distribución es muy reducida, se originarán plastisoles pseudoplásticos (la viscosidad disminuye con la velocidad de cizallamiento), mientras que otras distribuciones pueden producir perfiles de reología que varíen entre dilatantes (la viscosidad aumenta con la velocidad de cizallamiento) hasta newtonianos (la viscosidad no está influida por la velocidad de cizallamiento).

Para fabricar E-PVC, se utilizan básicamente tres procesos de polimerización: la emulsión discontinua, la emulsión continua y la microsuspensión. Estos procesos se usan para conseguir distintas distribuciones del tamaño de las partículas de látex y, por lo tanto, distintas reologías de plastisol. Las diferentes aplicaciones en pasta requieren distintos perfiles de reología. El proceso en microsuspensión permite fabricar intencionadamente látex con un contenido significativo de partículas gruesas.

En el proceso en emulsión discontinua, el VCM se dispersa con la ayuda de un emulsionante, normalmente, alquil sodio, aril sulfonato o aquil sulfato. La polimerización tiene lugar en la interfaz acuosa de VCM, y se emplea un iniciador soluble en agua, como un persulfato de metal alcalino. Se suele utilizar un sistema de oxidación-reducción que incluye cobre y un agente de reducción. Este proceso permite obtener látex unimodal con una anchura y un tamaño reducidos (aproximadamente,  $0,2 \mu\text{m}$ ). Si este tipo de látex se seca cerca de su temperatura de transición vítrea para producir un polvo de gránulos sueltos y duros, resulta un material excelente para polímeros de uso general y separadores. Sin embargo, si se secan con temperaturas más bajas para producir polímeros en pasta, los plastisoles resultantes presentan una elevada viscosidad y una naturaleza claramente pseudoplástica, y son especialmente adecuados para revestimientos pulverizados para la parte inferior de las carrocerías de los automóviles y recubrimientos para tejidos, pero no se pueden utilizar para la mayoría de aplicaciones de plastisol, que requieren plastisoles con una baja viscosidad y una reología newtoniana o solo ligeramente pseudoplástica. En la polimerización en emulsión discontinua, estos últimos tipos de polímeros se producen con la introducción de látex en cristales obtenido mediante un proceso discontinuo previo al reactor al principio del proceso. Durante un segundo proceso de polimerización, este látex en cristales se deja crecer y se forman nuevas partículas, que producen una distribución bimodal del tamaño de las partículas. La reología se puede controlar ajustando la cantidad y tamaños pertinentes de las dos familias. En una variación de polimerización en emulsión, el proceso puede funcionar continuamente. Para ello, se introduce VCM nuevo, emulsionantes y un iniciador en el reactor y se extrae látex de PVC continuamente. Estos procesos suelen requerir cantidades mayores de emulsionantes que los procesos discontinuos. Además, los látex que se producen mediante estos sistemas poseen una amplia distribución del tamaño de las partículas y, por lo tanto, unas bajas viscosidades de plastisol, adecuadas para un amplio abanico de aplicaciones. Sin embargo, los elevados niveles de emulsionantes impiden que estos polímeros se puedan utilizar para aplicaciones para las cuales la absorción de agua o la claridad del recubrimiento final resultan importantes.

Un método alternativo para producir látex con una amplia distribución del tamaño de las partículas es la polimerización en microsuspensión. En este proceso se emplea un iniciador, como el peróxido de lauril, muy soluble en el VCM pero básicamente insoluble en agua. Por lo tanto, la polimerización se produce en las gotitas dispersas de VCM. La insolubilidad en agua del iniciador también contribuye a estabilizar las gotitas de VCM y, en algunos casos, permite utilizar unos niveles más bajos de emulsionante en comparación con los procesos en emulsión discontinua y emulsión continua. Además, los bajos niveles de emulsionantes también pueden resultar beneficiosos, por ejemplo, para las aplicaciones que entren en contacto con alimentos, en las cuales la absorción de agua o la claridad pueden ser requisitos importantes, así como para el impacto ambiental del proceso. Estos látex producen polímeros que proporcionan viscosidades de plastisol muy bajas, pero suelen tener una naturaleza dilatante. Para superar este inconveniente, se puede modificar el proceso para obtener una distribución secundaria del tamaño de las partículas, además de la distribución primaria.

El proceso en microsuspensión no es adecuado para la producción de polímeros que produzcan plastisoles claramente pseudoplásticos.

En la Figura 5.2 aparece un diagrama de flujo de un proceso de PVC en emulsión.

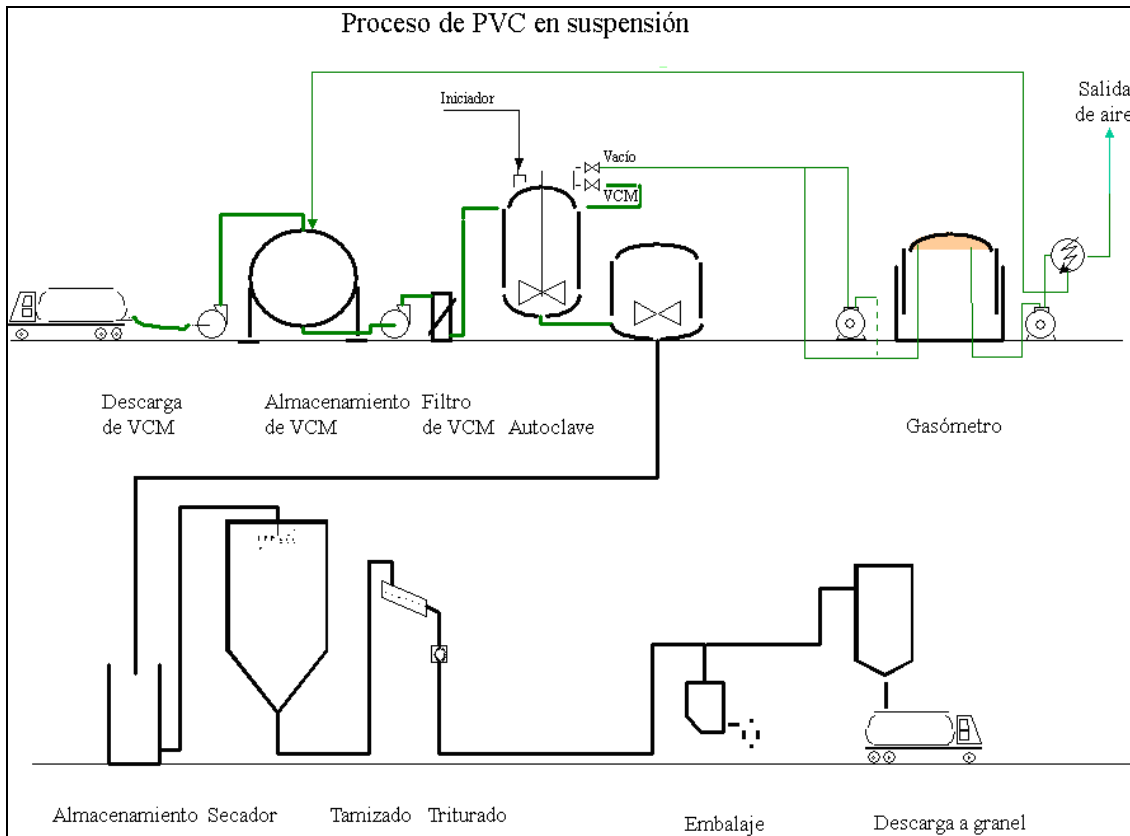


Figura 5.2: Diagrama de flujo de un proceso de E-PVC

En la Tabla 5.3 se enumeran las características típicas de los distintos procesos de PVC en emulsión.

Proceso	Ventajas	Inconvenientes
Emulsión discontinua	Capacidad de producir polímeros que generen una elevada pseudoplasticidad. Capacidad de producir una gran variedad de reologías distintas. Simplicidad y flexibilidad.	Niveles de emulsionantes residuales demasiado altos para revestimientos con una absorción de agua y una claridad muy bajas.
Emulsión continua	Capacidad de producir polímeros que generen plastisoles con viscosidades reducidas. Consistencia del producto. Elevada productividad.	Revestimientos con una absorción de agua y una claridad reducidas (elevado emulsionante residual). No permite producir polímeros pseudoplásticos. Inflexibilidad. Costes de los emulsionantes.
Microsuspensión	Capacidad de producir polímeros que generen viscosidades muy bajas de plastisol. Los polímeros se pueden emplear para revestimientos con una absorción muy baja de agua y poca claridad, y unas propiedades organolépticas excelentes (bajos niveles de emulsionante). Consistencia del producto. El bajo consumo de emulsionantes también puede mejorar el impacto ambiental del proceso.	No permite producir polímeros pseudoplásticos. Mayor complejidad.

Tabla 5.3: Características típicas de los procesos de E-PVC

### 5.2.4 Separación (*stripping*)

El VCM residual se elimina mediante la separación (*stripping*) de la suspensión de polímero o látex. En este apartado se incluyen los depósitos de almacenamiento de suspensión/látex sin separar. Normalmente, para la separación (*stripping*) se utilizan los efectos del vapor, nitrógeno, vacío (solos o combinados) y la temperatura. El proceso se puede realizar de distintas maneras:

- modo discontinuo: dentro del mismo reactor o en otro recipiente;
- modo continuo: fuera del reactor.

La separación (*stripping*) del látex se debe realizar de manera que el látex se mantenga estable y no se coagule ni se flocule. El látex es sensible a la temperatura, la agitación y el tiempo.

El contenido de VCM de la suspensión de PVC después de la separación (*stripping*) suele ser muy reducido. En el caso del látex, la separación (*stripping*) resulta más difícil y el contenido de VCM residual depende de distintos parámetros, como por ejemplo: contenido y tipo de emulsionante, tamaño de las partículas de látex, estabilidad del látex, receta y requisitos de las propiedades finales de la resina. Cuando se utiliza vapor para la separación (*stripping*), el vapor de cabeza, que contiene VCM recuperado, se condensa. El condensado se puede devolver al sistema de separación (*stripping*) o se puede transferir al separador de agua del sistema de depuración de efluentes o a otras zonas del proceso, para recuperar el VCM que contenga y, de este modo, prevenir las emisiones de VCM procedentes de este efluente. En cualquier caso, el gas de cabeza no condensado que contiene VCM separado se recoge en una unidad de recuperación.

La suspensión o látex separado se suele almacenar en cubas separadoras que proporcionan un suministro continuo a la sección de secado. En esta fase, se pueden realizar operaciones de gestión del látex, como el tamizado del látex y el almacenamiento de los cristales. En este apartado se incluyen tamices, que se emplean para eliminar partículas gruesas, bombas de filtro, etc. Muchos látex sedimentan si los depósitos no se agitan continuamente o recirculan gracias al uso de una bomba. A pesar de que los látex de PVC son mucho más estables después de la separación (*stripping*) que antes de este proceso, es importante prestar atención para que no se floculen.

Antes del secado, la suspensión o látex se pueden concentrar. Para la suspensión, esta fase se suele realizar deshidratando el producto en una centrifugadora. En el caso del látex, dependerá de la estabilidad y concentración que presente en el momento de abandonar los reactores. La concentración deseada se puede conseguir utilizando una membrana o un evaporador. Cuando se emplean membranas, puede ser necesario añadir emulsionante adicional para mantener la estabilidad del látex y las propiedades de la resina y, de este modo, aumentar la COD potencial del efluente de la planta. Si la concentración de VCM del efluente procedente de la centrifugadora o la membrana es inferior a 1 mg/l, no es necesario introducirlo en el separador de aguas residuales de VCM.

### 5.2.5 Secado

El secado se lleva a cabo con una combinación de temperatura y flujo de aire en secadores de distintos tipos. En el caso de la suspensión de PVC, el primer secado se suele realizar deshidratando el producto por centrifugación para producir una torta húmeda. El secado final de la suspensión de PVC se consigue con distintos métodos, como el secado con un secador de lecho fluidizado, un secador de ciclón o un secador de evaporación instantánea (secador flash) [27, TWGComments, 2004]. Por lo que se refiere al E-PVC, el pequeño tamaño de las partículas de látex y la imposibilidad de separar la mayoría de partículas de la fase acuosa hace que sea necesario evaporar el agua, excepto en algunos procesos especiales en los cuales los látex se coagulan y se centrifugan. Por lo tanto, el látex se suele secar a través de una

deshidratación por aspersión. Durante la deshidratación por aspersión, el agua se evapora y se elimina.

La deshidratación por aspersión produce la aglomeración de las partículas de látex en partículas secundarias con un tamaño medio aproximado de 30  $\mu\text{m}$ . Más adelante, estas partículas se pueden romper con un proceso de trituración mecánica, para recuperar, en parte o totalmente, la distribución original de tamaño de las partículas de látex.

Las condiciones de secado influyen profundamente en la morfología de las partículas y se pueden utilizar para producir polímeros en pasta o en emulsión general a partir del mismo producto del reactor. En el secador por aspersión, las partículas de látex, de aproximadamente 0,5  $\mu\text{m}$  de tamaño, se juntan en partículas secundarias, con un diámetro medio aproximado de 30  $\mu\text{m}$ .

### 5.2.6 Tamizado y triturado

Después del secado, el PVC en suspensión se suele tamizar para eliminar las partículas gruesas, que podrían causar problemas durante la transformación. El E-PVC se clasifica y se tritura cuando la aplicación final lo requiere. Los polímeros para aplicaciones en pasta se suelen triturar, mientras que los polímeros destinados a aplicaciones de uso general no se trituran. La fracturación de las partículas secundarias que se forman en el secador permite que se rompan más fácilmente en el plastisol y recuperen su distribución original del tamaño de las partículas de látex.

Los molinos de triturado/polvo pueden ser de martillos o estar formados por un clasificador y un rotor con agujas o barras. El clasificador puede estar separado o integrado en el molino.

El producto final que se obtiene del PVC en suspensión o en emulsión se embala o se transporta a los silos de almacenamiento para el posterior embalaje o transporte a granel.

### 5.2.7 Recuperación del VCM

Los flujos que contienen VCM que se descargan de los autoclaves después de la reacción, liberados durante la separación (*stripping*) de la suspensión o látex, o bien que proceden de los depósitos de reserva de látex o suspensión sin separar o del separador de aguas residuales, se transfieren a la zona de condensación de un sistema de recuperación de VCM. En primer lugar, se debe eliminar el agua que llega a la unidad de recuperación. También es importante que los flujos no contengan oxígeno, para reducir la formación de poliperóxidos. El pH y la temperatura del VCM recuperado también se deben controlar para prevenir la formación de poliperóxido. Los condensadores del sistema de recuperación se pueden refrigerar con una combinación de varias fases de agua de refrigeración normal de la planta y refrigeración. La eficiencia de la recuperación de VCM dependerá de la combinación correcta de temperatura baja y presión elevada. En los procesos de polimerización discontinua, el flujo de gas de la unidad de recuperación de VCM fluctúa y, por este motivo, se suele emplear un gasómetro, que permite regular estos flujos.

Para reducir las emisiones, los gases que salen de la unidad de recuperación atraviesan una unidad de adsorción o absorción química de VCM, un tamiz molecular, y un incinerador o una unidad de tratamiento catalítico. Cuando se utilice un incinerador, su diseño y funcionamiento deben garantizar que las dioxinas que se formen en el proceso de incineración se eliminan y no se vuelven a formar.

Después de la recuperación, el VCM se almacena en un depósito de retención bajo presión o con refrigeración. En algunos casos, se añade un inhibidor químico, como un fenol impedido, para evitar la formación de poliperóxido. Normalmente, si se forma poliperóxido, se conserva



disuelto en el VCM, donde reaccionará poco a poco y de forma segura para formar PVC. Sin embargo, si el VCM líquido que contiene poliperóxidos se evapora, los poliperóxidos se pueden precipitar y descomponerse exotérmicamente, con el riesgo de producir una explosión.

El VCM recuperado se puede devolver a la planta de donde proviene o se puede utilizar en una planta cercana en el proceso de polimerización, junto con VCM virgen. Cuando las instalaciones para los procesos de polimerización de E-PVC y S-PVC se encuentran una al lado de la otra, el monómero recuperado se suele utilizar exclusivamente en la planta de S-PVC, ya que este proceso es menos sensible a la calidad del VCM.

### 5.2.8 Tratamiento del agua

Cuando las instalaciones para la polimerización de E-PVC y S-PVC están ubicadas una al lado de la otra, suelen compartir las mismas instalaciones de depuración de agua.

El agua que pueda estar contaminada con VCM, como por ejemplo el agua utilizada para la limpieza de reactores que contengan VCM, conductos de transferencia y depósitos de reserva de látex o suspensión, se debe filtrar en un separador de agua para eliminar el VCM. Este proceso puede ser continuo, integrado por una columna fija o una columna de platos, o discontinuo. La eliminación de VCM se puede optimizar utilizando la correcta combinación de tiempo de residencia y temperatura. El VCM eliminado se envía a la unidad de recuperación y el efluente acuoso, a la depuradora de agua.

El efluente que contiene PVC sólido se envía a una depuradora de agua para eliminar los sólidos excesivos. Este tipo de instalaciones suelen utilizar procesos de dos fases. En la primera fase, el PVC en el agua se flocula utilizando agentes coagulantes patentados. El agua limpia se transfiere al desagüe o se recicla para ser utilizada en la planta, mientras que los sólidos coagulados se eliminan mediante espesamiento o sedimentación en la segunda cámara, o mediante flotación por aire disuelto a presión. El agua limpia que sale de la segunda cámara se suele devolver a la primera cámara, donde recibe un tratamiento adicional. Estos procesos también reducen el contenido orgánico total (COD) del efluente. La sedimentación de las partículas finas puede resultar más complicada.

En algunas instalaciones también se utiliza el filtrado con membrana para recuperar el producto y reciclar el agua. La mayor parte del PVC que se separa de las aguas residuales se comercializa, en algunos casos como producto de menor calidad [27, TWGComments, 2004].

## 5.3 Niveles actuales de emisión y consumo

[11, EVCM, 2002]

En este apartado, las emisiones fugitivas que se incluyen en el total de emisiones de VCM a la atmósfera se han calculado según los métodos de referencia del Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (European Council of Vinyl Manufacturers, ECVM).

- identificación, medida y control de las emisiones fugitivas de las fugas del equipo utilizado para el proceso [9, ECVM, 2004];
- evaluación de las emisiones atmosféricas procedentes de los gasómetros (revisión 2) [10, ECVM, 2001].

### 5.3.1 Estándares del sector

[9, EVCM, 2000, 10, EVCM, 2001]

El Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (European Council of Vinyl Manufacturers, ECVM) ha publicado dos cartas del sector:

- carta del sector para la fabricación de VCM y PVC (proceso en suspensión), publicada en 1994;
- carta del sector para la fabricación de PVC en emulsión, publicada en 1998.

Asimismo, la Comisión de Oslo y París (OSPAR) ha publicado una recomendación para los valores límite de emisión y descarga para el E-PVC (2003/3) y una decisión para los valores límite de emisión y descarga para el S-PVC (98/5). Esta comisión también ha publicado una recomendación sobre las MTD para la fabricación de E-PVC (99/1).

A partir de las cartas mencionadas en el párrafo anterior, se han publicado los siguientes estándares:

<b>Criterios (valor máximo)</b>	<b>PVC en suspensión</b>	<b>PVC sólo en emulsión</b>	<b>PVC en emulsión con tratamiento compartido con S-PVC</b>
<b>Total de emisiones de VCM a la atmósfera</b>	80 g/t de PVC (OSPAR) 100 g/t de PVC; incl. emisiones fugitivas (ECVM)	1000 g/t de PVC; incl. emisiones fugitivas (ECVM) 900 g/t de PVC para plantas actuales (OSPAR) 500 g/t de PVC para plantas nuevas (OSPAR)	
<b>Emisión de VCM en efluentes acuosos</b>	1 g/m <sup>3</sup> y 5 g/t de PVC (OSPAR) 1 g/m <sup>3</sup> (ECVM)	1 g/m <sup>3</sup> y 10 g/t de PVC (OSPAR)	1 g/m <sup>3</sup> o 5 g/t de E+S-PVC (OSPAR)
<b>Concentración de VCM en el producto final regular</b>	5 g/t de PVC para uso general y 1 g/t de PVC para uso alimentario y sanitario (ECVM)	1 g/t de PVC (EVCM)	
<b>Demanda química de oxígeno</b>	Para plantas únicas: 125 mg de COD por litro Para plantas combinadas: 250 mg de COD por litro (OSPAR)	250 mg de COD por litro de agua (OSPAR)	
<b>Sólidos suspendidos</b>	30 mg de sólidos suspendidos por litro (OSPAR)	30 mg de sólidos suspendidos por litro de agua (OSPAR)	
Nota: las emisiones de VCM OSPAR al agua hacen referencia a los efluentes que salen del separador antes del tratamiento secundario.			

Tabla 5.4: Emisiones de VCM según OSPAR y ECVM

## 5.3.2 Emisiones

### 5.3.2.1 PVC en suspensión

Emisiones en g/t	Primer 25 % de las plantas	Valor medio	Media ponderada de producción
Total de emisiones de VCM incluidas las difusas	18	43	45
Polvo de PVC		40	82
VCM al agua**		3,5	2,3
COD***		480	770
Residuos peligrosos*		55	120
* Residuos peligrosos significa residuos sólidos que contengan más de un 0,1 % de VCM. Las cifras hacen referencia a los residuos peligrosos que salen de la planta. ** Después de la separación ( <i>stripping</i> ) y antes del proceso de depuración de las aguas residuales. *** Después del proceso final de depuración de las aguas residuales.			

**Tabla 5.5: Datos sobre las emisiones procedentes del S-PVC en g/t, según la información proporcionada por ECVM**

Alemania notificó que las aguas residuales de las instalaciones alemanas de S-PVC varían entre 1 y 4 m<sup>3</sup>/t, mientras que el agua de refrigeración suma entre 100 y 200 m<sup>3</sup>/t, y el COD después del pretratamiento es de 150 a 750 g/t de PVC. Sin embargo, estas cifras podrían ser más elevadas en los casos en que el pretratamiento sea menos efectivo.

Además, Alemania también ha proporcionado los siguientes datos de emisión a la atmósfera (véase la Tabla 5.6):

	Total de VCM (g/t)	Polvo (g/t)
Planta de referencia 1	6	0,01
Planta de referencia 2	4	15

**Tabla 5.6: Emisiones de polvo y VCM de las plantas de referencia de S-PVC en Alemania**

### 5.3.2.2 PVC en emulsión

Emisiones en g/t	Primer 25 % de las plantas	Valor medio	Media ponderada de producción
Total de emisiones de VCM incluidas las difusas	245	813	1178
Polvo de PVC		200	250
VCM al agua**		10	80
COD***		340	1000
Residuos peligrosos*		74	1200
* Residuos peligrosos significa residuos sólidos que contengan más de un 0,1 % de VCM. Las cifras hacen referencia a los residuos peligrosos que salen de la planta. ** Después de la separación ( <i>stripping</i> ) y antes del proceso de tratamiento de las aguas residuales. *** Después del proceso final de tratamiento de las aguas residuales.			

**Tabla 5.7: Datos sobre las emisiones procedentes del E-PVC en g/t, según la información proporcionada por ECVM**

La diferencia en las emisiones de VCM a la atmósfera entre las plantas de PVC en suspensión y PVC en emulsión se debe a la separación (*stripping*) que se realiza en los procesos en suspensión y no en los procesos en emulsión, a causa de las distintas propiedades físicas de la mezcla que se debe separar.

Alemania también ha proporcionado los siguientes datos de emisión a la atmósfera (véase la Tabla 5.8):

	Total de VCM (g/t)	Polvo (g/t)
Planta de referencia 3	300	11
Planta de referencia 4 (PVC en microsuspensión)	170	2

Tabla 5.8: Emisiones de polvo y VCM de las plantas de referencia de E-PVC en Alemania

### 5.3.3 Consumo de energía

La energía se consume principalmente en forma de vapor (para calentar los secadores y los reactores, para la separación (*stripping*), etc.) y energía eléctrica (para operar las unidades de refrigeración, bombas, agitadores, compresores, etc.). En algunos procesos, también se utiliza gas natural para calentar los secadores, aunque los datos de consumo habituales que se incluyen a continuación (información de 1999) asumen que no se utiliza esta fuente de energía. El consumo energético típico de los procesos de S-PVC y E-PVC se puede consultar en la Tabla 5.9.

	S-PVC	E-PVC
Energía térmica (GJ/t de PVC)	2 - 3	6 - 9
Energía eléctrica (GJ/t de PVC)	0,7 - 1,1	1,4 - 2,2

Tabla 5.9: Consumo energético típico de los procesos de PVC

### 5.3.4 Datos de emisión de una instalación de ejemplo de S-PVC

En 2003, se registraron los siguientes datos de consumo (véase la Tabla 5.10):

Agua (m <sup>3</sup> /t de PVC)	Vapor (t/t de PVC)	Electricidad (kWh/t de PVC)
3,1	0,879	139
Nota: la electricidad no incluye las instalaciones fuera de la planta ni los servicios.		

Tabla 5.10: Datos de consumo de la planta de S-PVC

Las emisiones de VOC se redujeron significativamente optimizando el sistema de separación (*stripping*) y aplicando una capa de aceite en el gasómetro (depósito de VCM). En 2003, se registró un total de 51 gramos de emisiones de VOC por tonelada de PVC, de las cuales 37 g/t se produjeron en el proceso de separación (*stripping*), 8 g/t en el gasómetro y 6 g/t fueron emisiones fugitivas, como se puede apreciar en la Tabla 5.11.

Total (g/t)	Separación ( <i>stripping</i> ) (g/t de PVC)	Gasómetro (g/t de PVC)	Emisiones fugitivas (g/t de PVC)
51	37	8	6

**Tabla 5.11: Emisiones de VCM de distintas fuentes**

Debido a la sustitución de los filtros antiguos por filtros nuevos en los silos de almacenamiento y los secadores, la media de emisiones de polvo se ha reducido a:

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

La planta no posee instalaciones de tratamiento biológico de aguas residuales, sino que utiliza una laguna. En 2003, se registraron las siguientes emisiones (véase la Tabla 5.12). Los niveles de emisión encajan con los estándares (OSPAR) para la fabricación de S-PVC.

COD (mg/l)	Sólidos suspendidos (mg/l)	VCM (mg/l)	VCM (g/t PVC)
222	23	0,66	0,15

**Tabla 5.12: Emisiones al agua de las plantas de S-PVC**



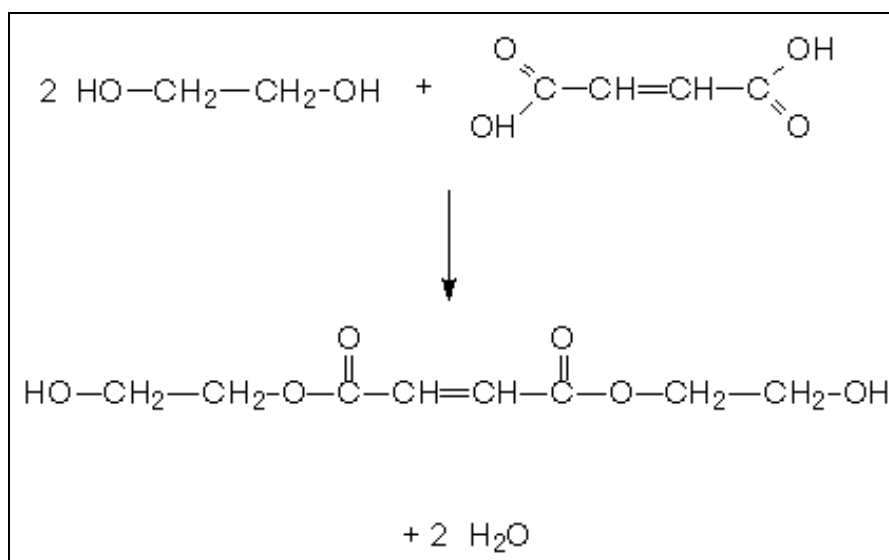
## 6 POLIÉSTER INSATURADO

[5, CEFIC, 2003]

### 6.1 Información general

Las resinas de poliéster insaturado se consideran termoestables. Al contrario que el mercado de los termoplásticos, en el cual los fabricantes suministran polímeros ya terminados, en el caso del poliéster insaturado, los fabricantes comercializan un producto intermedio reactivo y líquido. Este producto intermedio líquido se transfiere al producto final en las instalaciones del cliente, donde se vulcaniza con endurecedores o catalizadores.

Poliéster insaturado (UP) es el nombre genérico de varios productos termoestables preparados, principalmente, mediante la policondensación de un anhídrido o un diácido (el monómero) con un diol (el reactivo). La Figura 6.1 muestra la reacción de un glicol con un ácido dicarboxílico. Los productos de condensación se disuelven en un monómero reactivo, normalmente, estireno. Cuando el cliente vulcaniza esta mezcla, se forma una red tridimensional. La vulcanización de la resina se incluye en el campo de aplicación de la Directiva IPPC, siempre y cuando se adecue a los criterios de inclusión como actividad asociada.



**Figura 6.1:** Esquema básico de una reacción de condensación para producir resinas de poliéster insaturado

Las propiedades de las resinas vulcanizadas de poliéster insaturado se pueden modificar ampliamente para satisfacer necesidades específicas seleccionando ácidos y dioles dicarboxílicos concretos (tanto saturados como insaturados) y disolviéndolos en distintos monómeros reactivos. Si se utiliza la combinación adecuada de materiales iniciales, se pueden variar muchas de las propiedades de la resina, como por ejemplo:

- resistencia térmica;
- resistencia a la hidrólisis;
- resistencia a los impactos;
- flexibilidad;
- propiedades eléctricas;
- propiedades de autoextinción.

En el mercado de los consumidores de poliéster insaturado, se utilizan distintas formulaciones, puesto que existe una gran variedad de mercados de uso final y los transformadores aplican

muchas tecnologías de conversión diferentes. En total, en el mercado se pueden encontrar centenares de formulaciones distintas. Además, aparte de diferenciarse por la formulación (composición de la materia prima), los procesos también pueden variar según las especificaciones del producto y el rendimiento que se quieran obtener.

En 2002, la producción de resinas de poliéster insaturado en Europa occidental era de 471 kilotoneladas. En la Tabla 6.1 se presenta un resumen de los datos de producción para el período 2000 – 2002.

2000	2001	2002
484 kilotoneladas	484 kilotoneladas	471 kilotoneladas

**Tabla 6.1: Producción de UP en Europa occidental entre 2000 y 2002**

En total, 43 instalaciones han proporcionado información sobre su producción de UP en toda Europa. Los países con un mayor número de plantas de poliéster insaturado son el Reino Unido (8), España (6), Italia (5) y Francia (5). En la Tabla 6.2 se presenta un resumen de las plantas.

Fabricante	Número de plantas de producción en Europa	Ubicación(es)
Empresa A	1	Valdarno, Italia
Empresa B	3	Benicarló, España Porvoo, Finlandia Sauveterre, Francia
Empresa C	1	Tarragona, España
Empresa D	1	Barcelona, España
Empresa E	1	Vathi, Grecia
Empresa F	4	Drocourt, Francia Stallingborough, Reino Unido Sant Celoni, España Miranda de Ebro, España
Empresa G	1	Belvedere, Reino Unido
Empresa H	4	Schoonebeek, Países Bajos Ellesmere Port, Reino Unido Compiègne, Francia Filago, Italia
Empresa I	1	Harlow, Reino Unido
Empresa J	1	Zagreb, Croacia
Empresa K	1	Attikis, Grecia
Empresa L	1	Rubezhnoye, Ucrania
Empresa M	1	Grodno, Bielorusia
Empresa N	1	Arezzo, Italia
Empresa O	1	Copenhague, Dinamarca
Empresa P	1	Barreiro, Portugal
Empresa Q	6	Fredrikstad, Noruega Micham, Reino Unido Etain, Francia Parma, Italia Viena, Austria
Empresa R	1	Burgos, España
Empresa S	1	Lisboa, Portugal
Empresa T	1	Dunstan, Reino Unido
Empresa U	1	Como, Italia
Empresa V	1	Wellingborough, Reino Unido
Empresa W	1	Macherio, Italia
Empresa X	1	Neratovice, República Checa
Empresa Y	1	Brabant, Países Bajos
Empresa Z	1	Drogenbos, Bélgica

**Tabla 6.2: Instalaciones de producción de UP en Europa**



## 6.2 Procesos y técnicas aplicados para la producción de poliésteres insaturados

### 6.2.1 Materias primas

Puesto que el nombre *poliésteres insaturados* abarca un gran número de productos distintos que se producen con varias materias primas, en la Tabla 6.3 se presenta un listado de las materias primas más importantes en la fabricación de UP.

Nombre	Funcionalidad	CAS
1,1,1- Trimetilolpropano	glicol/alcohol	77-99-6
2-Etilhexanol	glicol/alcohol	104-76-7
Dietileno glicol	glicol/alcohol	111-46-6
Dipropileno glicol	glicol/alcohol	110-98-5
Monoetileno glicol	glicol/alcohol	107-21-1
Alcohol isobutílico	glicol/alcohol	78-83-1
Propileno glicol	glicol/alcohol	57-55-6
Neopentilglicol	glicol/alcohol	126-30-7
Ácido adípico	anhídrido/diácido	124-01-9
Ácido fumárico	anhídrido/diácido	110-17-8
Ácido cloréndico	anhídrido/diácido	115-28-6
Ácido isoftálico	anhídrido/diácido	121-91-5
Anhídrido maleico fundido/sólido	anhídrido/diácido	108-31-6
Anhídrido ftálico	anhídrido/diácido	85-44-9
Anhídrido tetrahidroftálico	anhídrido/diácido	85-43-8
Anhídrido ftálico tetrabromo	anhídrido/diácido	632-79-1
2,4'/4,4' MDI	reactivo	26447-40-5
Diisocianato de tolueno	reactivo	26471-62-5
Novolac de bisfenol epoxilado	reactivo	1321-74-0/7525-62-4
Ácido metacrílico	reactivo	97-41-4
Diciclopentadieno	reactivo	77-73-6
Divinil benceno	monómero reactivo	1321-74-0
$\alpha$ -Metil estireno	monómero reactivo	98-83-9
Estireno	monómero reactivo	100-42-05
Ftalato dialil	monómero reactivo	131-17-9
Metil metacrilato	monómero reactivo	80-62-6
Dibutil tin-óxido	catalizador	818-08-6
N,N dimetil p-toluidina	aditivo/promotor	99-97-8
N,N-dietilanilina	aditivo/promotor	91-66-7
N,N-Bis-(2 hidroxipropil)-p-toluidina	aditivo/promotor	38668-48-3
N,N-dimetilanilina	aditivo/promotor	121-69-70
Poliéster insaturado	materia prima/producto intermedio	100-42-5
Resina epoxi	materia prima/producto intermedio	25068-38-6
Ortoxileno	disolvente	95-47-6
Acetona	disolvente	67-64-1
Isododecano (2,2,4,6,6-pentametilheptano)	disolvente	13475-82-6
Metanol	disolvente	67-56-1
p-Benzoquinona	inhibidor	106-51-4
2,6-di-terbutil paracresol	inhibidor	128-37-0
Hidroquinona	inhibidor	123-31-9
Mono-terbutil hidroquinona	inhibidor	1948-33-0/88-58-4
4-terc butilpirocatecol	inhibidor	98-29-3
Tri-metil hidroquinona	inhibidor	700-13-00
Nitrato de potasio	aditivo	7757-79-1
Aerosil/sílice pirógena	aditivo	7631-86-9

Tabla 6.3: Listados de materias primas de los procesos de producción de UP

### 6.2.1.1 Monómeros

Los ácidos dicarboxílicos insaturados más utilizados son el anhídrido maleico y el ácido fumárico, y los ácidos carboxílicos saturados más utilizados son el anhídrido ftálico, el ácido ortoftálico, el ácido isoftálico y el ácido tereftálico. Los tipos de dioles más frecuentes son el etilenglicol, el dietilenglicol, el propilenglicol, el butanediol, el hexanediol, el dipropilenglicol y el neopentiglicol.

El dicitolopendadieno es otro monómero importante que se utiliza para producir poliésteres insaturados.

Un grupo especial de resinas no saturadas son los ésteres vinílicos, que se basan en bisfenol A y ácido metacrílico.

### 6.2.1.2 Monómeros reactivos

La mayoría de poliésteres insaturados se disuelven en un monómero reactivo. El más utilizado es el estireno, aunque para aplicaciones especiales también se pueden usar monómeros como el metacrilato de metilo, el acetato de butil terciario o el ftalato de dialilo.

### 6.2.1.3 Endurecedores y aceleradores

Para endurecer las resinas es necesario utilizar endurecedores. Estos endurecedores (peróxidos) inician la copolimerización del monómero y el poliéster o éster vinílico, que se puede producir a temperatura ambiente (endurecimiento frío), a temperaturas elevadas (endurecimiento en calor) o con luz. Dependiendo del mecanismo de endurecimiento, la formulación de la resina se extenderá con aceleradores, como sales de cobalto y aminas para la descomposición del peróxido a temperatura ambiente, o contendrá un iniciador de luz.

### 6.2.1.4 Inhibidores

Los poliésteres disueltos en monómeros se deben proteger de la polimerización prematura. Por este motivo, las resinas contienen inhibidores, como hidroquinonas o benzoquinonas.

### 6.2.1.5 Aditivos y cargas

Los aditivos y las cargas se pueden incorporar a las resinas antes de endurecerlas para conseguir que sean más fáciles de procesar y obtener unas propiedades específicas en el producto final. Si se selecciona la combinación adecuada de resinas, fibras de refuerzo, cargas y aditivos, se puede formular un material compuesto ideal para prácticamente todas las aplicaciones.

Los aditivos y cargas más importantes son:

- estabilizadores de UV para retrasar el amarilleo;
- agentes desescoriadores, por ejemplo, para reducir la emisión de monómero sin endurecer durante el endurecimiento;
- sílice para influenciar el comportamiento de procesamiento (tixotropía);
- agentes espesantes (como óxido de magnesio), para dar a la resina una consistencia parecida a la piel;
- tintes o pigmentos;
- agentes de autoextinción;
- otras cargas, como creta y silicatos para evitar que el producto se encoja durante el endurecimiento.

### 6.2.2 Cuestiones de seguridad ante los riesgos del proceso

En la industria de la resina es necesario prestar mucha atención a las cuestiones de seguridad del proceso, debido a los riesgos que implican las materias primas usadas. Los escenarios potencialmente peligrosos más importantes están relacionados con:

- mezclas inflamables almacenadas y en recipientes de proceso (como estireno y DCPD);
- explosiones de polvo de materias primas (anhídridos sólidos, ácidos, bisfenol A, algunos inhibidores);
- reacciones de descomposición y reacciones incontroladas de materias primas puras (DCPD) y mezclas reactivas;
- riesgo de contacto con los ojos o la piel o inhalación de las materias primas (como ácidos), los productos intermedios o los productos acabados;
- presión, a pesar de que los niveles de presión que se utilizan son bajos (proceso) o moderados (vapor).

### 6.2.3 Distribución y funcionamiento de la planta

La producción de resina se lleva a cabo en instalaciones de producción que pueden estar integradas en plantas más grandes o formar parte de unidades totalmente autónomas. En algunos casos, las resinas insaturadas de poliéster (UPSE) se producen en plantas multifuncionales donde también se fabrican otras resinas, como resinas alcídicas y poliésteres saturados. La demanda del mercado incluye una gran variedad de resinas para satisfacer un amplio surtido de aplicaciones finales de mercado y de tecnologías de conversión. Este aspecto queda patente en las instalaciones de producción de resina, que pueden fabricar distintos productos utilizando diferentes materias primas (recetas) y condiciones de proceso, y apuntar a distintas especificaciones finales. El tamaño de los pedidos y la demanda de embalaje (a granel, contenedor y tambor) añaden complejidad a la planta de producción.

Normalmente, el centro de una planta de producción de resina consiste en varios reactores discontinuos de entre 10 y 40 m<sup>3</sup>. Dependiendo sobre todo del grado de especialización de la planta, se pueden producir una mezcla de entre 100 y 200 productos a partir de 100 a 150 materias primas diferentes. La relación entre la entrega a granel y en tambores/contenedores puede variar de 40:60 a 60:40 con pedidos de una magnitud entre menos de una tonelada y cargas completas de camiones cisterna.

La producción de resina muestra una tendencia hacia un nivel más alto de automatización, pero todavía requiere mucha intervención de los operadores. Aparte del control del proceso, estas intervenciones incluyen pesar y preparar las materias primas, medir las materias primas más pequeñas, realizar muestreos y análisis de muestras, filtrar el producto y rellenar los tambores, contenedores y camiones cisterna.

En la Figura 6.2 se incluye un diagrama de flujo esquemático del proceso de producción de UP.

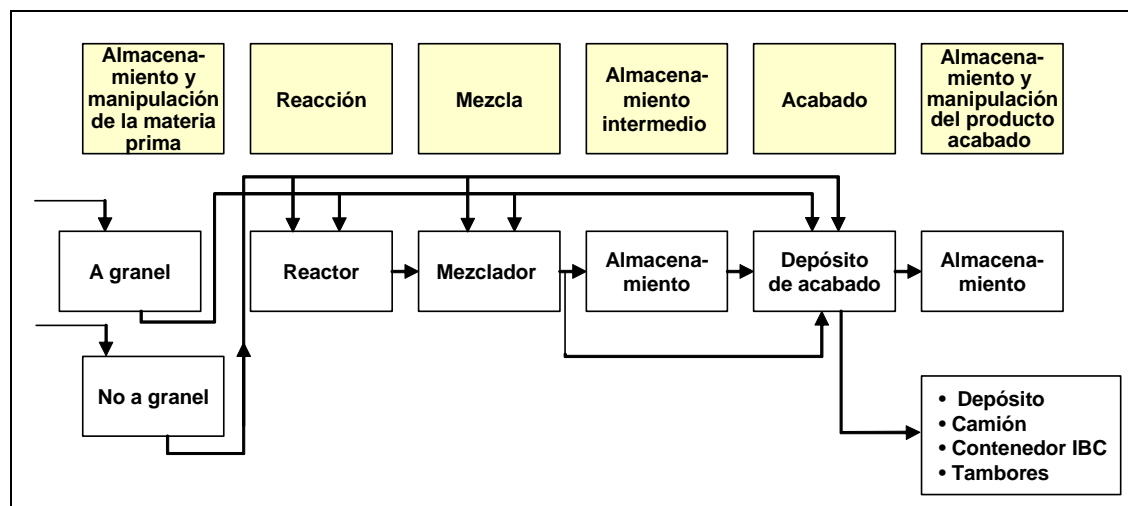


Figura 6.2: Diagrama de flujo del proceso de producción de UP

### 6.2.4 Almacenamiento

Las principales materias primas se suelen almacenar en depósitos o silos de almacenamiento a granel y se transfieren y se dosifican automáticamente a los recipientes de proceso. Otras materias primas, embaladas en bolsas, contenedores plegables, tambores y contenedores IBC, se almacenan en las instalaciones, en zonas de almacenamiento o almacenes específicos. Cuando resulta necesario, las plantas disponen de instalaciones de almacenamiento acondicionadas o con diseños especiales (almacenamiento de peróxido).

Antes de utilizarlas en el proceso, algunas materias primas se deben fundir y precalentar en hornos. Algunas instalaciones poseen silos calentados para mantener las materias primas en estado líquido y listas para utilizar y evitar la emisión de polvo de la zona de almacenamiento.

### 6.2.5 Policondensación

El proceso de policondensación se realiza en un reactor discontinuo cuyo volumen oscila, normalmente, entre 15 y 50 m<sup>3</sup>, en el cual se utilizan perfiles de calentamiento, refrigeración y presión (vacío) predeterminados. Durante esta reacción, el agua se separa. Esta agua de condensación se separa de la mezcla reactiva mediante destilación y se recoge como agua de reacción. El vapor rico en agua se depura antes de liberarlo a la atmósfera, con una posible recuperación de energía o material. A pesar de que la producción de agua de reacción resulta inherente al proceso, la tecnología puede ejercer influencia en la composición (concentración de material orgánico).

Después de que el producto de reacción cumpla con las especificaciones necesarias (viscosidad y funcionalidad), se refrigera y se mezcla con un monómero reactivo, habitualmente, estireno. Esta fase se suele realizar en depósitos de dilución, que disponen de sistemas de agitación. La resina base se termina en depósitos de acabado, directamente o después de un almacenamiento intermedio, y con la formulación final y los requisitos de especificación.

Dependiendo de la distribución de la planta, el emplazamiento puede disponer de instalaciones de almacenamiento intermedio o almacenamiento del producto acabado. Los productos se filtran según las especificaciones utilizando filtros con autolavado y/o cartuchos y filtros de bolsa desechables.

A pesar de que esta descripción genérica del proceso se emplea para todos los UP, el proceso puede variar según los principales productos químicos que se utilicen. Este aspecto queda

ilustrado en las breves descripciones del proceso sobre los principales grupos de poliéster ortoftálico e isoftálico, poliésteres de dicitlopentadieno (DCPD) y ésteres vinílicos.

### 6.2.5.1 Producción de poliéster ortoftálico e isoftálico

#### 6.2.5.1.1 Reacción

Los glicoles y diácidos o anhídridos se introducen en un reactor discontinuo a temperatura ambiente y bajo una atmósfera inerte. Cuando se calientan, se produce una reacción de esterificación:



Para que se produzca la reacción, es necesario un calentamiento inicial que, habitualmente, suele variar entre 70 y 90 °C por hora, seguido por una fase en la cual empieza la destilación del agua y posteriores calentamientos de unos 15 a 25 °C por hora. El calentamiento continúa hasta que se alcanza una temperatura discontinua predeterminada superior a los 200 °C. El equilibrio se mueve hacia la derecha mediante la eliminación del agua de reacción. Por este motivo, el reactor está equipado con una columna de destilación (para separar los glicoles del agua de reacción), un condensador y un receptor para recoger el agua de reacción. Para facilitar la eliminación del agua, se emplea nitrógeno como gas inerte o un vacío. Sin embargo, también se puede utilizar un proceso de destilación azeotrópica. Para eliminar el agua se utiliza un disolvente, como por ejemplo, el xileno. En un separador, la mezcla de xileno y agua se separa, el xileno se vuelve a introducir en el reactor y el agua de reacción se recoge en el receptor.

El proceso de esterificación se controla mediante un seguimiento de los valores de viscosidad e índice de acidez. Normalmente, estos valores se miden mediante un muestreo y análisis de laboratorio. En los casos en que sea necesario, las condiciones del proceso se pueden adaptar para garantizar que la reacción se puede detener cuando se alcancen los valores correctos de viscosidad e índice de acidez. Cuando el producto cumple con las especificaciones necesarias, se enfría y se transfiere a un mezclador. Los tiempos discontinuos típicos suelen variar entre 15 y 25 horas.

En el caso de los poliésteres isoftálicos, la esterificación se lleva a cabo en dos fases. En la primera fase, el ácido isoftálico, de reacción lenta, se calienta y se policondensa en presencia de glicoles en exceso. A continuación, empieza la segunda fase, en la cual los demás ácidos/anhídridos (anhídrido maleico y anhídrido ftálico) se dosifican en el reactor.

#### 6.2.5.1.2 Mezclado

El poliéster se enfría hasta alcanzar una temperatura por debajo de los 200 °C y, a continuación, se descarga en un monómero reactivo (normalmente, estireno). Durante la mezcla, la temperatura debe estar controlada a  $\pm 70$  °C para evitar una reacción prematura. En esta fase del proceso, se introducen los niveles adecuados de inhibidores (para prevenir la polimerización adicional) y otros aditivos. Los niveles típicos de estireno en el producto acabado suelen ser de 30 a 50 %. Después del filtrado, la solución limpia, que contiene poliéster y monómero de estireno, ya se puede entregar al cliente o utilizar para otros acabados.

El producto se puede almacenar en instalaciones de almacenamiento intermedio.

### 6.2.5.1.3 Acabado

En esta fase del proceso, el poliéster se acaba de procesar para satisfacer los requisitos específicos de la aplicación. Los pasos de mezclado se llevan a cabo a temperatura ambiente. Las operaciones habituales de esta fase son:

- mezcla de varios poliésteres intermedios;
- adición de sílice para producir resinas tixotrópicas;
- adición de dióxido de titanio para resinas pigmentadas;
- adición de cargas minerales para las llamadas resinas cargadas.

Para el acabado del producto se utilizan distintos métodos de prueba para comprobar que las especificaciones, como contenido sólido, viscosidad, reactividad o tiempo de gelificación, son las deseadas.

### 6.2.5.2 Proceso de producción de poliéster dicitlopentadieno (DCPD)

El DCPD se utiliza como materia prima en la fabricación de las llamadas resinas de poliéster insaturado base DCPD, en las cuales se utilizan categorías de resina con un alto grado de pureza. Este tipo de productos posee unas características especiales en comparación con las resinas de UP estándares basado en anhídrido ortoftálico, ácido isoftálico, etc. Algunas de estas características son:

- menor peso molecular/menor viscosidad;
- mayor reactividad (mayor endurecimiento trascurrido un tiempo determinado);
- mejores propiedades de humedecimiento;
- mayor resistencia térmica;
- menor encogimiento;
- mayor resistencia a los disolventes.

La única diferencia entre este proceso y los procesos de poliéster ortoftálico e isoftálico es la fase de producción. La mezcla y el acabado se realizan de la misma forma en ambos procesos.

#### 6.2.5.2.1 Reacción

Las resinas de UP base DCPD se pueden producir con distintos métodos y utilizando recetas y condiciones de proceso diferentes. Hay dos métodos principales para la fabricación de este tipo de resinas. El primero y más importante es el recubrimiento (*end-capping*) del esqueleto del polímero con DCPD. Este proceso químico se basa en la hidrólisis del anhídrido maleico en ácido maleico y la adición de DCPD al ácido maleico. Esta reacción de recubrimiento (*end-capping*) produce resinas con un peso molecular más reducido y menor viscosidad.

El segundo método se basa en la formación de anhídrido nádico y una extensión en cadena de las moléculas. A continuación, se produce una reacción Diels-Alder. El DCPD se divide en dos moléculas de ciclopentadieno que reaccionan con el anhídrido maleico para formar anhídrido nádico, que reacciona en una reacción de condensación igual que la que se describe en el proceso de poliésteres ortoftálicos (véase el apartado 6.2.5.1).

Dado que los ácidos fuertes reaccionan mucho más deprisa con el DCPD que los ácidos débiles, las condiciones deben favorecer el uso de ácido fuerte de anhídrido o ácido maleico antes de la reacción en un modo de esterificación. El primer paso consiste en cargar el reactor con anhídrido maleico y agua e ir introduciendo el DCPD paulatinamente.

Este paso de adición *in situ* de la reacción es exotérmico. Si la temperatura supera los 140 - 160 °C, la molécula de DCPD líquido se descompone en dos moléculas de ciclopentadieno gaseoso que, posteriormente, comportan un aumento de la presión en el recipiente de reacción y, si no se controla, pueden causar una explosión.

Por lo tanto, resulta fundamental mantener la temperatura bastante por debajo de este máximo durante el proceso de producción. Del mismo modo, todos los parámetros relacionados con la producción de resina DCPD (formulación de la resina, procesamiento de la resina, sistemas del reactor y de procesamiento) se deben diseñar, controlar y mantener con la máxima precisión para evitar los riesgos de una reacción incontrolada durante la producción. Para ello, se pueden crear formulaciones de resina y parámetros de procesamiento que permitan controlar la reacción exotérmica.

Otro punto crucial del proceso es la creación e instalación de unos sistemas de seguridad adecuados que dispongan de:

- elevados niveles de integridad para la carga y dosificación de las materias primas;
- un alto nivel de integridad de los controles de temperatura, tanto para el calentamiento como para la refrigeración del reactor;
- amplia capacidad de refrigeración del reactor y capacidad de refrigeración de emergencia.

Cuando finaliza la primera fase de la reacción, se lleva a cabo la esterificación, mezcla y acabado del maleato de dicitopentadieno siguiendo los métodos habituales, descritos en el apartado sobre poliésteres ortoftálicos. Como en cualquier proceso bien gestionado y controlado, la policondensación genera agua de reacción que contiene materias primas sin reaccionar e impurezas de la materia prima de DCPD utilizada. Son subproductos con características peligrosas que desprenden un fuerte olor. Por lo tanto, la producción de resinas DCPD se realiza en un sistema cerrado e incluye el tratamiento de todas las emisiones gaseosas y líquidas. Actualmente, se utilizan las siguientes técnicas para tratar los efluentes gaseosos:

- oxidación térmica regenerativa (oxidación térmica con recuperación de energía);
- adsorción de carbón activo, en particular, en las instalaciones de producción más pequeñas.

Aparte del olor, las cuestiones ambientales principales que se deben tener en cuenta en la producción de resinas DCPD son las siguientes:

- almacenar y manejar correctamente y de forma segura la materia prima para mantener la estabilidad química (temperatura de almacenamiento <30 °C), y evitar que las materias primas entren en contacto con ácidos y agentes oxidantes;
- el concentrado de DCPD se considera dañino para el medio ambiente y posee una baja solubilidad en agua. Por ello, se debe almacenar de forma segura y evitar las emisiones al agua, la atmósfera y el suelo;
- a causa, principalmente, del fuerte olor que desprende, pero también por la gran cantidad de productos orgánicos que contiene el agua de reacción, todos los productos gaseosos y el agua de reacción de los reactores se deben recoger y tratar con la máxima seguridad, por ejemplo, mediante una unidad de oxidación térmica regenerativa.

Una resina base DCPD consume habitualmente entre un 20 % y un 30 % en peso de materia prima de DCPD (el resto suele ser maleico, glicoles y estireno), y produce entre un 6 % y un 10 % de agua de reacción y otros subproductos, que posteriormente se recogen y se depuran.

### 6.2.5.3 Proceso de producción de la resina de éster vinílico

Las resinas de éster vinílico se basan en el producto de reacción de una resina epoxi y un ácido carboxílico etilénicamente insaturado que produce una insaturación terminal. Se utilizan varias resinas epoxi, como el diglicidiléter de bisfenol A u homólogos más elevados y novolac de

fenol-formaldehído epoxilado. Los ácidos que se utilizan con mayor frecuencia son el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

La reacción ácido-epoxi es una reacción directa y se cataliza con aminas terciarias, fosfinas o sales de amonio. Las resinas de éster vinílico se diluyen con un monómero reactivo, como el estireno, el tolueno vinílico o el acrilato dicitoclopentadieno. Como sucede con otros poliésteres insaturados, la producción de ésteres vinílicos se realiza en reactores discontinuos. Las fases básicas del proceso son:

- reacción, saturación de grupos epoxi;
- mezcla, disolución en un monómero reactivo.

### 6.2.5.3.1 Saturación de los grupos epoxi

La saturación de los grupos epoxi tiene lugar en un reactor discontinuo de mezcla y se produce con la adición de ácido metacrílico en la resina epoxi. Esta resina se añade al reactor y la temperatura se incrementa hasta 115 °C. A continuación, el catalizador y el inhibidor se introducen en la mezcla de reacción.

El ácido metacrílico se añade progresivamente en el reactor. La reacción es exotérmica y, durante esta fase, la temperatura de la masa se debe mantener por debajo de los 120 °C. El calor de reacción se elimina continuamente gracias a la circulación de agua de refrigeración a través de los serpentines del recipiente del reactor.

El proceso se controla realizando un seguimiento del índice de acidez de la mezcla reactiva. Al contrario que los procesos de UP que se han presentado anteriormente, el proceso de éster vinílico es una reacción de adición y no de condensación. Por lo tanto, no genera agua de reacción contaminada como subproducto.

La falta de control puede comportar una poliadición excesiva y causar gelificación, con una interrupción del proceso que puede acarrear pérdidas de materia prima. En cuanto al control de reacciones exotérmicas no deseadas, la polimerización de ácido metacrílico presenta unos riesgos especialmente significativos.

### 6.2.5.3.2 Mezcla

Una vez ha finalizado la reacción entre la resina epoxi y el ácido, se añade estireno y aditivos para obtener las características necesarias en el producto acabado. Cuando se produce la disolución en el estireno, la temperatura de la masa se debe reducir rápidamente a menos de 30 °C para evitar que el producto se endurezca.

### 6.2.5.4 Acabado

El producto acabado es un producto intermedio reactivo con una duración en almacenamiento aproximada de seis meses. Las condiciones y tiempos de almacenamiento en las instalaciones de producción, durante el transporte y en el almacén del cliente se deben controlar para evitar el endurecimiento no deseado del producto.

## 6.2.6 Endurecimiento

El endurecimiento de la resina se incluye en el ámbito de la Directiva IPPC cuando se adecua a los criterios de inclusión como actividad asociada.



### 6.3 Niveles actuales de emisión y consumo

[5, CEFIC, 2003]

Los niveles actuales máximos de emisión y consumo se resumen en la Tabla 6.4.

Elemento	Unidad	Valor máximo actual	Definición
Energía	GJ/t	5,80	Energía en gigajulios por tonelada de producto comercializable. La electricidad se incluye por su valor energético directo. Las pérdidas de eficiencia exteriores no están incluidas.
Agua	m <sup>3</sup> /t	13	Agua en metros cúbicos por tonelada de producto comercializable. Casi toda el agua consumida es agua de refrigeración.
VOC a la atmósfera	g/t	1000	Componentes orgánicos volátiles en gramos por tonelada de producto comercializable. Incluye las pérdidas fugitivas.
CO a la atmósfera	g/t	120	CO en gramos por tonelada de producto comercializable.
CO <sub>2</sub> a la atmósfera	kg/t	180	CO <sub>2</sub> en kilogramos por tonelada de producto comercializable. No incluye el CO <sub>2</sub> relacionado con la generación de electricidad externa.
NO <sub>x</sub> a la atmósfera	g/t	250	NO <sub>x</sub> en gramos por tonelada de producto comercializable.
SO <sub>2</sub> a la atmósfera	g/t	100	SO <sub>2</sub> en gramos por tonelada de producto comercializable. Depende del contenido sulfúrico de la fuente de energía.
Partículas a la atmósfera	g/t	40	Partículas en gramos por tonelada de producto comercializable. Las fuentes son combustibles y procesos de mezcla seca/manejo sólido.
Aguas residuales (COD) (después del proceso de depuración)	g/t	140	
Residuos sólidos peligrosos al vertedero	kg/t	13	
Residuos peligrosos para tratamiento externo	kg/t	20	Residuos sólidos peligrosos en kilogramos por tonelada de producto comercializable. La cifra incluye la producción rutinaria y no incluye la producción accidental, y las causas especiales que comportan un mal funcionamiento y material rechazado.

**Tabla 6.4: Niveles máximos actuales de emisión y consumo**

En la Tabla 6.5 se resumen los valores de emisión y consumo que generan las buenas prácticas en el sector. En algunos parámetros, hay un valor mínimo y máximo que muestran la franja de valores.

Elemento	Unidad	Valor mínimo	Valor máximo	Definición y contexto
Energía	GJ/t		3,5	Energía en gigajulios por tonelada de producto comercializable. El valor máximo suele hacer referencia a las plantas autónomas que generan su propio vapor/aceite caliente a partir de una fuente de energía primaria (gas natural o petróleo). La electricidad se incluye por su valor energético directo. Las pérdidas de eficiencia exteriores no están incluidas.
Agua	m <sup>3</sup> /t	1	5	Agua en metros cúbicos por tonelada de producto comercializable del sistema de suministro de agua.
Nitrógeno	Nm <sup>3</sup> /t	30	60	Utilizado para la cobertura y la eliminación del agua.
VOC a la atmósfera	g/t	40	100	Componentes orgánicos volátiles en gramos por tonelada de producto comercializable. Incluye las pérdidas fugitivas. Hace referencia al uso de oxidación térmica.
CO a la atmósfera	g/t		50	CO en gramos por tonelada de producto comercializable. Sólo resulta factible conseguir unas emisiones de CO muy bajas si no hay oxidación térmica en la planta y sólo se utiliza gas natural como fuente de energía.
CO <sub>2</sub> a la atmósfera	kg/t	50	150	CO <sub>2</sub> en kilogramos por tonelada de producto comercializable. No se incluye el CO <sub>2</sub> relacionado con la generación de electricidad externa.
NO <sub>x</sub> a la atmósfera	g/t	60	150	NO <sub>x</sub> en gramos por tonelada de producto comercializable.
SO <sub>2</sub> a la atmósfera	g/t	~ 0	100	SO <sub>2</sub> en gramos por tonelada de producto comercializable. La cifra depende básicamente de las fuentes de combustible locales.
Partículas a la atmósfera	g/t	5	30	Partículas en gramos por tonelada de producto comercializable. Las fuentes son combustibles y procesos de mezcla seca/manejo de sólidos.
Aguas residuales (COD) (después del proceso de depuración)	g/t			Las instalaciones deben respetar las normativas locales en todo momento.
Residuos sólidos peligrosos al vertedero	kg/t		0	
Residuos peligrosos para tratamiento externo	kg/t		7	Residuos sólidos peligrosos en kilogramos por tonelada de producto comercializable. La cifra incluye la producción rutinaria y no incluye la producción accidental, y las causas especiales que comportan un mal funcionamiento y material rechazado. Tampoco se incluye el flujo acuoso que se envía a plantas externas para la posterior depuración de las aguas residuales o la incineración.

Tabla 6.5: Valores de los niveles de emisión y consumo que generan las buenas prácticas en el sector

### 6.3.1 Datos de emisión y consumo de las instalaciones de ejemplo

Los siguientes datos de consumo han sido proporcionados por tres plantas (Tabla 6.6):

Elemento	Unidad	Planta 1	Planta 2	Planta 3
Energía	GJ/t	2,19	4,32	4,0 *
Agua	m <sup>3</sup> /t	1	1	-

*\* Consumo energético combinado para la producción de resina y gel protector adicional. El uso de energía de la resina suele variar entre 3,2 y 3,6 GJ/t.*

**Tabla 6.6: Datos sobre el consumo de energía y agua en las plantas de UP**

En la Tabla 6.7 se muestran los datos sobre las emisiones a la atmósfera.

Elemento	Unidad	Planta 1	Planta 2	Planta 3
VOC a la atmósfera	g/t	31****	144 **	<100
CO a la atmósfera	g/t	27	45	22
CO <sub>2</sub> a la atmósfera	kg/t	80	55	76
NO <sub>x</sub> a la atmósfera	g/t	105	26 ***	80
SO <sub>2</sub> a la atmósfera	g/t	12	29	80
Partículas a la atmósfera	g/t	30 - 35	150***	30 - 35

*\*\* Incluye las emisiones fugitivas de bombas, válvulas y puntos de muestra. Las emisiones de fuentes puntuales fueron sólo de 40 g/t.*  
*\*\*\* Esta planta no dispone de calderas. El vapor se obtiene de una industria adyacente. La única fuente de emisión es el oxidador catalítico que se ha actualizado recientemente para quemar sólo vapores (antes quemaba agua y vapor). Por lo tanto, el nivel de consumo de energía actual es notablemente más bajo.*  
*\*\*\*\* Los valores actuales son seguramente más altos a causa de la nueva mezcla de producto.*

**Tabla 6.7: Datos de las emisiones de las plantas de UP**

### 6.3.2 Fuentes de impacto ambiental

En los procesos de producción de poliéster, se han determinado las siguientes fuentes de impacto ambiental:

- vertidos y pérdidas de materias primas (peligrosas para el medio ambiente), productos intermedios y productos acabados de sistemas cerrados y contenedores secundarios;
- agua de reacción contaminada y su tratamiento (tratamiento en las instalaciones o externo);
- gas residual y su tratamiento;
- emisiones fugitivas (juntas, sellados y válvulas);
- aguas residuales de lavado y enjuagado y su tratamiento;
- residuos sólidos y su tratamiento. Un porcentaje determinado de los productos no cumplen las especificaciones y no son adecuados para la aplicación del cliente. La mayoría de estos productos se reciclan internamente y se vuelven a introducir en el proceso de producción. Sin embargo, algunas partes más pequeñas se deberán gestionar como residuos peligrosos. También hay otros residuos peligrosos procedentes del material de embalaje, cartuchos y bolsas de filtrado, muestras, etc.;
- consumo de energía. La energía consumida para producir poliéster depende de la mezcla de producto y la economía de escala (tanto las operaciones de la unidad como el tamaño total de la planta). El uso principal de la energía es la energía térmica, que se emplea para acondicionar las materias primas y los edificios/instalaciones para el proceso de producción (calefacción, refrigeración, destilación) y, si procede, para la depuración del agua de reacción. Otra fuente principal del uso es la electricidad que se emplea para hacer funcionar las distintas bombas, agitadores, compresores y demás equipos eléctricos.



## 7 CAUCHO ESTIRENO-BUTADIENO POLIMERIZADO EN EMULSIÓN

[13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002]

### 7.1 Información general

El caucho estireno-butadieno (SBR) fue creado en Alemania en los años treinta y en los años cuarenta empezó a fabricarse en EEUU, como alternativa al caucho natural. En comparación con el caucho natural, el caucho de estireno-butadieno en emulsión (ESBR) presenta ventajas e inconvenientes y, además, es su competidor directo. Sin embargo, en muchas aplicaciones ambos productos son complementarios y se utilizan en mezclas para conseguir propiedades superiores. A menudo se describe el ESBR como un caucho sintético de uso general.

Las instalaciones de producción de ESBR cuentan con monómeros, estireno y butadieno fácilmente disponibles. Por ello, las plantas suelen estar ubicadas dentro de refinerías o complejos químicos, o adjuntas a este tipo de instalaciones. Para este proceso también son necesarios una amplia gama de productos químicos, como emulsionantes, catalizadores, modificadores, interruptores, antioxidantes y aceites diluyentes.

El ESBR es el caucho sintético de mayor volumen y representa un 30 % del total. En la Figura 7.1 se puede observar que el SBR ocupa un porcentaje del 43 %. Cabe destacar que este porcentaje es la suma del SRB polimerizado en solución y en emulsión. El SBR en solución se produce mediante procesos claramente diferentes y posee propiedades tecnológicas y campos de aplicación distintos.

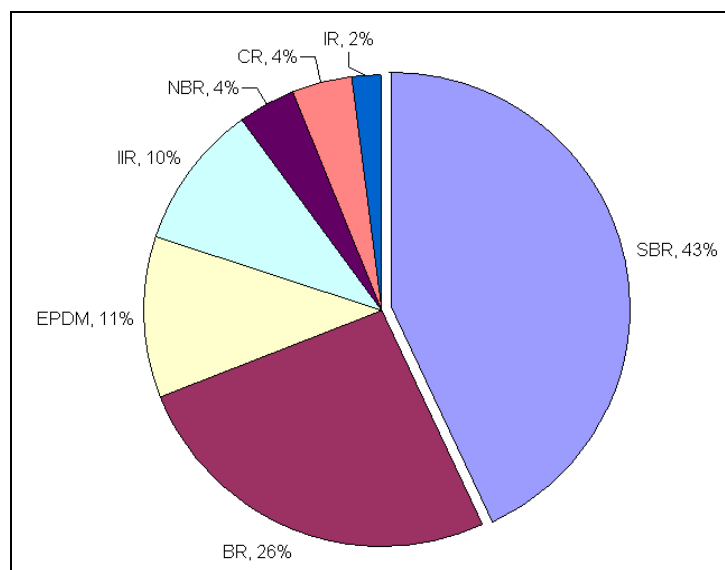


Figura 7.1: Porcentaje de producción de cauchos sintéticos

Con:

SBR	Caucho estireno-butadieno
BR	Caucho butadieno
EPDM	Terpolímero etileno-propildieno
IIR	Caucho isobuteno-isopreno
NBR	Caucho acrilonitrilo-butadieno
CR	Caucho cloropreno
IR	Caucho isopreno

En Europa (sin incluir Rusia) hay un total de diez plantas que producen ESBR, con una capacidad nominal combinada de 820 000 toneladas por año. De estas plantas, cinco se encuentran en la UE-15, con una capacidad nominal combinada de 466 000 toneladas por año. En la Tabla 7.1 se incluye información resumida sobre los fabricantes europeos de ESBR. En el contexto de la industria europea de los polímeros, el ESBR representa un 1,3 % de la producción total de polímeros.

Por su parte, Rusia posee una capacidad nominal de más de 600 000 toneladas, pero no disponemos de información sobre qué porcentaje de esta cifra se continúa produciendo actualmente. Por lo tanto, con un consumo global aproximado de 470 000 toneladas por año, o 610 000 si se incluye Europa central, en Europa se observa una excedente neto de capacidad.

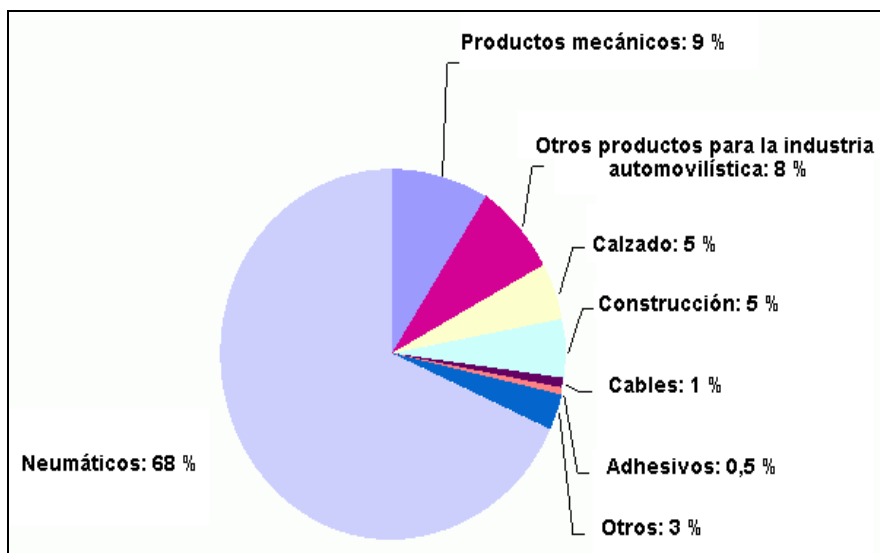
Ubicación	Capacidad nominal toneladas/año
Rávena, Italia	120 000
Southampton, Reino Unido	90 000
La Wantzenau, Francia	80 000
Schkopau, Alemania	91 000
Pernis, Países Bajos	85 000
Oswiecim, Polonia	104 000
Kralupy, República Checa	90 000
Zrenjanin, Serbia y Montenegro	40 000
Burgas, Bulgaria	20 000 *
Onesti, Rumanía	100 000 *
<b>Total</b>	<b>820 000</b>
* Según las estimaciones del Instituto Internacional de Fabricantes de Caucho Sintético (International Institute of Synthetic Rubber Producers, IISRP).	

**Tabla 7.1: Fabricantes europeos de ESBR, ubicaciones y capacidades**

La facturación de la industria europea de ESBR alcanza, aproximadamente, los 460 millones de euros. Forma parte de un sector mundial, con plantas de producción en la mayoría de países industrializados y muchos de los países en vías de desarrollo. El ESBR es un producto maduro. Actualmente, se fabrican cinco tipos de ESBR, que a menudo se comercializan como materias primas.

El coste más importante de la fabricación de ESBR es la adquisición de los monómeros. El precio de este producto depende del precio del petróleo crudo, pero puede fluctuar ampliamente por otros motivos. El ESBR es una materia prima (un caucho virgen) que se vende a los fabricantes de productos de caucho. En las instalaciones de producción, los monómeros se mezclan con cargas de refuerzo, petróleo y productos químicos de vulcanización para producir compuestos de caucho. A continuación, se da forma al compuesto de caucho y se vulcaniza con calor y bajo presión para producir el artículo acabado de caucho. Con frecuencia, el ESBR se mezcla con otros tipos de caucho virgen, como caucho natural o polibutadieno, para modificar las propiedades del producto acabado.

En torno a un 70 % del ESBR que se produce se utiliza para fabricar neumáticos para automóviles, que se aplican especialmente en la banda de rodadura, donde este material permite mejorar el equilibrio entre la resistencia al desgaste y las cualidades antiderrapantes. Asimismo, el ESBR también se utiliza para fabricar cintas transportadoras, revestimientos para suelos y refuerzos para alfombras, tuberías, precintos, laminados, calzado y un amplio abanico de productos de caucho. Las principales aplicaciones del ESBR se pueden consultar en la Figura 7.2.



**Figura 7.2: Aplicaciones principales del ESBR**

A pesar de recibir la denominación de materia prima, el ESBR es un producto de alto rendimiento. Se fabrica con un nivel de calidad muy elevado, ya que su principal aplicación son productos cruciales para la seguridad. En otros ámbitos de aplicación, como las cintas transportadoras, se espera que los productos ofrezcan un buen rendimiento durante muchos años bajo condiciones exigentes. Para lograr el rendimiento requerido y poder utilizar procesos de fabricación fáciles y regulares, los fabricantes de productos de caucho trabajan con unas especificaciones muy rígidas.

La producción de ESBR es una actividad de gran densidad de capital. Por ello, en Europa, este sector proporciona empleo a sólo 1200 personas. Sin embargo, otras 300 000 personas más participan en la fabricación de neumáticos y artículos industriales de caucho.

## **7.2 Procesos y técnicas aplicados en la producción de caucho estireno-butadieno en emulsión**

En el diagrama de flujo de la Figura 7.3 se muestra un esquema que resume el proceso de producción.

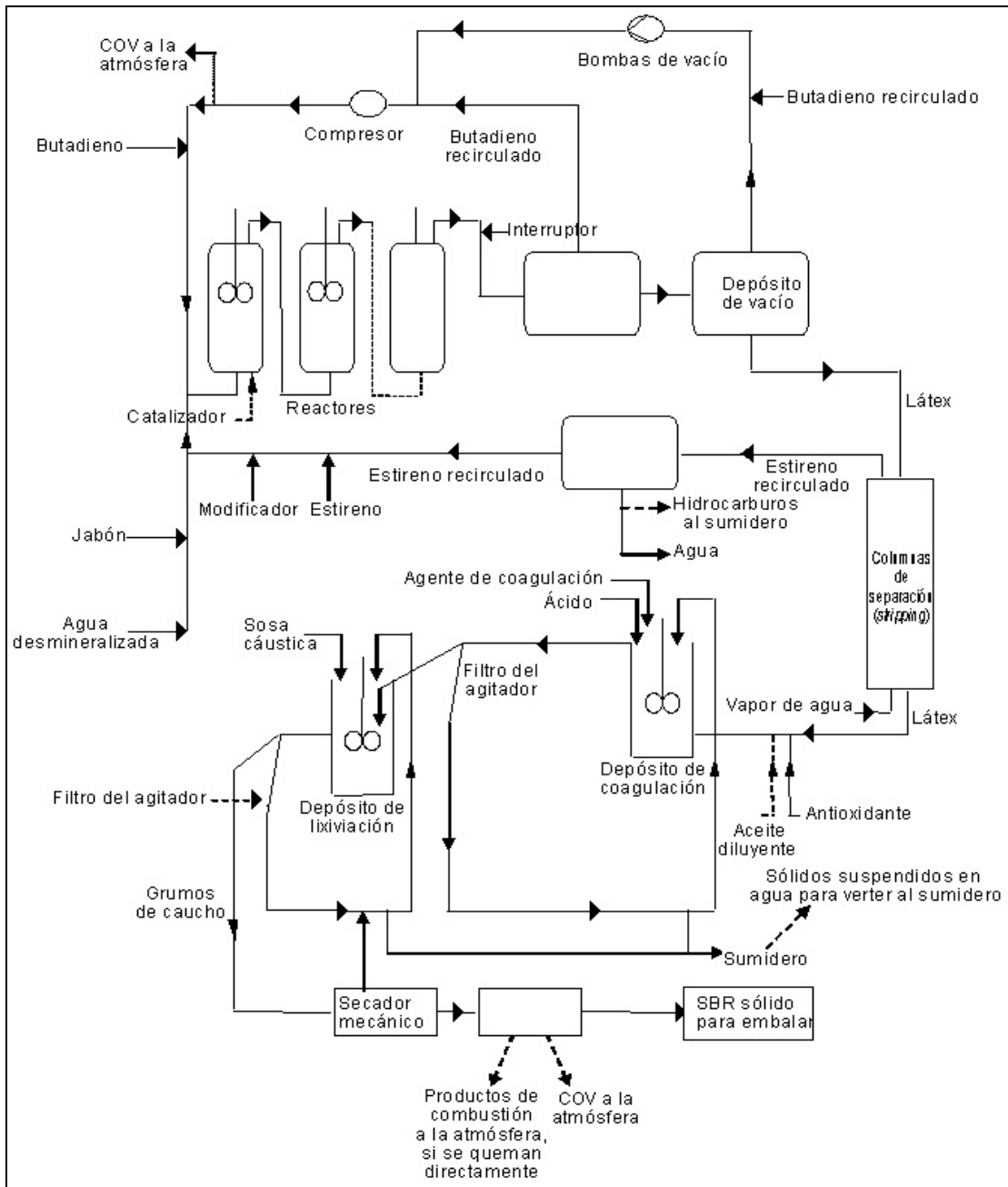


Figura 7.3: Diagrama de flujo del proceso de producción de ESBR

Por encima de una concentración crítica, las moléculas tensoactivas forman agregados llamados micelas. Un ejemplo de este fenómeno es una solución de las sales de potasio o sodio de ácidos grasos o resínicos, que se suelen conocer como jabones. La adición de monómeros insolubles en agua, como el estireno o butadieno, a la solución agitada de jabón produce gotitas de monómero estabilizado por las moléculas de jabón que se forman. Estas gotitas poseen un diámetro aproximado de 1000 nm.

A pesar de ser altamente insoluble, el monómero se puede esparcir en el agua y llegar a las micelas de jabón, donde entra en el interior de la micela, rica en hidrocarburo. La adición de un catalizador de radical libre produce una reacción de polimerización dentro de la micela. A continuación se forma rápidamente un polímero con un elevado peso molecular. La polimerización se estimula con más monómero, que se esparce de las gotitas hacia lo que a partir de ahora se denomina partícula de látex en crecimiento.

La partícula de látex se estabiliza con las moléculas de jabón absorbidas en la superficie. A medida que la partícula va aumentando, requiere más jabón, que se obtiene de las micelas no



activadas. Cuando la conversión de monómero a polímero se encuentra entre un 10 % y un 20 %, ya no quedan micelas, ya que la concentración de jabón ha disminuido y el nivel se encuentra por debajo de la concentración crítica de micela. Cuando el porcentaje de conversión es de un 60 % aproximadamente, las gotitas de monómero desaparecen.

La polimerización se termina antes de la conversión total para evitar efectos no deseados, como la ramificación en largas cadenas y la gelificación. La terminación está influenciada por la adición de sustancias químicas conocidas como interruptores, que eliminan inmediatamente todos los radicales libres.

Hace unos diez años, todas las plantas de ESBR modificaron los procesos de producción para eliminar la presencia de nitrosaminas volátiles. Estos productos químicos potencialmente carcinógenos estaban presentes en concentraciones de partes por billón. Los cambios realizados permitieron prescindir del nitrito de sodio y de un componente del sistema de interrupción, el dimetil ditiocarbamato de sodio.

El peso molecular de las moléculas de polímero se regula añadiendo un agente de transferencia de cadena o modificador, cuyo efecto es detener el crecimiento de una molécula e iniciar el de otra. Cuanto más modificador se añade, menor será el peso molecular del producto final.

La reacción se produce de forma continua en reactores de agitación continua (CSTR) en serie bajo una presión moderada. A continuación, el látex se separa de los monómeros sin reaccionar. El butadieno se elimina en las calderas de vaporización instantánea, en el primer depósito, con una presión atmosférica, y un segundo depósito opcional, bajo vacío. El látex pasa por las columnas de separación (*stripping*) de vapor, en las que se elimina el estireno.

El látex resultante contiene aproximadamente  $10^{15}$  partículas/cm<sup>3</sup>, y cada partícula posee un diámetro aproximado de 60 nm. El contenido de sólidos se suele situar entre un 20 % y un 25 %. La tecnología básica de polimerización en emulsión se ha mantenido más o menos intacta desde los años cuarenta, cuando se introdujo el sistema de catalizador de oxidación-reducción, que permitió empezar a producir el llamado SBR frío. El sistema de oxidación-reducción permite producir radicales libres con temperaturas bajas de hasta 5 °C, en lugar de 50 °C (SBR caliente), con lo cual se puede obtener una reacción más controlada y un caucho con características de mezclado mejoradas y unas propiedades finales más adecuadas.

### 7.2.1 Preparación de balas de caucho

El látex separado se mezcla con una emulsión antioxidante antes de la coagulación. Modificando el pH del látex de alcalino a ácido, el jabón se convierte en ácido orgánico y el látex se coagula inmediatamente. El ácido orgánico permanece en el caucho, con una concentración típica aproximada en el producto final del 5,5 %. La coagulación se produce cuando se añade el ácido sulfúrico y los agentes de coagulación, y el caucho aparece en pequeños grumos suspendidos en el agua.

Después de la lixiviación para eliminar el ácido, la suspensión de grumos de caucho pasa por distintos filtros que eliminan la mayor parte del agua y la reciclan al proceso de coagulación. Los grumos húmedos pasan por un deshidratador que reduce el contenido de agua hasta un 10 % aproximadamente. A continuación, se transfieren a un secador, donde el contenido de agua se reduce hasta <1,0 %. Los grumos secos se prensan en forma de balas, que se envuelven en una película de polietileno o acetato de vinilo-etileno (EVA) y se embalan automáticamente en cajas.

El antioxidante se añade para proteger el caucho durante el proceso de secado y embalaje y para proporcionarle una duración en almacenamiento adecuada. La concentración de antioxidante habitual varía entre un 0,5 % y un 2,0 %. Bajo condiciones de almacenamiento normales (seco,

temperatura suave y luz solar indirecta), el ESBR posee una duración en almacenamiento mínima de un año, siempre y cuando el embalaje se mantenga intacto.

### 7.2.2 Aceite diluyente

En 1951, se realizó otro paso importante con el descubrimiento del aceite diluyente, que permite reducir significativamente la viscosidad de un caucho con un peso molecular muy elevado añadiendo, aproximadamente, un 28 % de aceite compatible. Para ello, se prepara una emulsión de aceite que se coagula con el látex de caucho. En el momento en que se rompe la emulsión, el aceite se transfiere cuantitativamente al caucho (sin que se detecte ningún aceite libre en ningún momento). El caucho con aceite diluyente permite mezclar fácilmente compuestos con cargas muy altas y mantener un elevado porcentaje de las propiedades finales.

### 7.2.3 Látex ESBR

Algunas plantas de ESBR también producen látex como producto acabado. Las instalaciones de polimerización suelen producir látex básico, que posee un bajo contenido de sólidos y un tamaño de partículas reducido. Por motivos prácticos y económicos, es necesario incrementar el contenido de sólidos del látex. La evaporación directa del látex básico sólo permite obtener un contenido de sólidos aproximado del 50 % antes de que la viscosidad alcance un nivel demasiado alto. Este problema se puede superar aumentando el tamaño de las partículas en un proceso de aglomeración. La posterior evaporación del látex aglomerado permite obtener un contenido de sólidos de más del 60 % y, al mismo tiempo, mantener un nivel práctico de viscosidad. Estas micelas con alto contenido sólido se utilizan principalmente para producir colchones y almohadas de espuma, alfombras con refuerzo de espuma, adhesivos y materiales de sellado.

En el caso de las plantas que producen látex ESBR como producto acabado, se podrían utilizar distintos parámetros técnicos y procesos diferentes, además de los que se describen en la Tabla 7.2 y la Figura 7.3 [27, TWGComments, 2004].

### 7.2.4 Parámetros técnicos

Tipo de producto	ESBR
Tipo de reactor	Reactores de agitación continua en serie
Tamaño de reactor	10 - 40 m <sup>3</sup>
Número de reactores en uso	Hasta 15
Presión de polimerización	Hasta 0,5 MPa
Temperatura de polimerización	5 – 10 °C (50 °C se utiliza para producir el llamado SBR caliente)
Agente emulsionante	Varios agentes tensoactivos aniónicos, normalmente, jabones de ácido graso o resínico. Los nonilfenoles se utilizan en algunas plantas (véase la nota de pie)
Modificador	Dodecilo mercaptano terciario
Interruptores	Polisulfuro de sodio
Catalizador/iniciadores	Isopropilhidroxilamina, dietilhidroxilamina Hidroperóxidos/hierro Sales de peróxido para SBR caliente
Porcentaje de sólidos al final de la reacción	15 – 30 %
Conversión de monómero a polímero	50 – 70 %
Antioxidante	Derivados de p-fenilenediamina, tipos de fenol, tipos de fosfito
Aceite diluyente	Muy aromático, nafténico, extracto aromático destilado tratado, solvato con extracto suave
Capacidad por línea de reactor	Normalmente, entre 30 000 y 60 000 t/año
Nota: el nonilfenol es dañino para los ecosistemas acuáticos y se ha declarado «sustancia peligrosa prioritaria» en la Directiva-Marco relativa al Agua, que implica que los vertidos de esta sustancia a cualquier cuerpo acuático deberían terminar antes de 2015.	

Tabla 7.2: Parámetros técnicos del proceso de ESBR

### 7.3 Niveles actuales de emisión y consumo

Los datos que se incluyen en la Tabla 7.3 han sido obtenidos de seis plantas europeas. Cada categoría de emisión o consumo se expresa como una selección obtenida eliminando los valores más bajos y más altos. Todos los valores hacen referencia a los niveles de emisión o consumo por tonelada de producto.

Elemento	Unidad	Valor mínimo	Valor máximo
Consumo de energía y agua:			
Vapor	GJ	3	8
Electricidad	GJ	1	2
Agua	m <sup>3</sup>	5	50
Emisiones a la atmósfera:			
Total de VOC	g	170	540
Vertidos de la depuración del agua:			
Volumen de aguas residuales	m <sup>3</sup>	3	5
Niveles permitidos en la planta:			
COD	g/t	150	200
Residuos industriales:			
Peligrosos	kg	3,0	5,0
No peligrosos	kg	0,24	3,6
Residuos de caucho	kg	1,5	5,2

Tabla 7.3: Datos de emisión y consumo de las plantas de ESBR (por tonelada de producto)



## 8 CAUCHO POLIMERIZADO EN SOLUCIÓN CON BUTADIENO

[42, International Institute of Synthetic Rubber producers, 2004]

### 8.1 Información general

Los cauchos polimerizados en solución suelen ser homopolímeros de butadieno o copolímeros de estireno y butadieno. Según su estructura molecular, pueden presentar una gran variedad de comportamientos y propiedades. Sin embargo, se clasifican como una sola familia porque todos comparten una característica del proceso de polimerización: los monómeros, el catalizador y los demás ingredientes se disuelven en un disolvente orgánico.

Por orden de volumen de mercado, la familia está formada por polibutadieno (o caucho de butadieno, BR), caucho de estireno-butadieno en solución (SSBR) y copolímeros estirénicos en bloque (SBC). Además, se puede realizar otra subdivisión entre los polímeros que requieren vulcanización (BR, SSBR) y los que no (SBC). Este último tipo de polímeros se conocen también como cauchos termoplásticos, ya que poseen propiedades de caucho por debajo de una temperatura determinada, que hace que se ablanden y se puedan procesar como termoplásticos.

En la Tabla 8.1 se muestra la proporción del volumen de producción de los tipos principales de caucho sintético, incluido el ESBR.

<b>ESBR</b>	<b>Caucho de estireno-butadieno en emulsión</b>	<b>28 %</b>
<b>SSBR</b>	<b>Caucho de estireno-butadieno en solución</b>	<b>12 %</b>
<b>BR</b>	<b>Caucho de butadieno (polibutadieno)</b>	<b>24 %</b>
<b>SBC</b>	<b>Copolímero en bloque estireno-butadieno</b>	<b>5 %</b>
<b>EPDM</b>	<b>Terpolímero etileno-propileno</b>	<b>9 %</b>
<b>IIR</b>	<b>Caucho isobuteno-isopreno (butil/halobutil)</b>	<b>7 %</b>
<b>IR</b>	<b>Caucho isopreno (poliisopreno)</b>	<b>7 %</b>
<b>NBR</b>	<b>Caucho de butadieno-acrilonitrilo</b>	<b>5 %</b>
<b>CR</b>	<b>Caucho de cloropreno (policloropreno)</b>	<b>3 %</b>
Fuente: Estadísticas mundiales sobre caucho de 2002 (Worldwide Rubber Statistics 2002), IISRP Houston.		

**Tabla 8.1: Proporción del volumen de producción de los principales tipos de caucho sintético**

Estos cauchos se utilizan para:

- el BR se utiliza principalmente en la fabricación de neumáticos para automóviles, donde se emplea en mezclas con otros cauchos sintéticos para mejorar la resistencia a la abrasión y las propiedades dinámicas. También se usa para fabricar cintas transportadoras, revestimientos para suelos, laminados, tuberías, precintos y muchos más artículos. Además, el BR se utiliza para otra aplicación a gran escala fuera del sector de fabricación de caucho, concretamente como producto para mejorar la resistencia a los impactos de los termoplásticos, como el poliestireno, y producir poliestireno de alto impacto (HIPS) y ABS;
- el SSBR se emplea en la fabricación de neumáticos, especialmente, en la banda de rodadura, a la cual proporciona una buena combinación de resistencia antiderrape, resistencia contra el desgaste y resistencia de baja rodadura. También se utiliza mucho para fabricar revestimientos para suelos, laminados y suelas de calzado. Algunos tipos de SSBR se utilizan para la fabricación de adhesivos;
- el SBC es un caucho termoplástico y no requiere vulcanización. Se utiliza con frecuencia en la fabricación de calzado, adhesivos, modificación de bitumen y productos para sellado. Su naturaleza termoplástica permite reciclar este producto. Los bitúmenes modificados poseen propiedades elásticas y se utilizan para membranas de cubiertas y carreteras.

Los cauchos en solución representan, aproximadamente, un 42 % de toda la producción de caucho sintético. Cada año se producen en torno a 5 millones de toneladas en todo el mundo.

En Europa (incluida Rusia) hay 15 plantas donde se produce caucho en solución con una capacidad nominal combinada de 1,3 millones de toneladas al año. Doce de estas plantas se encuentran en los países de la UE-15 y producen casi un millón de toneladas por año. En el contexto del sector de los polímeros en Europa, esta producción representa un 2,3 % del total. En la Tabla 8.2 se presenta una visión esquemática de los productores europeos.

Empresa	Ubicación	País	Capacidad nominal kilotoneladas/año
Empresa A	Rávena	Italia	150
Empresa A	Grangemouth	Reino Unido	110
Empresa B	Dormagen	Alemania	55
Empresa B	Port Jerome	Francia	120
Empresa C	Schkopau	Alemania	110
Empresa C	Berre	Francia	65
Empresa D	Santander	España	110
Empresa E	Antwerp	Bélgica	80
Empresa F	Berre	Francia	65
Empresa F	Wesseling	Alemania	60
Empresa F	Pernis	Países Bajos	20
Empresa G	Bassens	Francia	75 <sup>(1)</sup>
Empresa H		Rumanía	60
Empresa I		Rusia	126
Empresa J		Rusia	120
Total			1326

(1) Estimado por el IISRP.  
Fuente: Estadísticas mundiales sobre caucho de 2002 (Worldwide Rubber Statistics 2002), IISRP Houston.

**Tabla 8.2: Empresas y capacidades de las 15 plantas que producen caucho en solución en Europa**

Las instalaciones de polimerización en solución disponen de un acceso fácil al butadieno, el estireno y el disolvente de reacción. Por lo tanto, las plantas suelen formar parte de complejos integrados químicos/de refinerías o estar ubicadas en sus proximidades. Además, para este tipo de procesos también resulta necesario disponer de un amplio abanico de productos químicos, como catalizadores, modificadores, interruptores, antioxidantes y aceites diluyentes.

Para este proceso se emplean dos tipos de sistemas de catalizador: el llamado Ziegler-Natta y los que se basan en alquil-litio. Las plantas que utilizan este último sistema suelen ser instalaciones multifuncionales que producen polibutadieno, SBR en solución y copolímeros estirénicos en bloque en cantidades que dependen de la demanda del mercado. Por este motivo, resulta difícil estimar las capacidades de cada uno de los tipos con precisión, y las capacidades de la planta se expresan en términos de caucho en solución en general.

### 8.1.1 Polibutadieno (caucho de butadieno, BR)

El BR se polimerizó por primera vez en Rusia en 1910. Actualmente, es el segundo caucho sintético con mayor volumen de producción, con un 24 % del total de todos los tipos. El consumo en la UE alcanza, aproximadamente, las 340 000 toneladas/año.

El BR es una materia prima (caucho virgen) con dos mercados principales: la industria de los productos de caucho y los productores de plástico. En la industria de los productos de caucho, se mezcla con otros tipos de caucho y con cargas de refuerzo, petróleo y productos químicos vulcanizantes para producir compuestos de caucho. A continuación, se da forma al compuesto de caucho y se vulcaniza con calor y bajo presión para producir el artículo acabado de caucho. En cambio, los productores de plástico incorporan una pequeña cantidad (de 5 % a 8 %) de BR

durante los procesos de polimerización para mejorar la resistencia a los impactos del plástico acabado. El material más producido es el poliestireno de alto impacto (HIPS).

En torno a un 70 % del BR se utiliza para fabricar neumáticos para automóviles, especialmente en el flanco del neumático, donde permite mejorar la resistencia a la flexibilidad y la fatiga, y en la banda de rodadura, donde mejora la resistencia ante el desgaste. Por otra parte, un 10 % del BR se emplea para fabricar productos industriales como cintas transportadoras, revestimientos para molinos, revestimientos para suelos, tuberías, sellos, laminados, calzados, pelotas de golf y un gran número de otros productos de caucho.

En torno a un 20 % se utiliza en la industria del plástico.

El BR es un producto de alto rendimiento. Se fabrica con un nivel de calidad muy elevado, ya que su principal aplicación son productos cruciales para la seguridad. En otros ámbitos de aplicación, como las cintas transportadoras, se espera que los productos ofrezcan un buen rendimiento durante muchos años bajo condiciones exigentes. Para lograr el rendimiento requerido y poder utilizar procesos de fabricación fáciles y regulares, los fabricantes de productos de caucho y la industria de los plásticos trabajan con unas especificaciones muy rígidas.

La producción de BR es una actividad de gran densidad de capital. Por ello, en Europa, este sector proporciona empleo a sólo 650 personas. Sin embargo, otras 300 000 personas participan en la fabricación de neumáticos, artículos industriales de caucho y plásticos de alto impacto.

### 8.1.2 Caucho estireno-butadieno en solución (SSBR)

El SSBR se produjo por primera vez en los años sesenta, después del descubrimiento del alquil-litio como catalizador de polimerización. Este caucho sintético ocupa la tercera posición en cuanto a volumen producido, y representa un 12 % del total de cauchos de todo tipo que se fabrican en el mundo (véase la Tabla 8.1). El consumo aproximado en la UE es de 190 000 toneladas/año.

El SSBR se puede dividir en dos categorías:

- copolímeros aleatorios (80 %). El mercado de los copolímeros aleatorios está totalmente dominado por la industria de los neumáticos (95 %). Estos tipos de polímero se suelen diluir con aceite compatible. Se mezclan con otros tipos de caucho, incluido el caucho natural, y se combinan con cargas de refuerzo (negro de humo y/o sílice), petróleo y productos químicos vulcanizantes para producir compuestos para bandas de rodadura y mejorar la resistencia de derrape y disminuir la resistencia de rodadura para optimizar el consumo de combustible;
- tipos parciales en bloque (20 %). Estos tipos de caucho se utilizan para revestimientos de suelos de caucho, refuerzos para alfombras, calzado y muchas más aplicaciones. Su uso en la modificación de bitumen y los adhesivos también está muy extendido.

El SSBR es un producto de alto rendimiento. Se fabrica con un nivel de calidad muy elevado, ya que su principal aplicación son productos cruciales para la seguridad. Para lograr el rendimiento requerido y poder utilizar procesos de fabricación fáciles y regulares, los fabricantes de productos de caucho y los demás sectores que emplean este producto trabajan con unas especificaciones muy rígidas.

La producción de SSBR es una actividad de gran densidad de capital. Por ello, en Europa, este sector proporciona empleo a sólo 500 personas. Sin embargo, otras 300 000 personas participan en la fabricación de productos que contienen SSBR.

### 8.1.3 Copolímero en bloque de estireno-butadieno (SBC)

Los SBC se crearon en EEUU a mediados de los sesenta. Se trata de los elastómeros termoplásticos de mayor volumen, polímeros con propiedades parecidas al caucho que se pueden procesar como termoplásticos. Gracias a estas propiedades, ofrecen dos ventajas respecto a los tipos convencionales: la vulcanización no es necesaria y los restos se pueden volver a procesar. El SBC representa, aproximadamente, un 5 % del total de la producción de caucho sintético (véase la Tabla 8.1). El consumo en la UE alcanza unas 280 000 toneladas/año.

El SBC se produce mediante técnicas de polimerización catalizada aniónicamente. Están compuestos por bloques de poliestireno y polidiolefina bien definidos. Se pueden producir dos tipos básicos de configuración: lineal y ramificado (o estrella). Los bloques de poliestireno y polidieno son químicamente incompatibles y, por lo tanto, se forma un sistema de dos fases. Los dominios de poliestireno duro se enlazan con la fase de polidieno de caucho y actúan como enlaces transversales multifuncionales. Por debajo de la temperatura de transición vítrea del poliestireno, los SBC actúan como caucho vulcanizado, mientras que por encima de esta temperatura, actúan como termoplásticos.

Existen tres tipos principales de SBC:

- copolímeros de estireno butadieno-estireno (SBS) en bloque (80 %);
- copolímeros de estireno isopreno-estireno (SIS) en bloque (11 %);
- versiones hidrogenadas de SBS y SIS (9 %), que son estireno etileno-butadieno-estireno (SEBS) o estireno etileno-propileno-estireno (SEPS).

Normalmente, los compuestos de SBC se mezclan continuamente en una extrusora helicoidal simple o doble. El SBC se comercializa en forma de gránulos o grumos. El compuesto seco se premezcla y, a continuación, se introduce en la extrusora, donde se lleva a cabo la mezcla perfecta y la total homogenización de los ingredientes. Los SBC se combinan con termoplásticos, como el poliestireno, y con cargas inorgánicas, como arcilla y blanco de yeso. Si fuera necesario, los compuestos se pueden plastificar con aceites parafínicos o nafténicos. Algunos tipos de SBC se suministran en forma de aceite diluido. Los tipos hidrogenados son resistentes al ozono y, en general, más resistentes al medio ambiente.

Los SBC se utilizan para producir bitumen modificado para cubiertas y carreteras (43 %), calzado (43 %), adhesivos (11 %) y una gran variedad de productos técnicos (3 %).

Los elastómeros termoplásticos, en general, no pueden competir con los compuestos de caucho vulcanizado cuando resulta necesario lograr el nivel más alto posible de propiedades físicas. Además, los SBC también presentan una temperatura de funcionamiento máxima relativamente baja, de unos 70 °C. A pesar de ello, ha conseguido penetrar considerablemente en el mercado.

## 8.2 Procesos y técnicas aplicados

Las plantas de caucho en solución suelen formar parte de instalaciones de producción más grandes, que suministran las materias primas necesarias (disolvente y monómeros), electricidad, vapor y agua depurada, y recogen los disolventes para purificarlos o combustionarlos. Sin embargo, algunas instalaciones generan su propio vapor y agua depurada e importan los monómeros y el disolvente.

Habitualmente, el proceso de caucho dieno en solución se puede dividir en las siguientes fases:

- purificación de los monómeros y el disolvente;
- polimerización;
- hidrogenación (si procede);
- sección de mezcla;
- eliminación del disolvente y aislamiento del producto;
- embalaje.



Los productos químicos utilizados son los siguientes:

- monómeros (estireno, butadieno e isopreno);
- catalizador (normalmente, litio n- o s-butil o catalizadores Ziegler-Natta con base de metales de transición, como neodimio, titanio y cobalto);
- disolvente (habitualmente, ciclohexano, hexano, heptano, tolueno, ciclopentano, isopentano o mezclas);
- aditivos para el proceso, como agentes de acoplamiento, modificadores de estructura, aceite diluyente, agentes de desoxidación y estabilizadores de producto.

La Figura 8.1 muestra un diagrama de flujo esquemático de una planta de caucho en solución. Más adelante, se incluye una descripción general de cada fase del proceso.

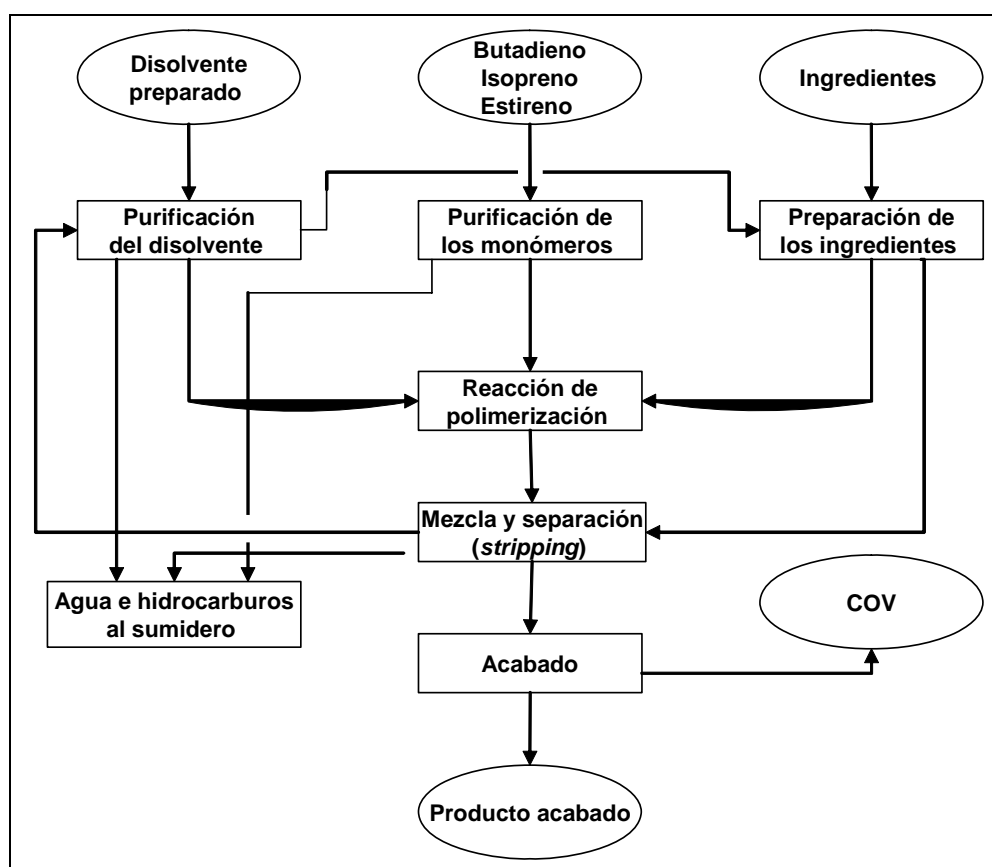


Figura 8.1: Diagrama de flujo principal de la polimerización en solución

La emisión principal de VOC se produce en la fase de acabado, pero las emisiones difusas (fugitivas) pueden ocurrir en cualquier etapa del proceso. En los casos pertinentes, la hidrogenación se produce en una fase separada, entre la polimerización y la mezcla.

### 8.2.1 Sección de purificación

Con frecuencia, los procesos en solución incluyen un proceso de polimerización aniómicamente catalizada. El catalizador es muy sensible a la presencia de impurezas polares en el flujo de suministro, especialmente, el agua. Por este motivo, resulta fundamental que el disolvente y los monómeros no incluyan estas especies de venenos para el catalizador. Incluso los catalizadores menos sensibles, como los Ziegler-Natta, requieren una fase de purificación de las materias primas antes de pasar a la fase de reacción.

La purificación se suele realizar en un modo continuo. El disolvente reciclado y preparado se introduce a través de un lecho con tamices moleculares. También se pueden utilizar columnas fijas de alúmina o columnas de destilación.

Los monómeros se suelen purificar continuamente para eliminar los terminadores de cadena, como el agua, el oxígeno, los estabilizadores, como el p-terc butilcatecol, y los compuestos polares. Para ello normalmente se utilizan lechos de alúmina o columnas de destilación.

### 8.2.2 Sección de polimerización

La reacción de polimerización se lleva a cabo en un modo discontinuo o continuo, dependiendo del proceso específico (si desea información más detallada, consulte el apartado 8.2). El reactor se carga con disolvente y catalizador. Dependiendo del polímero que se quiera conseguir, los monómeros se pueden añadir simultáneamente o de manera secuencial. Para fabricar copolímeros aleatorios, se añade un modificador de estructura, normalmente, éter. Estos productos químicos poseen el beneficio adicional de aumentar la cantidad de polimerización del 1,2-butadieno, es decir, que incrementan el contenido vinílico.

El calor de la reacción se elimina parcialmente gracias a los serpentines o camisas de refrigeración, los intercambiadores de calor situados en una bomba alrededor del circuito o mediante la refrigeración de cabeza, que se consigue condensando el disolvente evaporado. Si no se elimina el calor, la reacción será adiabática. La reacción se puede llevar a cabo en un reactor, aunque en la mayoría de casos se utilizan series de reactores. Dependiendo de la molécula que se desee conseguir, se añade un agente de acoplo. Si no se añade este agente, se puede introducir un compuesto polar para destruir cualquier especie viviente.

Para producir la cadena de polímero deseada y por motivos de seguridad del proceso, resulta fundamental controlar con precisión los valores de dosificación del monómero (el porcentaje de monómero respecto al disolvente), así como la temperatura y la presión. A menudo los reactores de polimerización disponen de los llamados «sistemas de desoxidación» para evitar situaciones incontroladas. Estos sistemas actúan introduciendo un componente polar que es capaz de reaccionar con las especies activas y, de este modo, detener la reacción. En algunos casos, también se añaden estabilizadores durante la descarga del reactor a los depósitos de mezcla (no en el caso de las categorías hidrogenadas de SBC).

### 8.2.3 Sección de hidrogenación

Para producir cauchos en solución hidrogenados, la solución de polímero se introduce en un reactor que funciona con unas temperaturas y presiones muy elevadas que permiten que la hidrogenación se realice con mucha rapidez. Las reacciones se pueden producir en un modo discontinuo, semicontinuo o continuo. Los catalizadores más habituales son especies de Ti y Ni, en algunos casos en combinación con alquiles de aluminio.

### 8.2.4 Sección de mezcla

A continuación, la solución polimérica pasa a la sección de mezcla, que contiene recipientes de almacenamiento de distintos tamaños. Las mezclas se combinan según las normas de mezclado de la planta. Obviamente, en este proceso resulta esencial realizar análisis del producto para comprobar si las mezclas siguen las especificaciones requeridas. En esta fase, también se pueden añadir aditivos de producto, como estabilizadores y aceites diluyentes.

## 8.2.5 Eliminación y recuperación del disolvente

Existen dos técnicas principales para eliminar el disolvente de la solución de caucho:

- separación (*stripping*) de vapor;
- extrusión con desvolatilización.

El criterio que se utiliza para seleccionar una u otra técnica depende básicamente de las propiedades del caucho y de los requisitos de proceso del cliente. Por ejemplo, para algunas aplicaciones finales, es necesario suministrar grumos expandidos y porosos de partícula de caucho (que sólo se pueden producir mediante separación (*stripping*) de vapor y secado mecánico), mientras que otras requieren un granulado sólido o un producto en balas.

### 8.2.5.1 Separación (*stripping*) de vapor

En algunos casos, cuando se transfiere la solución de caucho de los depósitos de mezcla a los separadores se añade aceite diluyente, que se mezcla utilizando mezcladores en línea. Las unidades de separación (*stripping*) suelen estar formadas por dos o tres recipientes de contacto de destilación de vapor que disponen de mezcladores y funcionan en serie. En el primer separador, la solución de caucho se bombea al recipiente agitado mediante distintas boquillas para generar pequeños grumos y facilitar la eliminación del disolvente. Para controlar el tamaño de los grumos y evitar que se incrusten en las paredes del recipiente y se peguen unos a otros, se puede añadir un tensoactivo aniónico al agua de separación, junto con una sal inorgánica soluble. Para mejorar la capacidad de secado en las líneas de secado de caucho posteriores, a veces se controla el pH inyectando un ácido (por ejemplo, ácido sulfúrico) y/o una base (por ejemplo, sosa cáustica).

En el primer separador, la cantidad de disolvente se suele reducir de 85 – 70 % en peso hasta <10 % en peso. Para optimizar el consumo energético, la temperatura en el primer separador se controla para que el disolvente hierva con el gasto mínimo de agua. El vapor inyectado en el primer separador suele ser una mezcla de vapor nuevo y vapor con vapores de disolvente que provienen del separador posterior. El proceso de evaporación del disolvente en el primer separador se controla termodinámicamente.

La mezcla vaporosa de vapor y disolvente que sale del primer separador se condensa y se recupera en recipientes de decantación, donde se separan el agua y el disolvente. El disolvente se recicla en depósitos de almacenamiento de disolvente húmedo para su uso posterior, y la fase acuosa se recicla en los separadores. La decantación se controla mediante un sistema detector de interfaz que se basa en la diferencia de densidad entre el agua y el disolvente.

En el segundo separador, se inyecta vapor nuevo para reducir el contenido de disolvente de los grumos de caucho hasta alcanzar un 0,3 – 0,5 % en peso. La eliminación del disolvente se controla por difusión. La temperatura en el segundo separador suele ser 20 °C más alta que en el primer separador para acelerar el proceso de difusión.

En algunos casos, se utiliza un tercer separador en serie con los dos recipientes de separación anteriores para reducir todavía más los contenidos residuales de disolvente.

Después de los separadores, se utiliza un depósito de suspensión acuosa de grumos como tanque de almacenamiento entre la primera separación (continua) y el equipo de secado/embalaje para evitar que la separación se detenga a causa de paradas cortas (<30 minutos) en las líneas de secado posteriores. La concentración de grumos en los depósitos de solución acuosa de grumos suele variar en un 5 % y un 10 % en peso. Los vapores que se generan en estos depósitos a causa de la evaporación instantánea de la solución acuosa en grumos procedente del segundo (o tercer) separador se pueden condensar o reciclar en los decantadores, o bien se pueden expulsar con un chorro de vapor y enviarlos al segundo (o tercer) separador.

### 8.2.5.2 Extrusión con desvolatilización

Una técnica alternativa a la separación (*stripping*) de vapor es la eliminación del disolvente mediante la extrusión con desvolatilización. Esta técnica se emplea con los tipos de caucho que poseen un índice de fusión elevado, que con frecuencia presentan cierta tendencia a pegarse o que se pueden granular fácilmente. Una de las ventajas de los productos granulados es que se pueden procesar fácilmente con sistemas de manejo de materiales sólidos neumáticos y/o automatizados, ya que tienden a estar compuestos por gránulos sueltos y no producen puentes en la maquinaria de proceso del cliente.

Cuando sale de los depósitos de mezcla, la solución de caucho se preconcentra desde un 15 - 30 % en peso hasta un 50 - 85 % en peso utilizando un preconcentrador. Esto se puede conseguir con un precalentamiento y una evaporación instantánea en un recipiente de expansión, que permite condensar los vapores de disolvente evaporados, o bien con preconcentradores mecánicos (por ejemplo, evaporadores de película).

A continuación, la solución de caucho concentrado se continúa procesando en una extrusora con respiraderos para eliminar el disolvente residual. Los barriles de la extrusora se calientan con aceite caliente o camisas de vapor. Parte de la energía necesaria para evaporar el disolvente se genera en las llamadas «zonas de calentamiento» de la extrusora. Estas zonas disponen de elementos helicoidales de rotación contraria, que crean una fricción adicional en la zona. Además, también se utilizan para separar las distintas salidas de aire de la extrusora con un sello de polímero para, de este modo, facilitar la reducción progresiva de la presión de vapor. A medida que el caucho se desplaza hacia las hélices de la extrusora, la presión va disminuyendo y el disolvente se va eliminando progresivamente.

En la extrusora se añaden algunos aditivos a la mezcla de caucho para evitar que los gránulos se incrusten tras la granulación o el almacenamiento (por ejemplo, una cera).

Al final de la extrusora, el caucho se extrusiona mediante una placa matriz y se granula. Los gránulos se enfrían con agua pulverizada o bien se utilizan granuladores bajo agua. De este modo, se evita que los gránulos se peguen unos a otros.

Los niveles habituales de disolvente residual en los gránulos de caucho son <0,3 % en peso. Los vapores de disolvente que provienen de las cúpulas de los respiraderos de la extrusora se comprimen y se condensan. Estas cúpulas funcionan desde una presión casi atmosférica (primer respiradero) hasta una presión de 60 mbar (último respiradero).

Los gránulos se secan en un secador de centrifugación y, a continuación se embalan o bien se almacenan temporalmente en silos.

### 8.2.5.3 Eliminación del agua para cauchos con separación de vapor

Una vez los grumos de caucho han salido de los depósitos de solución acuosa de grumos, se pueden utilizar distintas técnicas para separar el agua. En general, el primer tratamiento consiste en un secado a presión de la solución acuosa de caucho, con extrusoras equipadas con barriles perforados, seguido de un calentamiento mecánico y un secado por evaporación instantánea en una segunda extrusora. Finalmente, el producto se seca con aire caliente y se refrigera en una cinta vibrante o en un elevador en espiral.

El contenido de materia volátil habitual después del proceso de secado es de <1 % en peso. Un agente antibloqueo se añade a los grumos y productos granulados mediante una mezcla mecánica antes del embalaje para evitar que el caucho se pegue durante el almacenamiento. Los cauchos en balas se envuelven en una película de polietileno antes del embalaje.

### 8.2.5.4 Embalaje

Las opciones de embalaje dependerán de la forma del producto de caucho final y de las instalaciones de manejo de que disponga el cliente: algunas pueden ser balas en cajas, grumos en cajas, grumos en bolsas de papel en palés, grumos en contenedores plegables, gránulos en cajas o gránulos a granel.

Para esta parte del proceso, resulta imposible determinar cuál es la *mejor* técnica de producción, ya que se adaptan a la combinación específica de la aplicación final del caucho.

### 8.2.6 Parámetros técnicos de las plantas típicas en solución

En la Tabla 8.3 se muestran los parámetros técnicos de las plantas típicas en solución:

Tipo de planta	Planta de polibutadieno	Planta de SBR en solución	Planta de copolímero estirénico en bloque
Tipo de producto	Polibutadieno alto cis, polibutadieno bajo cis	SSBR, discontinuo o continuo, dependiendo de las características requeridas	Caucho termoplásticos de estireno-butadieno y estireno-isopreno
Tipo y tamaño del reactor	Reactores de agitación continua en series, 10 - 100 m <sup>3</sup>	Reactores agitación continua en serie o reactores discontinuos, 10 - 100 m <sup>3</sup>	Reactores de agitación continua en serie o reactores discontinuos, 10 - 50 m <sup>3</sup>
Adición de monómero	Butadieno	Adición simultánea de estireno y butadieno	Secuencial
Número de reactores utilizados	Hasta 10	Hasta 10, dependiendo del proceso	Hasta 5
Presión de polimerización	Hasta 5 bar	Hasta 5 bar	Hasta 5 bar
Temperatura de polimerización y sistema de control de la temperatura	Entre 30 y 100 °C; evaporadores externos, serpentines refrigeradores, adiabático	Entre 30 y 100 °C; sistema de control basado en evaporadores externos, serpentines refrigeradores, adiabático	Entre 30 y 120 °C, 40 y 90 °C evaporadores externos, serpentines refrigeradores, adiabático
Catalizadores/iniciadores	Dependiendo del proceso, catalizadores Ziegler-Natta con base de titanio, neodimio, cobalto o catalizadores aniónicos como litio n-butyl	Varios iniciadores aniónicos (normalmente, litio n-butyl)	Normalmente, iniciadores aniónicos como litio n-butyl o litio s-butyl
Modificadores de estructura	No se utilizan modificadores	Varios éteres, por ejemplo, THF, TMEDA	Varios éteres, por ejemplo, THF, TMEDA
Interruptores	Agua y/o ácidos grasos	Agua y/o ácidos grasos	Agua, ácidos grasos, alcoholes, fenoles
Conversión de monómero a polímero	95 - 99 %	95 - 99 %	95 - 99 %
Antioxidante	Derivados de p-fenilenediamina, tipos de fenol, tipos de fosfito	Derivados de p-fenilenediamina, tipos de fenol, tipos de fosfito	Tipos de fenol, tipos de fosfito
Aceite diluyente	Muy aromático, nafténico, extracto aromático destilado tratado, solvato con extracto suave	Muy aromático, nafténico, extracto aromático destilado tratado, solvato con extracto suave	Aceites parafínicos y nafténicos
Capacidad por línea de reactor	Normalmente, 30 000 t/año	Normalmente, 30 000 t/año	Normalmente, 30 000 t/año

Tabla 8.3: Parámetros técnicos de las plantas típicas en solución

### 8.3 Niveles actuales de emisión y consumo

Los datos que se incluyen en la Tabla 8.4 han sido proporcionados por 16 plantas ubicadas en la UE e indican los niveles actuales de emisiones. Todas las plantas cumplen con los permisos locales.

Datos por tonelada de caucho producido	Mín.	Máx.
Consumo de energía y agua:		
Vapor, (GJ)	9,0	21,6
Electricidad, (GJ)	1,3	2,7
Vertido total de agua, (m <sup>3</sup> )	5,8	21,3
Agua de proceso, (m <sup>3</sup> )	0,05	7,0
Emisiones a la atmósfera:		
Total de VOC, (kg)	0,31	30,3
Vertidos del tratamiento del agua:		
COD, (kg/t de producto)	0,43	1,25
Residuos vertidos:		
Residuos de caucho, kg	1,2	5,8

Tabla 8.4. Niveles de emisión proporcionados por 16 plantas en la UE

## 9 POLIAMIDAS

[4, APME, 2004, 16, Universidad de Stuttgart, 2000]

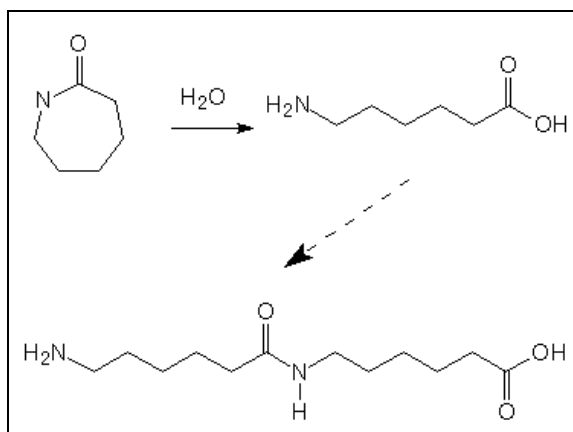
### 9.1 Información general

Las poliamidas se caracterizan químicamente por su estructura macromolecular, integrada por un grupo amida (-NH-CO-), que se forma con la reacción de un grupo carboxílico con un grupo amino como unidad funcional recurrente que proporciona las propiedades químicas específicas a los productos finales. Las poliamidas lineales, conocidas generalmente con el nombre de *nylones*, por el nombre comercial original de DuPont, son la categoría más común de la familia.

Normalmente, hay dos métodos químicos distintos de formar un grupo amida. Por lo tanto, las poliamidas lineales se pueden dividir en dos grupos:

- tipo AB;

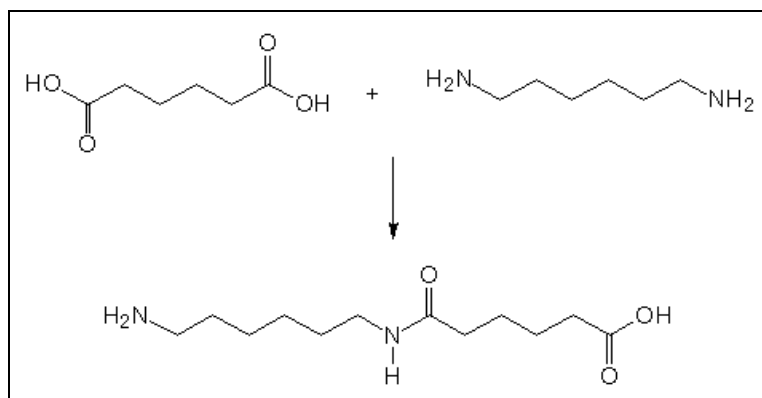
Este tipo de poliamidas se producen mediante la polimerización de lactamas o  $\omega$ -aminoácidos. La A indica el grupo amino y la B, el grupo carboxílico, y ambos forman parte de la misma molécula de monómero. El producto más importante de este grupo es la poliamida 6 (PA 6). La cifra 6 indica el número de átomos de carbono del monómero original, en este caso,  $\epsilon$ -caprolactama. También se incluyen en este grupo la poliamida 11 y la poliamida 12. La reacción básica, apertura de anillo y poliadición de la  $\epsilon$ -caprolactama se puede observar en la Figura 9.1.



**Figura 9.1:** Reacción básica de las poliamidas de tipo AB

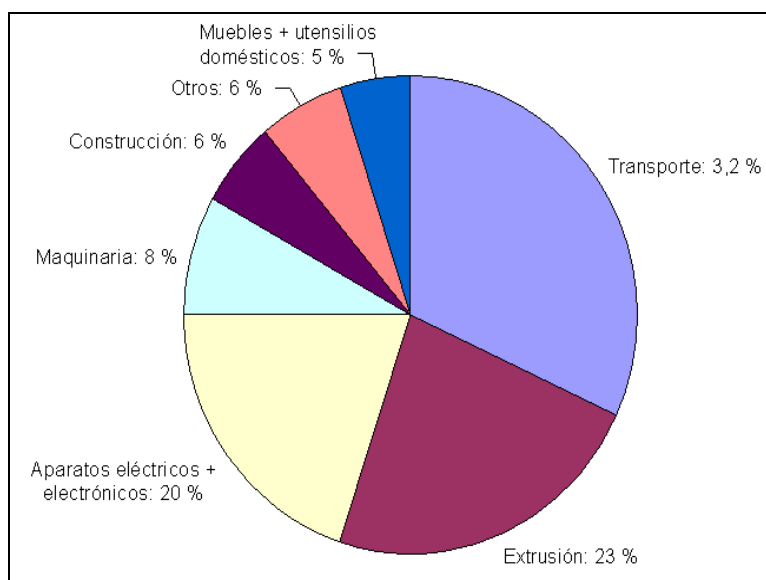
- tipo AA-BB.

Las poliamidas de tipo AA-BB se producen mediante la polimerización de un diamino, que se indica con las letras AA, y un ácido dicarboxílico, con las letras BB. La poliamida 66 es la poliamida de este tipo que más se fabrica. En este caso, la cifra 66 indica que el producto posee seis átomos de carbono entre los dos grupos amino del diamino, y seis átomos de carbono del ácido dicarboxílico. La reacción básica 1,6 – hexanediamino y ácido adípico se muestra en la Figura 9.2.



**Figura 9.2: Reacción básica de las poliamidas de tipo AA-BB**

Los nailones fueron los primeros plásticos semicristalinos sintéticos, las primeras fibras sintéticas y los primeros plásticos industriales. En la actualidad, las poliamidas se utilizan para distintas aplicaciones. En la Figura 9.3 se incluyen las más importantes.



**Figura 9.3: Aplicaciones principales de las poliamidas**

Las poliamidas se pueden moldear fácilmente. Son duras, quebradizas y resistentes a la abrasión, el encogimiento y el calor. Determinadas poliamidas son especialmente flexibles y resistentes a los impactos. Además, las poliamidas son resistentes a la deterioración por alcalinos, productos de petróleo y disolventes orgánicos. Sin embargo, el fenol caliente, los formaldehídos, la luz ultravioleta y los ácidos minerales destruyen las poliamidas. La mayoría de poliamidas son autoextinguibles ante el fuego.

En Europa occidental, hay siete empresas que producen poliamida. En total, el sector de la poliamida de Europa occidental produjo 1399 kilotoneladas en 2002. En la Tabla 9.1 se puede consultar un resumen de los datos de producción entre los años 2000 y 2002.

Año	2000	2001	2002
Volumen de producción	1369 kt	1307 kt	1399 kt

**Tabla 9.1: Producción de poliamida en Europa occidental en 2000 – 2002**



## 9.2 Procesos y técnicas aplicados en la producción de poliamidas

### 9.2.1 Poliamida 6

La poliamida 6 es una de las poliamidas más utilizadas debido a la buena disponibilidad de la materia prima (caprolactama), la amplia gama de aplicaciones y la facilidad y viabilidad económica de la producción, transformación y reciclaje de esta poliamida.

#### 9.2.1.1 Procesos generales

La poliamida 6 se puede producir con un proceso de polimerización continuo o discontinuo. Para formulaciones variables de polímero, con una amplia variedad de peso molecular, y, en su mayoría, categorías de formulación, se suele preferir la polimerización discontinua. Los reactores de polimerización continua –columnas VK (Vereinfacht Kontinuierlich)– ofrecen un menor surtido de mezcla de producto, pero una mayor productividad y se utilizan para producir fibras textiles o industriales. Los procesos continuos pueden funcionar con uno o dos reactores en series.

A continuación se indican las fases principales del proceso de producción de poliamida 6.

##### 9.2.1.1.1 Polimerización

El anillo de caprolactama se abre en presencia de agua (hidrólisis), las moléculas lineales se agrupan (poliadición) y producen una cadena macromolecular cuya longitud depende de la presencia de un terminador de cadena (por ejemplo, un ácido acético).

##### 9.2.1.1.2 Cortado

El polímero fundido se extrusiona mediante una placa con agujeros (hiladora), que produce gránulos cilíndricos (virutas).

##### 9.2.1.1.3 Extracción

Dada la situación de equilibrio de la reacción de poliadición, la conversión de caprolactama a PA 6 es de un 89 a un 90 %. El resto está formado por monómero y oligómeros cíclicos. Estos oligómeros se deben eliminar mediante extracción con agua caliente, es decir, lavando las virutas en un flujo a contracorriente de agua desmineralizada.

##### 9.2.1.1.4 Secado

La humedad presente en las virutas al final del proceso de extracción (entre un 12 y un 13 % de agua) se elimina con un flujo de nitrógeno caliente. La pureza del nitrógeno debe ser muy elevada, ya que la PA 6 es muy sensible al oxígeno.

##### 9.2.1.1.5 Procesamiento del agua extraída

La caprolactama y los oligómeros separados mediante agua de lavado se suelen reutilizar en el proceso. Para ello, se concentran con la evaporación del agua en intercambiadores de calor adecuados (columnas de concentración). El agua extraída también se puede depurar con un proceso de despolimerización clásica y tecnologías de destilación de la lactama.

### 9.2.1.2 Polimerización continua de la PA 6

Las materias primas (caprolactama, agua desmineralizada, regulador de viscosidad y opacificante) se combinan y se introducen continuamente en la parte superior del reactor: la columna de polimerización.

La reacción tarda unas 15 – 20 horas y se realiza con una temperatura por debajo de los 300 °C, que se mantiene constante utilizando aceite diatérmico (medio de transferencia de calor) para calentar el reactor. Cuando avanza por el reactor hacia las partes inferiores y entra en contacto con distintas temperaturas, la solución de caprolactama se calienta y se polimeriza en poliamida 6. La poliamida se extrae del fondo de la columna con una hilera, se refrigera inmediatamente y se corta en gránulos con una máquina de cortado. El humo que se genera durante la refrigeración se recoge y se envía a la planta de tratamiento.

Puesto que no toda la caprolactama se polimeriza en poliamida, los gránulos se lavan contra corriente con agua desmineralizada en un extractor. Después del lavado, el agua desmineralizada contiene concentraciones elevadas de caprolactama y, por lo tanto, se envía a una línea de concentración para recuperar tanto la caprolactama como el agua desmineralizada para volverlas a utilizar en el proceso.

Los gránulos limpios se introducen en un último reactor, donde se secan en un flujo de nitrógeno caliente. Finalmente, los gránulos secos se envían a los silos de almacenamiento mediante sistemas de transporte neumático.

En la Figura 9.4 se incluye un diagrama de flujo simplificado del proceso.

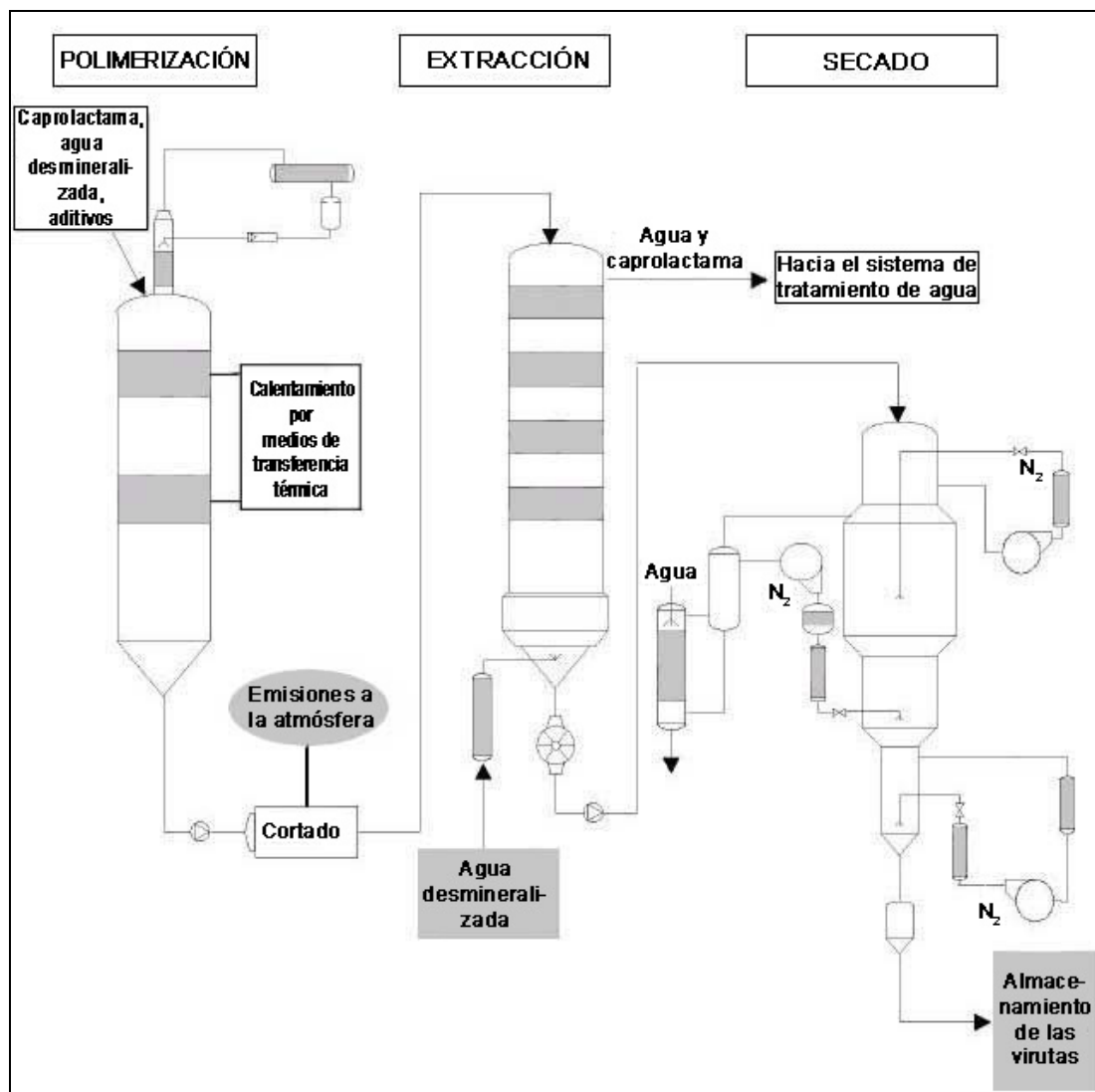


Figura 9.4: Diagrama de flujo del proceso continuo de PA 6

### 9.2.1.3 Polimerización discontinua de la PA 6

Las materias primas (caprolactama, agua desmineralizada, etc.) se mezclan en un homogenizador. A continuación, la mezcla se transfiere a un reactor autoclave en el cual la temperatura (250 – 270 °C) y la presión están reguladas para obtener un polímero con las especificaciones necesarias.

Cuando el producto posee la especificación deseada, la reacción se detiene y se deja entrar nitrógeno en el reactor. El polímero se transfiere a un depósito de extrusión. El polímero fundido se extrusiona en forma de hilos a través de la hiladora, se refrigera en agua y se corta en virutas.

El humo que se genera en esta fase se recoge y se envía a una planta de tratamiento adecuada.

Puesto que no toda la caprolactama se polimeriza en poliamida, los gránulos se lavan contra corriente con agua desmineralizada en un extractor. Después del lavado, el agua desmineralizada contiene concentraciones elevadas de caprolactama y, por lo tanto, se envía a una línea de concentración para recuperar tanto la caprolactama como el agua desmineralizada para volverlos a utilizar en el proceso.

Los granos limpios se introducen en un último reactor, donde se secan en un flujo de nitrógeno templado. Finalmente, los gránulos secos se envían a los silos de almacenamiento con cintas de transporte neumático.

En la Figura 9.5 se incluye un diagrama de flujo simplificado del proceso.

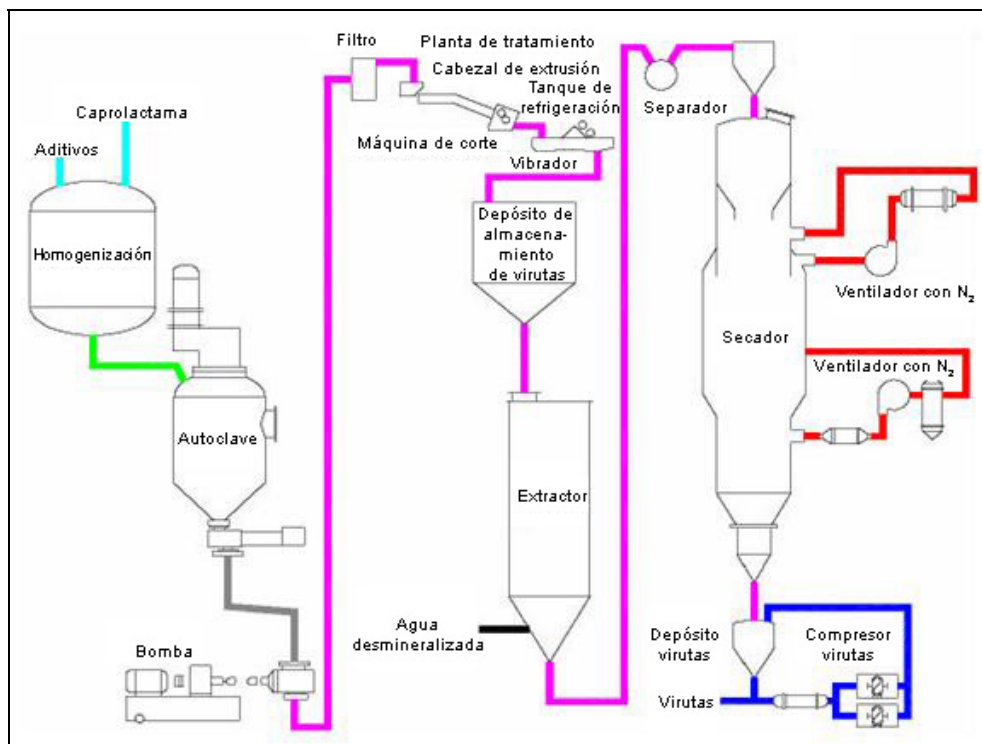


Figura 9.5: Diagrama de flujo del proceso discontinuo de PA 6

### 9.2.2 Poliamida 66

#### 9.2.2.1 Procesos generales

A pesar de que hay otros tipos de poliamidas que también han adquirido cierta importancia en el mercado internacional para aplicaciones específicas, la poliamida 6 y la poliamida 66 todavía representan más del 90 % de la producción mundial de poliamidas.

La materia prima principal para la producción de poliamida 66 es una solución acuosa de la sal orgánica que se obtiene con la reacción de 1,6 hexametildiamina y 1,6 ácido hexanodicarboxílico (ácido adípico), también conocida como sal AH, sal 66 o sal de nailon.

La sal de nailon se prepara como solución homogénea con una concentración de 52 – 53 %. El producto es sensible al oxígeno y se mantiene en depósitos de almacenamiento bajo una atmósfera de nitrógeno.

La poliamida 66 se produce mediante la polimerización del monómero de sal de nailon en solución. De este modo, se pueden obtener distintas categorías de polímero, con características que dependen del procesamiento que se lleve a cabo posteriormente (hilado, formulación, etc.), y de la aplicación específica del producto final en los grupos de productos en los que se utiliza poliamida 66 (alfombras textiles, fibras industriales, resinas industriales, etc.).

Generalmente, la PA 66 se puede fabricar mediante dos procesos distintos:

- polimerización continua;

- polimerización discontinua.

Para obtener un polímero con una elevada masa molar, es necesario aplicar una fase adicional:

- postpolimerización en estado sólido.

### 9.2.2.2 Polimerización continua de PA 66

La solución de sal de nailon se introduce constantemente en el reactor y se convierte continuamente en poliamida 66 a través de la secuencia de fases del proceso. El proceso continuo resulta más adecuado para producir el mismo tipo de polímero en cantidades a granel, por ejemplo, poliamida 66 estándar (tipo de viscosidad media) o poliamida 66 para hilos. El filamento de poliamida se puede obtener en una planta de solidificación rápida en fibras continua directamente conectada con la planta de polimerización.

La sal de nailon del depósito de almacenamiento, con una concentración del 52 % y una temperatura de 65 °C, se bombea a la primera fase de concentración, donde, tras calentar la solución a unos 110 °C, parte del agua se evapora y la concentración de la sal aumenta hasta un 72 %. El vapor de agua que sale del concentrador se condensa y el agua condensada se recoge en un depósito.

La solución de sal se bombea a través de una secuencia de precalentadores, que aumentan la temperatura de la solución hasta 212 °C, antes de introducirla al reactor de polimerización. Este reactor es una tubería que funciona a una presión de unos 18 bars y está dividida en distintas zonas (normalmente, tres) y calentada con distintos niveles de temperatura, de 212 °C a 250 °C.

Cuando atraviesa la tubería de reacción, se inicia la condensación entre los dos componentes de monómero y la sal de nailon se convierte progresivamente en poliamida 66 y agua. Para aumentar la conversión a prepolímero, el agua se elimina del reactor en forma de vapor, con lo cual se separa parte de la hexametildiamina, que se debe compensar añadiendo más producto.

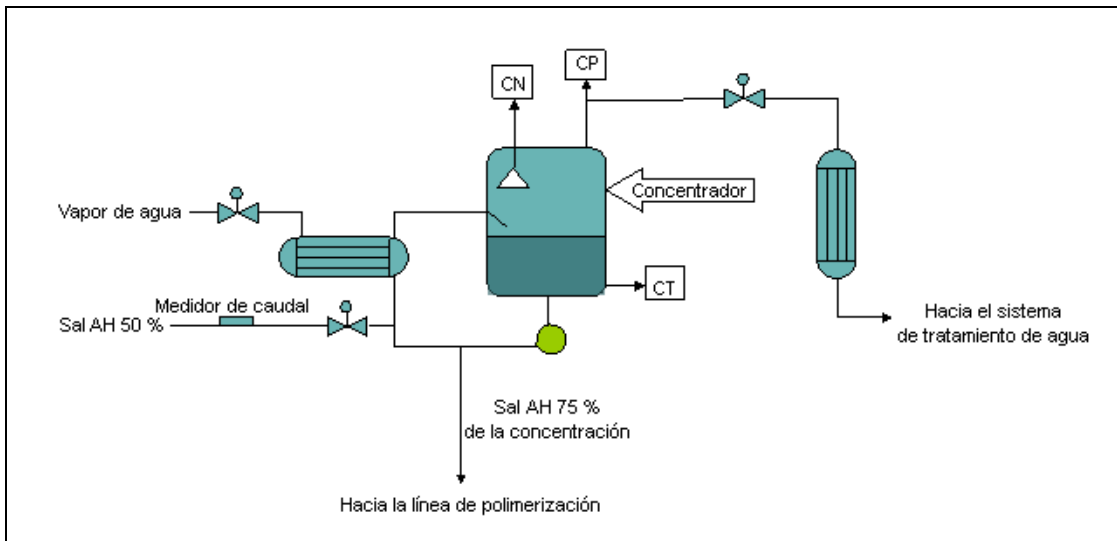
El proceso de vertido de agua y el nivel de la polimerización se controlan con los parámetros establecidos de temperatura y presión. En la salida del reactor, el vapor de polímero se despresuriza en una caldera de vaporización instantánea. En este equipo, la temperatura aumenta hasta los 280 °C y la presión disminuye hasta 1 bar. El vapor producido se separa del polímero en un ciclón u otro dispositivo adecuado y se condensa con agua de refrigeración.

La viscosidad final deseada se obtiene pasando el flujo de polímero fundido a través de un acabador, donde, a una temperatura de 285 °C, el agua residual se pierde y la poliamida alcanza el peso molecular medio correcto.

Cuando el producto no se enrolla directamente en filamentos, el polímero se extrusiona a través de una hilera hasta obtener hilos que se enfrían inmediatamente en agua y se granulan utilizando una máquina de cortar. Los gránulos húmedos de polímero se recogen en un depósito intermedio y se envían a las unidades de secado, donde la poliamida 66 se seca con un flujo de nitrógeno. Los gránulos secos se transportan con cintas neumáticas hasta los silos de almacenamiento.

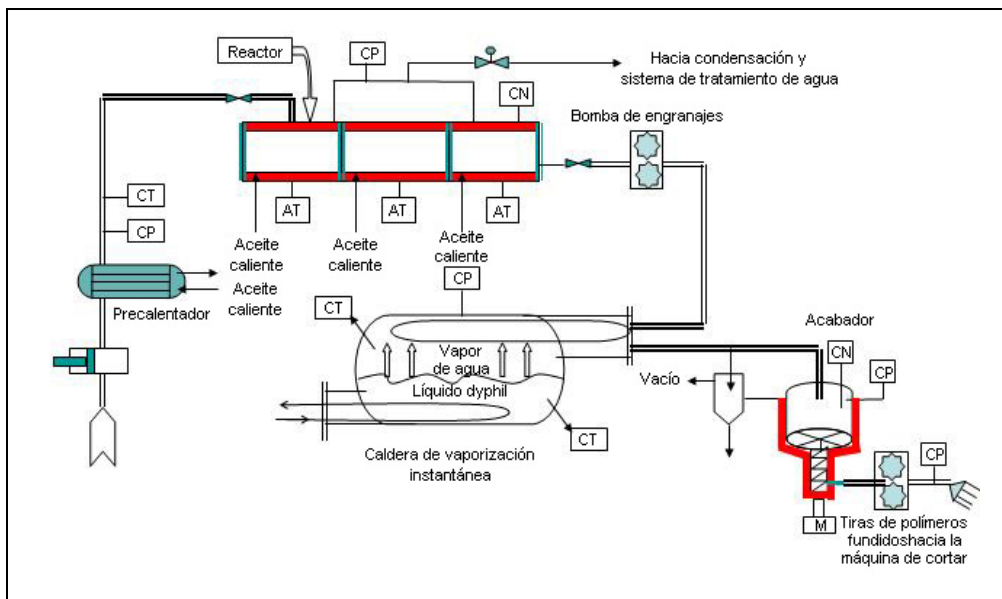
Toda el agua condensada que se genera durante las distintas fases del proceso de polimerización se recoge en un depósito y se transfiere al depósito de aguas residuales principal. Los gases de los respiraderos de los tanques de condensado del proceso van a parar al colector principal de salidas de aire, que dispone de un lavador y un sistema de purificación con agua para depurar los gases que se liberan a la atmósfera.

En la Figura 9.6 se incluye un diagrama de flujo simplificado del proceso de concentración de sal, antes del proceso de polimerización que se ilustra en la Figura 9.7.



(CN = control de nivel, CP = control de presión, CT = control de temperatura)

Figura 9.6: Diagrama de flujo del proceso de concentración de sal para la producción de PA 66



(CN = control de nivel, CP = control de presión, CT = control de temperatura, AT = aislamiento térmico)

Figura 9.7: Diagrama de flujo del proceso continuo de producción de PA 66

### 9.2.2.3 Polimerización discontinua de PA 66

La polimerización discontinua se lleva a cabo en reactores de autoclave que funcionan en un ciclo de fases con niveles elevados de temperatura, en los cuales los parámetros de tiempo y presión se ajustan con precisión para convertir progresivamente el monómero en polímero. El diseño de la planta se realiza con el objetivo de optimizar las secuencias de distintos autoclaves y, de este modo, proporcionar más continuidad a la producción. La reducida cantidad de producto que se fabrica en cada operación discontinua y la elevada flexibilidad del proceso convierten los procesos discontinuos en métodos adecuados para producir poliamidas especiales. La polimerización discontinua también resulta apropiada para fabricar copolímeros

de poliamida 66 y poliamida 6 utilizando parcialmente caprolactama como materia prima, junto con sal de nailon.

La solución acuosa sal de nailon, con una concentración del 52 – 53 %, constituye la materia prima principal para la polimerización discontinua de poliamida 66. Debido al tipo de proceso y a las características del polímero final, también se introducen otros productos químicos y aditivos (incluidos agentes antiespumantes, reguladores del peso molecular, lubricantes, agentes deslustradores, etc.) en cantidades controladas antes de que empiece la polimerización. La naturaleza y la cantidad de algunos de estos aditivos dependen de la aplicación final de la poliamida 66, especialmente, por lo que se refiere al regulador del peso molecular (un ácido monocarboxílico), que es el responsable de la constancia de la viscosidad final del polímero.

La polimerización discontinua se lleva a cabo en autoclaves, donde la solución de sal de nailon, transferida del depósito de almacenamiento, se procesa a distintas temperaturas y presiones. La secuencia del ciclo de funcionamiento se establece, en primer lugar, para evaporar parte del exceso de agua de la solución (por ejemplo, hasta una concentración del 70 %). A continuación, como consecuencia del suministro continuo de calor, la temperatura aumenta lentamente y hace que la presión también incremente. Bajo estas condiciones, se inicia la policondensación. Para permitir que la reacción continúe, el agua se sangra del reactor en forma de vapor gracias a una válvula de control que mantiene una presión constante. Cuando la temperatura de la masa ha alcanzado, aproximadamente, los 275 °C, la presión se reduce progresivamente hasta lograr una presión atmosférica. El índice de despresurización es un parámetro fundamental y se controla totalmente gracias a un software específico.

En esta fase, se obtiene la viscosidad deseada de la poliamida manteniendo el polímero en una condición constante para el período de acabado. La presión durante el acabado es ligeramente superior a la atmosférica o bajo vacío, dependiendo del proceso y de la presencia de catalizadores. A continuación, el autoclave se presuriza y el producto fundido se extrusiona con una hilera en cuerdas que se refrigeran inmediatamente y se cortan en gránulos.

En una planta moderna, todos los parámetros de proceso del ciclo y todas las líneas de producción se controlan y supervisan con un sistema de control distribuido (DCS).

Los gránulos se separan del agua y se almacenan temporalmente y, dependiendo del tipo de polímero, se envían con cintas transportadoras neumáticas hasta las distintas unidades de postratamiento. Estos tratamientos incluyen el secado de la poliamida 66 hasta conseguir un valor determinado de humedad final, y la postpolimerización en estado sólido. Este último proceso se puede utilizar para incrementar el peso molecular medio y producir poliamida 66 con una elevada viscosidad para aplicaciones especiales. Ambas operaciones se pueden llevar a cabo de modo continuo o discontinuo, pero en todos los casos el oxígeno se debe eliminar para evitar que el polímero se degrade. En el proceso continuo, un flujo de nitrógeno, portador de la pequeña cantidad de agua generada, puede sustituir el uso de vacío.

Los gránulos de la poliamida 66 final, de distintas categorías, se envían a los silos de almacenamientos con cintas transportadoras neumáticas.

El vapor de agua que se genera en el autoclave durante el ciclo de polimerización se condensa y se recoge en un depósito de servicio. Esta agua se envía al depósito de aguas residuales principal para que reciba la homogenización adecuada antes de enviarla al sistema de depuración de aguas residuales.

Las emisiones gaseosas están justificadas durante la introducción, la descarga con nitrógeno y la despresurización de los autoclaves. Estas emisiones, junto con las salidas de aire del sistema de condensado de agua del proceso y otras succiones en algunos puntos específicos del lugar de trabajo, se lavan conjuntamente en un lavador antes de ser liberadas a la atmósfera a través de una chimenea.

El nivel de contaminantes en el agua de lavado se mantiene en una concentración controlada y parte del circuito de agua se purga con agua. La purga de agua se combina con el flujo principal de aguas residuales.

La Figura 9.8 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso.

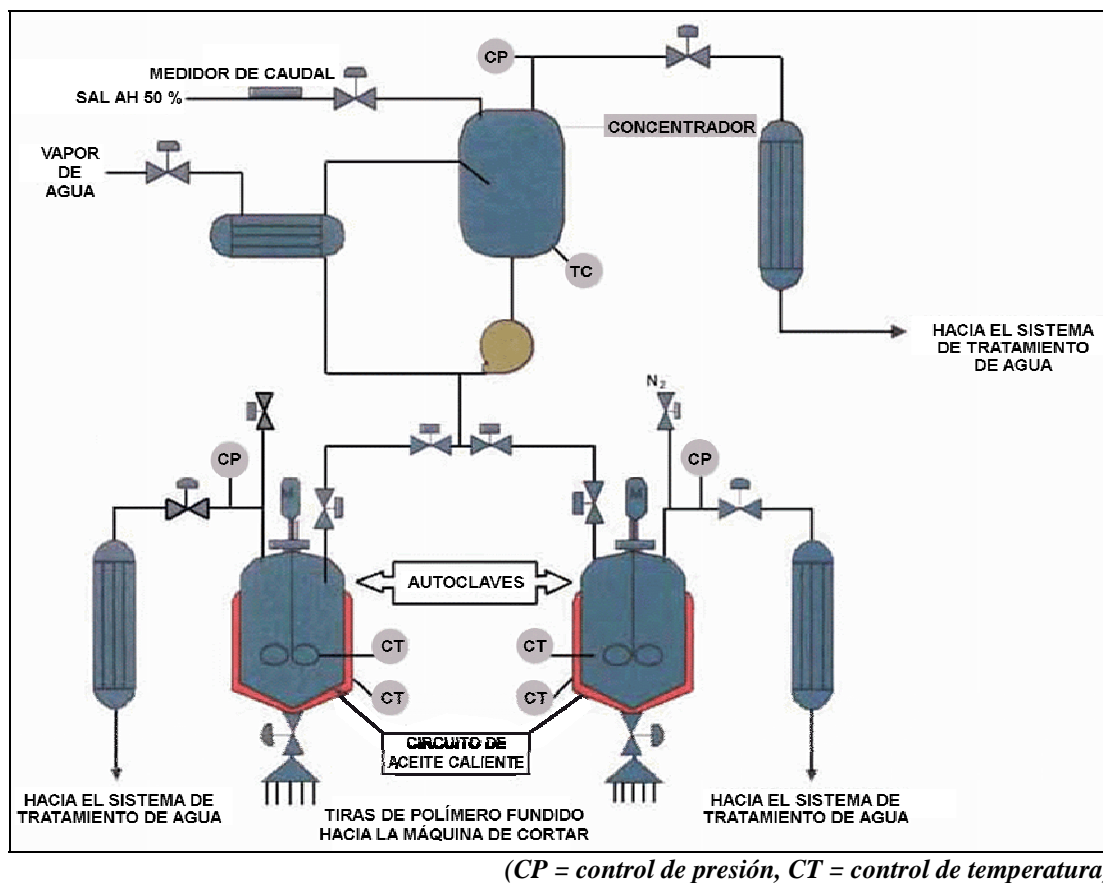


Figura 9.8: Diagrama de flujo del proceso discontinuo de policondensación de PA 66

### 9.2.3 Técnicas de hilado

#### 9.2.3.1 Procesos generales

El uso más común de las poliamidas es la producción de hilos y fibras para distintas aplicaciones:

- fibras textiles, fibras continuas utilizadas en el sector textil;
- fibras industriales, fibras continuas utilizadas para aplicaciones técnicas;
- fibras discontinuas, utilizadas para revestimientos textiles de suelos y prendas de vestir;
- fibras de hilo continuo voluminoso (fibras BCF) para revestimientos textiles de suelos.

A continuación se incluyen las principales fases del hilado de poliamidas.

##### 9.2.3.1.1 Almacenamiento y postpolimerización

Los gránulos de poliamida se deben almacenar en una atmósfera inerte, es decir, en silos inertizados con nitrógeno de alta pureza. La poliamida 6 se puede utilizar en el proceso de hilado directamente después del proceso de polimerización. Sin embargo, la poliamida 66 se



suele secar para aumentar su viscosidad entre un 10 y un 20 %, según los requisitos del producto final (los hilos de gran tenacidad requieren una viscosidad más elevada).

#### 9.2.3.1.2 Hilado

Las virutas de poliamida se funden en un equipo especial a unos 300 °C y, a continuación, se envían, a través de una tubería calentada, hasta las cabezas de hilado, donde los sistemas de solidificación rápida en fibras producen los hilos. Cada hilo está formado por un número distinto de filamentos que provienen de la misma hilera. Este paso proporciona unas propiedades específicas al producto final.

La dimensión del hilo se suele determinar en deniers (peso en gramos de 9000 metros de hilo). Los hilos con deniers reducidos (<100) suelen ser hilos textiles, mientras que los hilos con deniers elevados (hasta algunos miles) son hilos BCF y técnicos.

#### 9.2.3.1.3 Estirado y enrollado

Después de ser enfriados con aire acondicionado, los hilos reciben distintos tratamientos para alcanzar las especificaciones necesarias:

- enmarañamiento con aire comprimido para entrelazar los filamentos de cada hilo;
- acabado con productos químicos para proporcionar propiedades antiestáticas y antibacterianas;
- estirado termomecánico/texturizado/fijado térmico para lograr las propiedades mecánicas necesarias.

El hilo se suele enrollar en bobinas, pero también se puede cortar y procesar en balas (fibras discontinuas).

#### 9.2.3.2 Procesamiento de los hilos textiles

Las fibras de poliamida se producen fundiendo e hilando el polímero, normalmente proporcionado en forma de gránulos (virutas).

Los gránulos de poliamida se introducen en un mezclador (extrusora) en el cual se funden. En algunos procesos, el polímero fundido se obtiene directamente de la polimerización (hilado directo) o, en el caso de la poliamida 66, de la postpolimerización.

La poliamida se bombea a través de tuberías calentadas hasta los cabezales de hilado, donde se hila con la ayuda de las hiladoras. El flujo en cada uno de los cabezales de la hiladora se regula con bombas de medición. Los filamentos se refrigeran inmediatamente con aire y se juntan para producir una o más líneas de hilo. El humo que se genera durante el proceso de refrigeración se recoge y se envía a una planta de tratamiento.

Las líneas de hilo se entremezclan con aire comprimido y, a continuación, se lubrican con productos químicos especiales (ensimaje de la hilatura) que proporcionan al hilo las propiedades químicas necesarias. Los efluentes y vapores que se producen en esta fase se envían a instalaciones de tratamiento.

Por último, los hilos se enrollan a una alta velocidad (hasta 6000 m/minuto) en un equipo especial (recogida) y se producen bobinas con un peso de entre 10 y 20 kg. Algunas tecnologías especiales (FOY, FDY) requieren una fase de estirado, que se lleva a cabo en cilindros especiales antes de enrollar el hilo.

A continuación, las bobinas se clasifican y se embalan en cajas o se envuelven en filas en palés.

Todas las zonas del proceso disponen de aire acondicionado.

La Figura 9.9 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso.

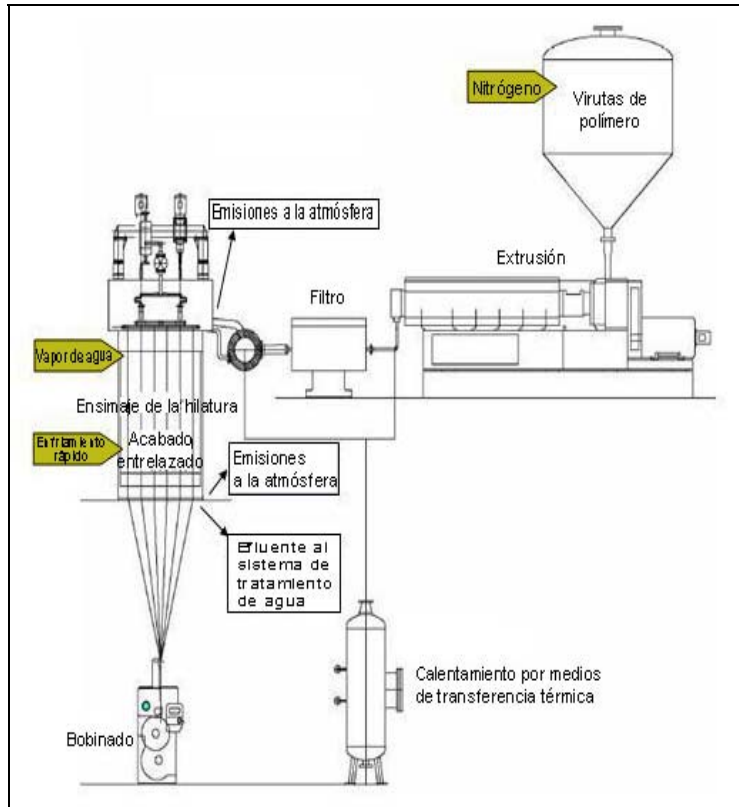


Figura 9.9: Diagrama de flujo del proceso de hilado para hilos textiles

### 9.2.3.3 Procesamiento de hilos técnicos

La principal diferencia de la producción de hilos técnicos es la presencia de una fase de estirado múltiple antes del bobinado, necesaria para proporcionar una elevada tenacidad al hilo. Las fases de fundición e hilado son iguales que para los hilos textiles.

El hilo se estira en cuatro laminadores (godets). El godet caliente genera vapores que se deben recoger y enviar a la planta de tratamiento.

Por último, los hilos se enrollan con un equipo especial (recogida) y a alta velocidad y se producen las bobinas, que se clasifican y se embalan en cajas o se envuelven en filas en palés.

Todas las zonas del proceso disponen de aire acondicionado.

En la Figura 9.10 se incluye un diagrama de flujo simplificado del proceso.

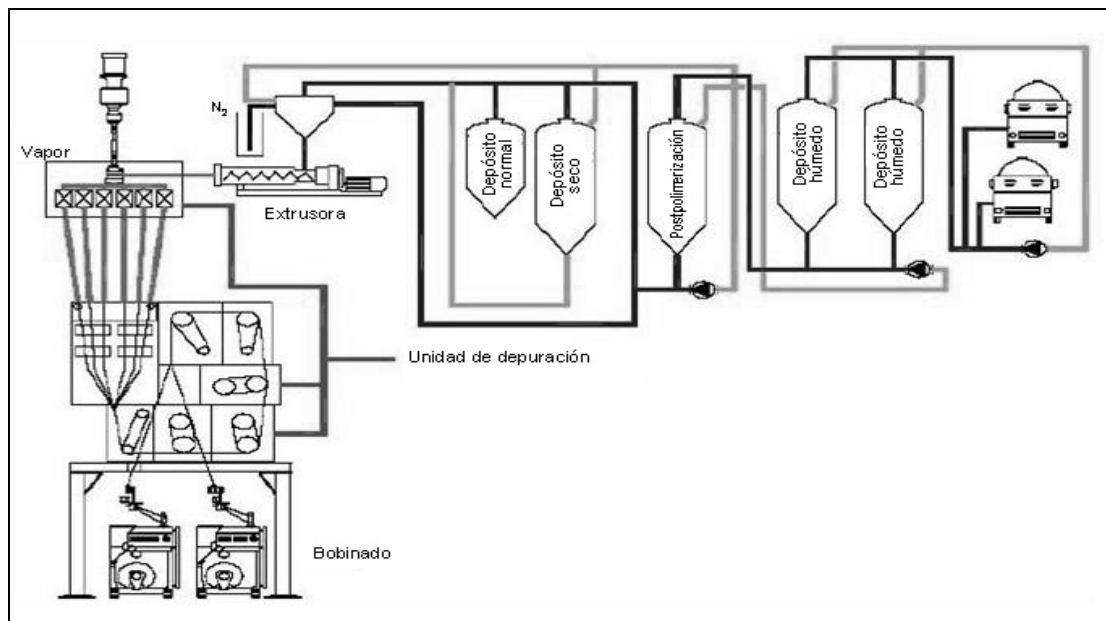


Figura 9.10: Diagrama de flujo del proceso de hilado de hilos técnicos

### 9.2.3.4 Procesamiento de fibras discontinuas

Las fases de fundición e hilado son prácticamente iguales a las de los hilos textiles.

El ensimaje de la hilatura se lleva a cabo en la bobina de recogida y, a continuación, los filamentos pasan por los cilindros reflectores y se combinan en un solo cable de filamentos. Una unidad de arrastre transporta el cable de filamentos a una unidad de girasol que dispone el cable en latas que, posteriormente, se colocan bajo un filete.

Los cables de filamento de varias latas se combinan y se introducen en una serie de bancos de estirado con godets calientes y fríos. Entre los dos bancos, el cable de filamento se calienta con vapor.

A continuación, el cable de filamento se ondula y se termofija mecánicamente. Los vapores generados en la unidad de termofijado se recogen y se envían a una instalación de tratamiento adecuada.

Finalmente, para el acabado, se añade aceite al cable de filamentos, que se corta en una máquina de corte rotatoria. Las fibras cortadas caen en un túnel de recogida desde donde se transportan mecánica o neumáticamente a la prensa embaladora.

En la Figura 9.11 se incluye un diagrama de flujo simplificado del proceso.

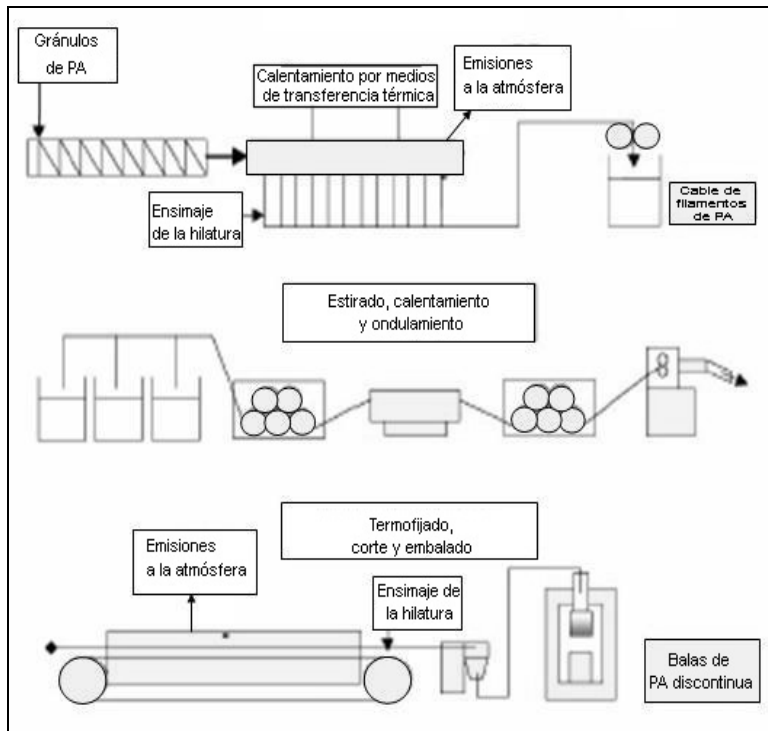


Figura 9.11: Diagrama de flujo del procesamiento de fibras discontinuas

### 9.2.3.5 Procesamiento de hilos continuos voluminosos (BCF)

La abreviatura BCF (hilo continuo voluminoso) se utiliza para describir un hilo que se obtiene con un proceso continuo de hilado, estirado y texturizado en una sola fase. El producto final se caracteriza por su apariencia voluminosa, que da nombre a este tipo de hilo.

Las fases de fundición e hilado son prácticamente iguales que las del hilo textil (apartado 9.2.3.2).

Por último, los hilos se enrollan con un equipo especial (recogida) y a alta velocidad y se producen las bobinas, que se clasifican y se embalan en cajas o se envuelven en filas en palés.

Todas las zonas del proceso disponen de aire acondicionado.

En la Figura 9.12 se incluye un diagrama de flujo simplificado del proceso.

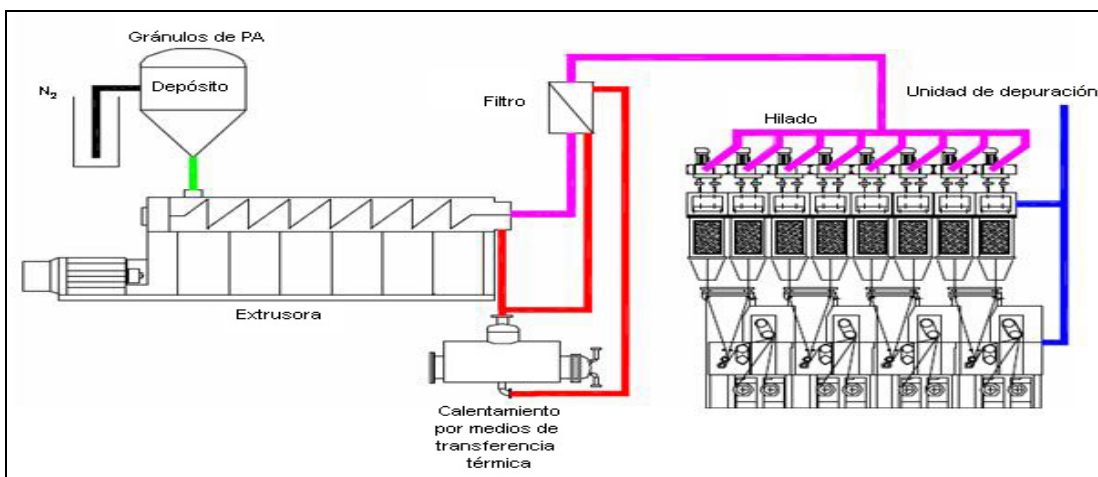


Figura 9.12: Diagrama de flujo del procesamiento de hilos BCF

## 9.3 Niveles actuales de emisión y consumo

[4, APME, 2004], [28, Italia, 2004]

### 9.3.1 Producción de poliamidas

Las emisiones y consumo de los procesos de producción se resumen en las siguientes tablas: Tabla 9.3, Tabla 9.5, Tabla 9.6, Tabla 9.7 y Tabla 9.8.

### 9.3.2 Hilado de poliamidas

Las emisiones y consumo de los procesos de hilado se resumen en las siguientes tablas: Tabla 9.4, Tabla 9.9 y Tabla 9.10.

### 9.3.3 Fuentes potenciales de contaminación en los procesos de poliamida

Normalmente, los procesos discontinuos tienen un mayor impacto en el medio ambiente debido a los procedimientos de inicio y cierre de cada una de las producciones.

#### 9.3.3.1 Energía

Los procesos requieren energía eléctrica y térmica, vapor y medios de transferencia térmica, así como agua fría para el sistema de calefacción, ventilación y aire acondicionado en los procesos de hilado. La instalación de una planta de cogeneración puede optimizar el uso de energía, pero, al mismo tiempo, influye en la cantidad de emisiones gaseosas de la instalación.

#### 9.3.3.2 Agua

Normalmente, se necesitan grandes cantidades de agua para los procesos de refrigeración. Para ello se suele preferir agua dulce procedente de ríos o pozos que, más adelante, se vierte con una temperatura más elevada. Si no se dispone de agua suficiente, se debe instalar un sistema de circuito cerrado (torres de refrigeración), que comporta un consumo de energía más elevado. Con frecuencia estos sistemas son necesarios para reducir la transferencia térmica al agua superficial que se recibe.

#### 9.3.3.3 Aguas residuales

En la fabricación de PA 6, la mayor parte del agua utilizada durante la polimerización se recicla. Sólo se vierten pequeñas cantidades de agua, que se deben sustituir por agua desmineralizada. Los contaminantes principales son la caprolactama (<0,1 % del contenido de agua), diamina, ácido dicarboxílico, hidróxido de sodio y ácido hidroclicórico (los dos últimos, procedentes del equipo de desmineralización). Además, también es posible detectar trazas de aditivos en el caso de polímeros especiales. Las aguas residuales también provienen del equipo de reducción de emisiones gaseosas. En el caso de los procesos de hilado, ésta es la fuente principal de agua contaminada. Los contaminantes se pueden tratar en una unidad de depuración de aguas residuales, pero este proceso debe estar totalmente integrado con la bionitrificación y la biodesnitrificación.

Por lo que se refiere a la fabricación de PA 66, el agua de reacción generada durante el proceso de polimerización y el agua de solución del monómero (en torno a 1,2 t/t de sal de nailon), que

se liberan en forma de vapor, pueden incluir algunos componentes orgánicos (principalmente, hexametildiamina y ciclopentanona) e inorgánicos (principalmente, amoníaco). En el caso de los polímeros especiales o del copolímero 66/6, los contaminantes pueden incluir aditivos volátiles. La cantidad de contaminantes depende de los parámetros del proceso, pero también está influida por la tecnología utilizada y la distribución de la planta. Además, se pueden generar pequeñas cantidades de aguas residuales en los lugares donde se realiza la depuración por agua del gas emitido. Asimismo, las operaciones periódicas de limpieza del equipo pueden generar aguas residuales discontinuas adicionales [46, TWGComments, 2005].

En ambos casos, los contaminantes se pueden tratar en una unidad de depuración biológica de las aguas residuales, pero este proceso debe estar totalmente integrado con la bionitrificación y la biodesnitrificación.

Además, las aguas residuales también se pueden reciclar después de la depuración biológica y la filtración de membrana [www.dupont.zenit.de].

En la Tabla 9.2 se incluye información sobre las aguas residuales procedentes de la fabricación de poliamidas.

	<b>Aguas residuales m<sup>3</sup>/t PA</b>
<b>PA 66</b>	1,5 – 3
<b>PA 6</b>	1 – 3

**Tabla 9.2: Datos sobre las aguas residuales procedentes de la fabricación de poliamida [36, Retzlaff, 1993]**

### 9.3.3.4 Emisiones gaseosas

En el caso de la PA 6, la emisión principal se produce en la sección de cortado. Los vapores que se emiten en este proceso contienen caprolactama, que se puede eliminar fácilmente en las torres de lavado. Las otras emisiones a la atmósfera se pueden evitar utilizando sellos hidráulicos. En los procesos de hilado, los vapores se generan en la salida de la hiladora y durante el enmarañamiento/estirado/texturizado/fijado térmico. La primera emisión contiene principalmente caprolactama, que se puede eliminar fácilmente en las torres de lavado. La segunda emisión contiene la niebla del aceite de acabado, que se puede eliminar con filtros mecánicos, precipitadores electrostáticos o depuradores por agua.

Por otro lado, hay que filtrar las emisiones de los medios de transferencia térmica, que normalmente, con carbono activado. Los vapores de combustión que emiten estos medios de transferencia térmica y las calderas de vapor también se deben tener en cuenta.

En el caso de la PA 66, las fuentes principales de emisión a la atmósfera son [46, TWGComments, 2005]:

- todas las emisiones a la atmósfera del circuito de condensado del proceso;
- nitrógeno utilizado en el secado de la poliamida y para la inertización del equipo;
- vapores de combustión generados en los calentadores del circuito de aceite diatérmico;
- aire utilizado para el presecado de la poliamida 66 después del cortado y para el transporte neumático de los gránulos a los silos de almacenamiento.

### 9.3.3.5 Residuos

Los recortes de poliamida 6 se suelen reciclar para la formulación. Sólo una pequeña cantidad (sucía) se descarga en vertederos. Los residuos peligrosos se producen sobre todo durante el

mantenimiento programado (disolvente utilizado para limpiar el reactor antes del inicio del proceso después de un período largo de inactividad). Otros residuos pueden ser las resinas usadas del equipo de desmineralización y los lodos de la planta de depuración biológica de aguas residuales. Los materiales de embalaje se utilizan en cantidades reducidas, ya que tanto la materia prima principal (caprolactama) como la mayor parte de las virutas de polímero se transportan en camiones cisterna.

#### **9.3.3.6 Ruido**

Las fuentes principales de ruido en el proceso de polimerización son el cortado de las virutas de poliamida, los ventiladores de nitrógeno, el transporte neumático de las virutas de polímero, la torre de refrigeración y la central eléctrica. En los procesos de hilado, el equipo de calefacción/ventilación/aire acondicionado es la causa principal de ruido externo, ya que las demás fuentes (máquinas de hilado y extrusión) suelen estar instaladas en edificios cerrados.

		PA 6				PA 66			
		Proceso continuo		Proceso discontinuo		Proceso continuo		Proceso discontinuo	
		Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.
<b>Consumo</b>									
Total de energía	MJ/t	6500	7000	9500	10 000	5700	7500	5050	7250
Agua	t/t	19	25	7	7	130	150	140	160
Caprolactama	t/t	1	1	1					
Sal AH	t/t					1,162	1,163	1,165	1,167
<b>Emisiones</b>									
Caprolactama a la atmósfera	g/t	6	10	10	20				
VOC a la atmósfera	g/t					10	30	15	40
Medios de transferencia térmica	g/t	30	35	0	0				
COD antes de la depuración de las aguas residuales	g/t	4300	5700	5000	6000	4500	6000	5300	7300
<b>Residuos</b>									
Residuos de polímero	kg/t	0	0	5	5	0	0,1	0	0,2
Residuos peligrosos	kg/t	0,2	0,5	0	0	0,2	0,5	0,2	0,5
Otros residuos	kg/t	3	3,5	15	20	3	3,5	15	20
<b>Ruido</b>									
Ruido en la planta	dB					60	65	60	65
Ruido en valla de la fábrica	dB		65	50	60	50	55	50	55

Tabla 9.3: Emisiones y consumos de los procesos de producción de poliamida [28, Italia, 2004]



		Fibras textiles				Fibras industriales			
		PA 6		PA 66		PA 6 discontinua		PA 6 BCF/técnica	
		Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.	Mín.	Máx.
<b>Consumo</b>									
Total de energía	MJ/t	8000	8500	20 000	30 000	12 000	15 000	9400	9700
Agua	T/t	42	53	13	17	32	40	5	5
PA 6\PA 66	t/t	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Ensimaje de la hilatura	kg/t	13	15	9	10	17	19	10	11
<b>Emisiones</b>									
Caprolactama a la atmósfera	g/t	30	35	0	0	35	50	10	20
VOC a la atmósfera	g/t	600	750	100	300	300	500	200	350
Medios de transferencia térmica	g/t	30	35	25	35	30	35	0	0
COD antes de la depuración de las aguas residuales	g/t	2000	2600	2500	3700	5500	6800	5000	6000
<b>Residuos</b>									
Residuos de polímero	kg/t	0	0	0	0	0	0	5	5
Residuos peligrosos	kg/t	6,0	7,0	0,0	0,5	5,0	6,5	0,0	0,0
Otros residuos	kg/t	26	32	15	20	6,5	9,5	15	20
<b>Ruido</b>									
Ruido en la valla de la fábrica	dB		65		65		65	50	60

Tabla 9.4: Emisiones y consumo del procesamiento de poliamida [28, Italia, 2004]

	Unidad	Variación	Comentario
<b>Consumo</b>			
Total de energía	MJ/t	6500 - 7000	
Agua	m <sup>3</sup> /t	11,6 - 25	Principalmente, de la refrigeración
Caprolactama	t/t	1 – 1,15	Valores bajos a causa de la recuperación indirecta
<b>Vertidos al agua</b>			
COD	g/t	4300 - 9982	Valores elevados a causa de la reducción de VOC
Caprolactama	g/t	6 - 10	Los valores bajos se corresponden con los valores elevados de COD
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
Medios de transferencia térmica	g/t	30 - 35	Calculados a partir del balance de masa
<b>Generación de residuos</b>			
Residuos de polímero	kg/t	0	Reciclados en el proceso
Otros residuos	kg/t	3,0 – 3,5	
Residuos peligrosos	kg/t	0,2 – 0,55	De mantenimiento
<b>Ruido</b>	dB	59,9 - 65	Fuera de la valla

**Tabla 9.5: Datos sobre las emisiones y consumo procedentes del proceso de producción continuo de PA 6**  
[4, APME, 2004]

	Unidad	Variación	Comentario
<b>Consumo</b>			
Total de energía	MJ/t	4500 – 13 500	Variación a causa de productos y reactores especializados
Agua	m <sup>3</sup> /t	2,6 – 32,4	Principalmente, de la refrigeración
Caprolactama	t/t	1 – 1,13	Valores bajos a causa de la recuperación indirecta
<b>Vertidos al agua</b>			
COD	g/t	483 - 7600	Valores elevados a causa de la reducción de VOC
Caprolactama	g/t	0,068 – 49,8	Los valores bajos se corresponden con los valores elevados de COD
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
VOC	g/t	0,23 – 95,6	Los valores bajos se corresponden con los valores elevados de COD
Polvo y aerosoles	g/t		Considerados parcialmente en VOC
Medios de transferencia térmica	g/t	0	Medidos
<b>Generación de residuos</b>			
Residuos de polímero	kg/t	5 - 6	Para reciclar
Otros residuos	kg/t	7 – 34,7	
Residuos peligrosos	kg/t	0 – 1,2	De mantenimiento
<b>Ruido</b>	dB	50 - 70	Fuera de la valla

**Tabla 9.6: Datos sobre las emisiones y consumo del proceso de producción discontinuo de PA 6**  
[4, APME, 2004]

	Unidad	Variación	Comentario
<b>Consumo</b>			
Total de energía	MJ/t	5300 - 6600	
Agua	m <sup>3</sup> /t	1,3 - 2,9	Principalmente, de la refrigeración
Sal AH de nailon	t/t	1,16	
<b>Vertidos al agua</b>			
COD	g/t	8000 - 11 000	
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
VOC	g/t	200 - 412	
Medios de transferencia térmica	g/t		Incluidos en VOC
<b>Generación de residuos</b>			
Residuos de polímero	kg/t	0	
Otros residuos	kg/t	3,0	
<b>Ruido</b>	dB	59,9 - 65	Fuera de la valla

Tabla 9.7: Datos sobre las emisiones y consumos del proceso de producción continuo de PA 66 [4, APME, 2004]

	Unidad	Variación	Comentario
<b>Consumo</b>			
Total de energía	MJ/t	3300 - 7700	Variación a causa de productos y reactores especializados
Agua	m <sup>3</sup> /t	2,1 - 46	Principalmente, de la refrigeración
Sal AH de nailon	t/t	1,16 - 1,18	
<b>Vertidos al agua</b>			
COD	g/t	3045 - 14 100	Valores elevados a causa de la reducción de VOC
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
VOC	g/t	15 - 70	
Polvo y aerosoles	g/t	0,16 - 2	
Medios de transferencia térmica	g/t	0 - 2	
<b>Generación de residuos</b>			
Residuos de polímero	kg/t	0 - 0,55	Al vertedero
Otros residuos	kg/t	1,8 - 7,3	
Residuos peligrosos	kg/t	0,03 - 1,2	De mantenimiento
<b>Ruido</b>	dB	44 - 55	Fuera de la valla

Tabla 9.8: Datos sobre las emisiones y consumos del proceso de producción discontinuo de PA 66 [4, APME, 2004]

	Unidad	Variación	Comentario
<b>Consumo</b>			
Total de energía	MJ/t	8000 – 40 000	Debido a productos y tecnologías especiales
Agua	m <sup>3</sup> /t	2,4 – 53	
Acabado	kg/t	5 – 22,4	Debido a productos y tecnologías especiales
Polímero	t/t	0,95 – 1,07	Dependiendo de la tecnología de acabado, recogida y fibra
<b>Vertidos al agua</b>			
COD	g/t	500 – 6800	
Caprolactama	g/t	25 – 117	Los valores bajos se corresponden con los valores elevados de COD
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
VOC	g/t	<1707	Dependiendo del ensimaje de la hilatura
Polvo y aerosoles	g/t	70 – 515	Coincide con VOC
Medios de transferencia térmica	g/t	30 – 200	Coincide con VOC
<b>Generación de residuos</b>			
Residuos de polímero	kg/t	0 - 60	Para reciclar
Otros residuos	kg/t	4 - 32	
Residuos peligrosos	kg/t	0 - 10	
<b>Ruido</b>	dB	50 - 70	Fuera de la valla

Tabla 9.9: Datos sobre las emisiones y consumos del proceso de hilo textil [4, APME, 2004]

	Unidad	Variación	Comentario
<b>Consumo</b>			
Total de energía	MJ/t	3200 – 15 000	A causa de productos y tecnologías especiales
Agua	m <sup>3</sup> /t	0,15 - 40	A causa de productos y tecnologías especiales
Acabado	kg/t	5 - 35	A causa de productos y tecnologías especiales
Polímero	t/t	1 – 1,067	Dependiendo de la tecnología de acabado, recogida y fibra
<b>Vertidos al agua</b>			
COD	g/t	<7126	
Caprolactama	g/t	10 - 200	Los valores bajos se corresponden con los valores elevados de COD
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
VOC	g/t	<3100	Dependiendo del ensimaje de la hilatura
Polvo y aerosoles	g/t	24 - 3950	Coincide con VOC
Medios de transferencia térmica	g/t	0 - 100	Coincide con VOC
<b>Generación de residuos</b>			
Residuos de polímero	kg/t	0 – 67,3	Para reciclar
Otros residuos	kg/t	6 - 43	
Residuos peligrosos	kg/t	0 - 10	
<b>Ruido</b>	dB	40 - 72	Fuera de la valla

Tabla 9.10: Datos sobre las emisiones y consumos de los procesos de hilos BCF de PA y fibras discontinuas [4, APME, 2004]

## 10 FIBRAS DE TEREFTALATO DE POLIETILENO

[20, CIRFS, 2003]

### 10.1 Información general

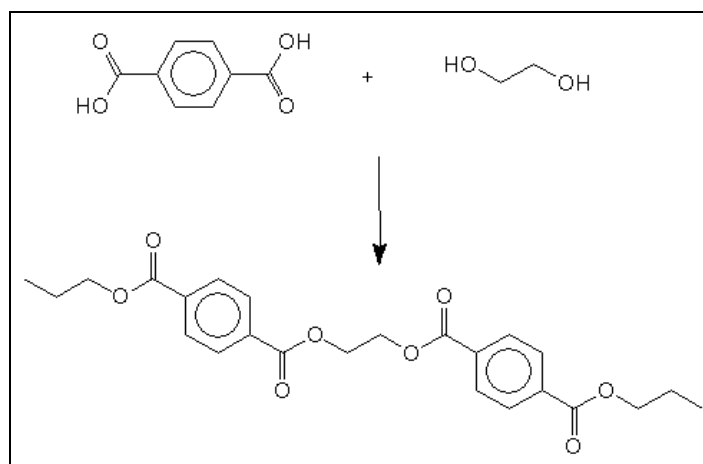
Las fibras de poliéster se crearon y se patentaron durante los años cuarenta, y se empezaron a comercializar a partir de los años cincuenta. En el año 2000, representaban el porcentaje más alto de fibras sintéticas, con un total en excedente de más de 16 millones de toneladas al año en todo el mundo. Otros siete millones de toneladas de productos basados en tecnologías de polímero similares se producen para usos finales en embalajes (botellas) y películas.

El crecimiento medio del uso final de fibra durante los últimos diez años ha sido del 6,5 %, que en su mayor parte se produjo en zonas fuera de Europa, EEUU y Japón. En Europa, el índice de crecimiento durante los años 2001 y 2002 fue aproximadamente del 1,0 %, y, en 2002, el total de producción alcanzó las 3234 kt. En la Tabla 10.1 se pueden ver los volúmenes de producción en Europa durante los años 2000 a 2002.

Año	2000	2001	2002
Volumen de producción	3100 kt	3182 kt	3234 kt

**Tabla 10.1: Producción de PET en Europa entre 2000 y 2002**

Las fibras de poliéster, tal y como se describen en este capítulo, se basan en ácido tereftálico con distintos glicoles, como diol butano o glicol propileno, aunque el más frecuente es el glicol etileno (EG), como se puede observar en la Figura 10.1. Los poliésteres que se basan en otros ácidos, como el ácido dicarboxílico de naftaleno (fibras PEN) o el ácido láctico (fibras PLA) son productos distintos.



**Figura 10.1: Reacción básica del etilenglicol con ácido tereftálico**

La evolución mundial de las fibras de poliéster durante los últimos 25 años se caracteriza por las siguientes tendencias:

- desplazamiento del crecimiento de los países desarrollados (Europa, EEUU, Japón) hacia las zonas económicamente emergentes en Asia y Suramérica, con una tendencia común de disminución de los márgenes en todo el mundo;
- transferencia de la tecnología por parte de empresas de ingeniería, a menudo vinculadas a productores de fibras, en esta misma dirección;

- sustitución de un escenario de crecimiento en los países desarrollados por un escenario de especialización, con muchas fibras especiales y usos finales nuevos, como las aplicaciones industriales y no tejidas;
- un escenario de crecimiento continuo en las nuevas economías mencionadas anteriormente centrado en la producción a gran escala.

Como consecuencia, la industria de la fibra de poliéster en Europa está altamente especializada y produce muchas especialidades en volúmenes a bastante pequeña escala. Las inversiones, en relación con la tecnología, la racionalización, la seguridad y el medio ambiente, también se centran en el equipo existente. En Europa, la última planta de nueva construcción de fibras de poliéster se edificó hace ya más de una década (2003).

Dentro de las tecnologías de producción de tereftalato de polietileno, este capítulo se centra en las modificaciones no poliméricas, es decir, que los productos especiales basados en sistemas bicomponentes (combinaciones con distintos polímeros), y aditivos de polímeros (para propiedades antipildeo, antiestáticas, ignífugas, antibacteriales y de resistencia térmica) no se describen con detalle.

## 10.2 Procesos y técnicas aplicados en la producción de fibras PET

En este apartado se describen las siguientes técnicas de producción:

Técnicas de producción de polímero bruto:

- policondensación continua a partir de ácido de dimetil-tereftálico (DMT);
- policondensación continua a partir de ácido de tereftatálico (TPA);
- policondensación discontinua a partir de ácido de dimetil-tereftálico (DMT).

Las técnicas para aumentar la masa molecular del polímero bruto pueden ser:

- postcondensación continua en estado sólido;
- postcondensación discontinua en estado sólido.

La transformación del polímero bruto en las instalaciones puede ser:

- producción de virutas de hilatura;
- producción de fibras discontinuas;
- producción de hilos de filamento.

### 10.2.1 Policondensación continua a partir de ácido de dimetil-tereftálico (DMT)

La reacción inicial del proceso con DMT es un intercambio entre un grupo de éster metílico del DMT y un grupo de etilenglicol que, como resultado, libera metanol. Esta reacción de intercambio de éster empieza a una temperatura en torno a los 160 °C. En este proceso se suele emplear una relación molar EG/DMT de 3,8/1. La reacción se inicia con un catalizador que contiene manganeso y que termina formando parte del producto [27, TWGComments, 2004].

Químicamente, es necesario disponer de poco más de dos moles de EG por cada mol de DMT. A no ser que los dos ésteres metílicos de DMT sufran un intercambio de éster, no se formará PET con un elevado peso molecular. Los grupos de éster metílico sin reaccionar actúan como terminadores de la cadena de polimerización y limitan el crecimiento de la cadena. El éster EG

de ácido tereftálico, que se produce con la reacción de intercambio de éster, es bis-hidroxietil tereftalato (BHET).

Cuando se consigue un rendimiento adecuado de este producto intermedio, el exceso de EG se elimina mediante destilación a una presión atmosférica y a una temperatura de 235 a 250 °C. En este momento, se añade un compuesto de fósforo, por ejemplo, ácido polifosfórico, como estabilizador de procesamiento. Antes de continuar la polimerización, el catalizador de manganeso se debe desactivar. De lo contrario, el manganeso no sólo continuará catalizando la polimerización de PET, sino que causará reacciones secundarias no deseadas que aumentarán el amarilleo del PET final y generarán una baja estabilidad térmica.

El polímero se produce por reacciones de policondensación (PC) en las cuales se elimina el EG excesivo. La temperatura se aumenta hasta 285 – 300 °C con un vacío de 1 – 2 torr de presión absoluta. Normalmente, se añade antimonio en forma de su trióxido, triglicolato, triacetato u otros compuestos (también sin antimonio) para catalizar la reacción de policondensación. El exceso de EG se elimina con un vacío que produce un incremento del peso molecular.

El peso molecular del polímero se suele medir a partir de la viscosidad de solución o viscosidad intrínseca. La viscosidad intrínseca de un polímero amorfo típico es de 0,64 (equivalente a una viscosidad de solución de 835). El polímero fundido se extrusiona, se enfría y se corta en virutas que se transportan en silos antes de continuar el procesamiento.

La Figura 10.2 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso.

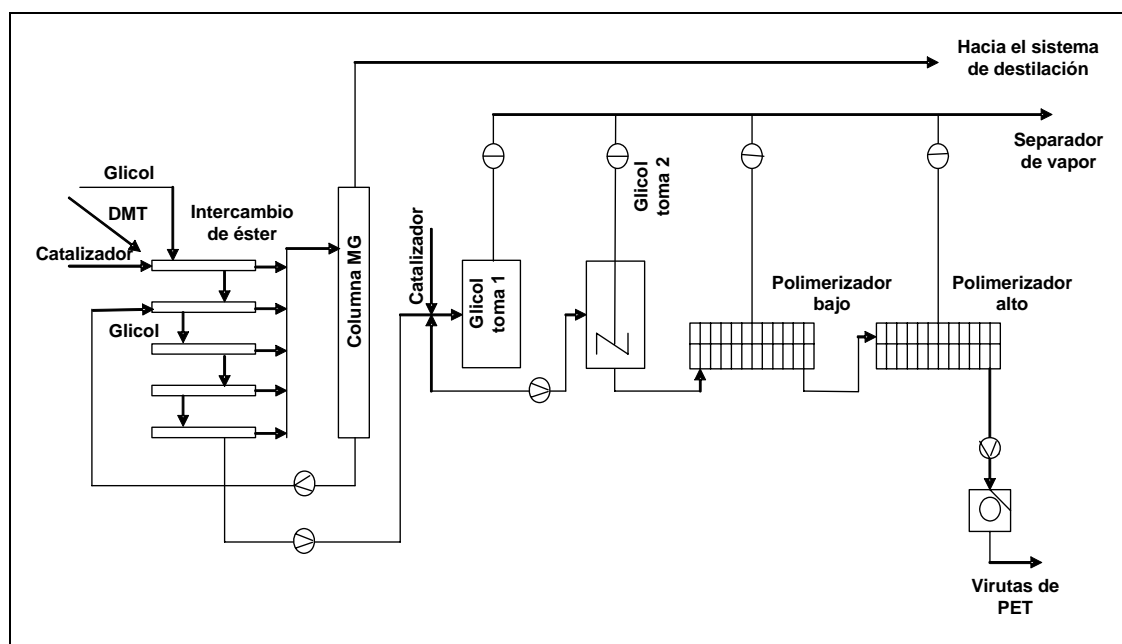


Figura 10.2: Diagrama de flujo del proceso PET DMT

### 10.2.2 Policondensación continua a partir de ácido tereftálico (TPA)

Las fibras de poliéster se producen con una operación específica que combina la polimerización, el hilado y el estirado. Este proceso es continuo y emplea como materias primas ácido tereftálico y etilenglicol para producir hilos de poliéster. Con este proceso se consigue un polímero con una elevada viscosidad. Esta polimerización incluye las siguientes fases:

- mezcla de TPA y EG;
- prepolicondensación;
- policondensación;

- operaciones de extrusión, hilado y estirado para producir hilos de poliéster.

La producción de PET para envases para alimentos se basa en el mismo proceso (con la adición de dietilenglicol y ácido isoftálico como materias primas).

La Figura 10.3 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso.

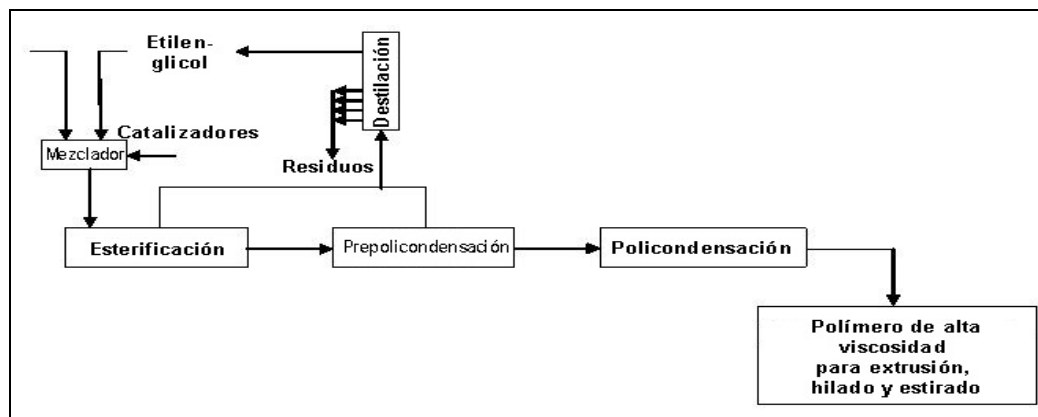


Figura 10.3: Diagrama de flujo del proceso PET TPA

### 10.2.3 Postcondensación continua en estado sólido

#### 10.2.3.1 Descripción del proceso

Las virutas de PET amorfas y con una baja viscosidad se cristalizan en un grado de cristalización aproximado del 40 % para reducir su tendencia a pegarse. Además de la cristalización, también se reduce el contenido de agua y acetaldehído. Existen distintas configuraciones posibles para esta fase de cristalización:

- lecho pulsado;
- lecho fluidizado;
- reactor tubular de mezcla con flujo contracorriente.

En todas las configuraciones, las temperaturas varían entre 120 y 170 °C. La fase gaseosa (nitrógeno o aire) se utiliza para calentar el producto y eliminar el agua, el acetaldehído y el polvo de polímero.

En la siguiente fase, el producto se calienta hasta alcanzar la temperatura deseada para la polimerización en estado sólido (por ejemplo, entre 215 y 240 °C). Para ello, se suele emplear un gran flujo de nitrógeno a contracorriente (con lecho fluidizado o no) y se inicia la polimerización.

A continuación, las virutas se desplazan lentamente hacia abajo a través de la zona de reacción y hacia la salida del reactor. Un flujo de nitrógeno a contracorriente elimina los productos de reacción, el agua y el glicol de las virutas y mantiene una fuerza motriz para la reacción. El reactor está pensado para funcionar como un reactor de flujo pistón y las paredes se aíslan activamente (fuego doméstico) para conseguir una distribución más reducida de tiempo de residencia para las virutas y una distribución homogénea de la temperatura en la dirección cruzada del reactor. En la salida del reactor, se controla la producción de virutas de poliéster. La temperatura se regula para controlar la viscosidad (grado de polimerización) del producto final con una producción determinada. Para la producción de PET para envases para alimentos, no es necesario disponer de una pared aislada activamente, ya que durante el proceso de cristalización se mantiene una temperatura homogénea [46, TWGComments, 2005].



El nitrógeno utilizado en el reactor y la zona de calentamiento se recicla. Antes de entrar en la parte inferior del reactor, el nitrógeno atraviesa un sistema de limpieza de gas, donde los polvos de polímero, los oligómeros, los VOC, el oxígeno y el agua se eliminan del nitrógeno, ya que, de lo contrario, podrían hacer disminuir el rendimiento del reactor y/o el rendimiento del producto. La depuración del gas está formada por distintas fases:

- filtrado (electroestático);
- oxidación catalítica;
- hidrogenación catalítica;
- secado.

Cuando las virutas abandonan el reactor de polimerización en estado sólido, se enfrían y almacenan en un silo. El producto se suele almacenar bajo nitrógeno o aire secado, ya que las virutas de PET son muy higroscópicas y la presencia de pequeñas trazas de agua podría reducir el grado de polimerización, especialmente, durante procesamientos posteriores a temperaturas elevadas.

La Figura 10.4 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso.

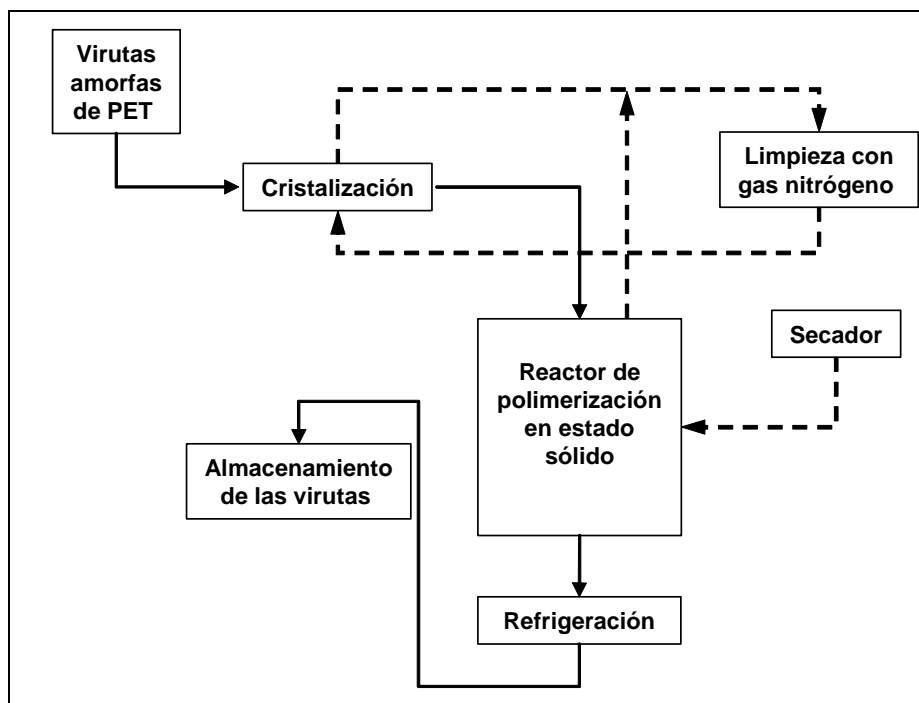


Figura 10.4: Diagrama de flujo de una polimerización continua en estado sólido

### 10.2.3.2 Parámetros técnicos

Producto	Virutas de PET de alta viscosidad
Tipo de reactor	Reactor tubular vertical
Volumen del reactor	Variable
Temperatura de reacción	215 – 240 °C
Presión de reacción	Atmosférica – ligera sobrepresión
Capacidad del reactor	20 - 400 t/día

Tabla 10.2: Parámetros técnicos de la postcondensación continua en estado sólido

## 10.2.4 Postcondensación discontinua en estado sólido

### 10.2.4.1 Descripción del proceso

En el reactor se introducen virutas de PET amorfas y con baja viscosidad. A continuación, el reactor empieza a rotar y se calienta hasta alcanzar entre 120 y 170 °C, y se mantiene a esta temperatura durante el tiempo suficiente para que las virutas se conviertan en semicristalinas y se seque. Cuando las virutas son semicristalinas, su tendencia a pegarse a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del PET se reduce en gran medida. Otra posibilidad es cristalizar las virutas antes de introducirlas en el reactor rotatorio.

Cuando el grado de cristalización alcanza el valor predeterminado, la temperatura se incrementa gradualmente y empieza la reacción de polimerización. El reactor se calienta con fuel doméstico en recirculación. Para calentar el aceite, se pueden utilizar distintas tecnologías, por ejemplo, un sistema de calefacción central (que funcione con gas o fuelóleo) o un reactor (vapor y/o electricidad).

La temperatura del producto y la pared del reactor se deben mantener unos 20 °C por debajo de la temperatura de fusión del polímero para evitar que se pegue. Los productos de reacción, el glicol y el agua, se eliminan continuamente del reactor para que la policondensación se continúe produciendo. Por lo tanto, el reactor debe disponer de un sistema de vacío, que reduce la presión dentro del reactor hasta <5 mbar. Los sistemas de vacío que se utilizan se pueden basar en series de eyectores de vapor (de manera opcional, en combinación con una bomba de riego) o en bombas de vacío seco.

Además del vacío, en algunos casos se inyecta nitrógeno en el reactor para reducir todavía más las presiones parciales de los productos de reacción. Durante la cristalización y la fase de polimerización en estado sólido se liberan algunos acetaldehídos procedentes de las virutas.

Cuando el grado de polimerización ha alcanzado el valor predeterminado, el reactor se enfría y se presuriza con nitrógeno. A continuación, el producto se descarga, por ejemplo, en un silo.

El producto se suele almacenar bajo nitrógeno o aire seco, ya que las virutas de PET son muy higroscópicas y la presencia de pequeñas trazas de agua podría reducir el grado de polimerización, especialmente, durante procesamientos posteriores a temperaturas elevadas (reacción de hidrólisis).

La Figura 10.5 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso.

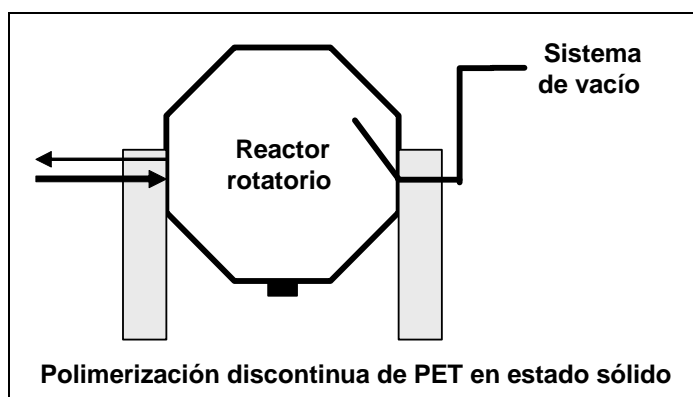


Figura 10.5: Vista esquemática del proceso discontinuo en estado sólido

### 10.2.4.2 Parámetros técnicos

Producto	Virutas de PET de alta viscosidad
Tipo de reactor	Reactor vertical, secadora
Volumen del reactor	5 - 20 m <sup>3</sup>
Temperatura de reacción	215 - 240 °C
Presión de reacción	Temperatura ambiente – 250 °C
Capacidad del reactor	1 – 4 kt/año

**Tabla 10.3: Parámetros técnicos de la postcondensación discontinua en estado sólido**

### 10.2.5 Policondensación discontinua a partir de DMT

La síntesis de PET mediante un proceso DMT en una unidad de policondensación discontinua es una reacción que consta de dos fases:

- proceso de intercambio de éster;
- proceso de policondensación.

Para iniciar el proceso de intercambio de éster, el DMT (dimetil-tereftalato) y un exceso de EG (etilenglicol) de los depósitos de almacenamiento se introducen juntos en el recipiente de intercambio de éster. Después de añadir catalizador EI y aumentar la temperatura entre 150 y 200 °C, la reacción empieza y los grupos de metilo quedan sustituidos por EG. El metanol que se forma con la reacción se condensa y se almacena en depósitos de almacenamiento de metanol. Esta sustancia se suele reciclar (gaseoducto/carretera/ferrocarril) y se envía al productor de DMT para que supere un proceso de depuración. El exceso de EG se evapora a temperaturas de 200 a 260 °C, se condensa, se regenera por separado del proceso principal en una columna de destilación y se almacena en depósitos de almacenamiento.

Cuando el proceso de intercambio de éster alcanza la temperatura final, que depende del tipo de PET (PET técnico, PET textil), se añade el catalizador para el proceso de policondensación.

El producto del intercambio de éster se transfiere al autoclave para continuar el procesamiento. En el autoclave, se lleva a cabo la policondensación con un aumento de la temperatura (temperatura típica de 260 a 310 °C) y evacuación (<5 mbar, utilizando inyectores de vapor y/o bombas de riego y/o sopladores de raíces). El MEG desplazado se evapora, condensa y regenera por separado del proceso principal en una columna de destilación y se almacena en depósitos de almacenamiento para próximos procesamientos.

El proceso de policondensación termina cuando se alcanza la viscosidad intrínseca deseada, que depende del tipo de producto. El PET se prensa con N<sub>2</sub>, se refrigera con agua (normal/desionizada), se corta, se seca y se tamiza. Las virutas cortadas de PET se almacenan en silos de almacenaje para próximos procesamientos.

La Figura 10.6 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso.

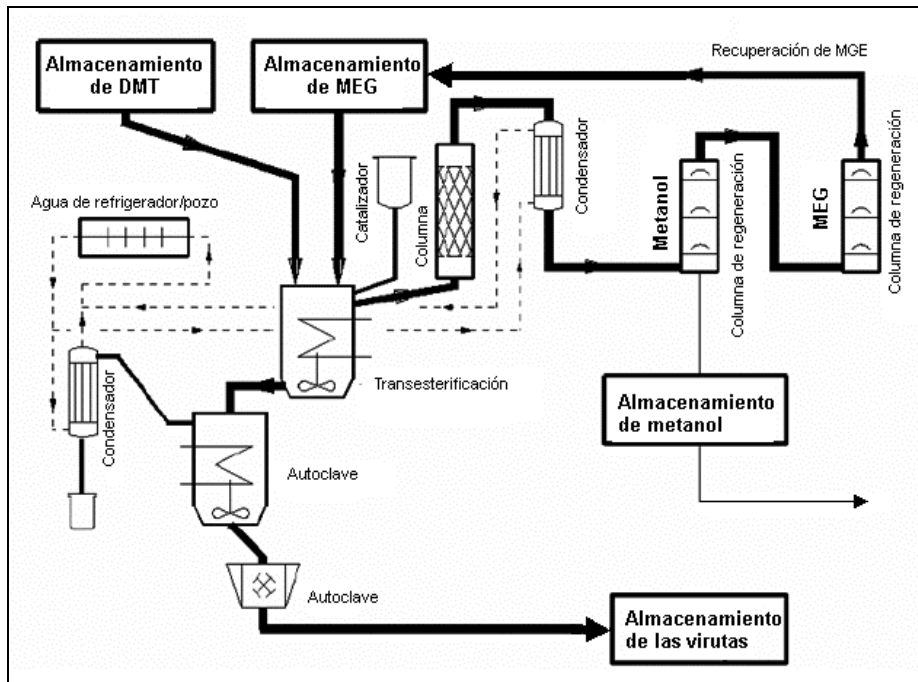


Figura 10.6: Diagrama de flujo del proceso de DMT con una unidad de policondensación discontinua

### 10.2.6 Producción de virutas de hilatura

Las materias primas de poliéster se almacenan en silos. El material se pesa y se transporta neumáticamente a las tolvas de alimentación de los secadores de poliéster. Antes del secado, el polímero se cristaliza a temperaturas de entre 150 y 200 °C en un lecho agitado para evitar que se aglomere.

En los secadores, el producto se calienta hasta 150 – 200 °C con un flujo de aire caliente y deshumidificado.

La Figura 10.7 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso.

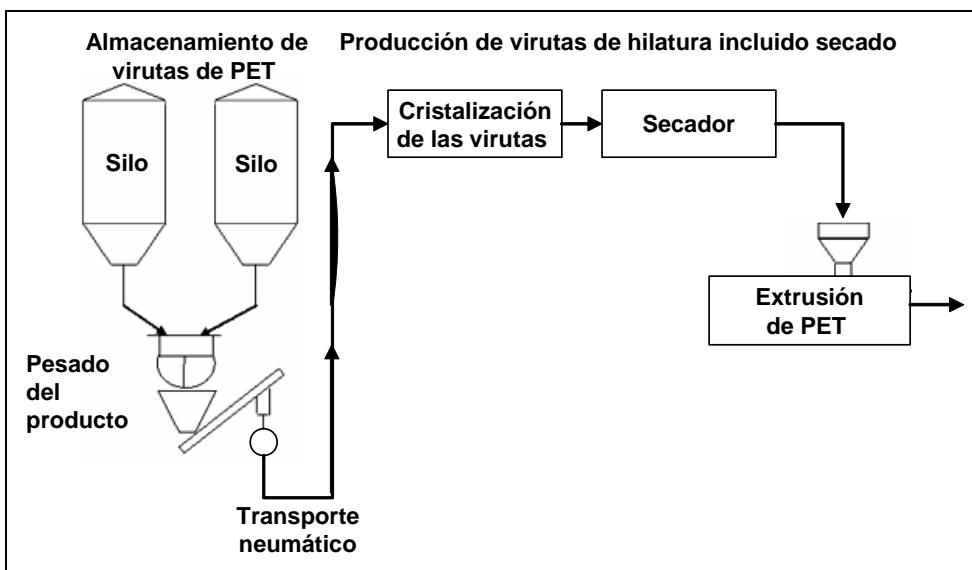


Figura 10.7: Diagrama de flujo de la producción de virutas de hilatura

### 10.2.7 Producción de fibras discontinuas

El polímero de poliéster secado se transporta hasta las extrusoras, donde se funde y se bombea a los dispositivos de rotación dispuestos en un colector. Los dispositivos de rotación contienen hileras con un gran número de pequeños agujeros a través de los cuales fluye el polímero fundido para formar filamentos. Los posibles elementos contaminantes del polímero se eliminan mediante un proceso de filtrado previo a la hilera. Los distintos tipos de hileras permiten obtener una gran variedad de secciones transversales de la fibra, incluidas secciones circulares, huecas y trilobales.

Los filamentos calientes se enfrían con un flujo de aire que se introduce en el mechón de filamento y se combinan entre ellos en una tira de cable de filamentos, que se deposita en una lata. El grosor de la fibra depende de la velocidad de hilado del dispositivo que determina los deniers. A continuación, el producto se acaba con un estirado de la hilatura, que facilita el siguiente procesamiento.

Los cables de filamento se combinan en el filete y se estiran para optimizar las propiedades de tracción de las fibras. El cable se riza para proporcionar las características necesarias al producto para los distintos usos finales. El cable rizado se seca y se aplica un acabado final para que el producto se adapte a los requisitos del cliente. A continuación, se corta en fibras de la medida oportuna, hasta 150 mm, y se embala para su posterior comercialización.

La Figura 10.8 y la Figura 10.9 muestran diagramas de flujo simplificados de los procesos.

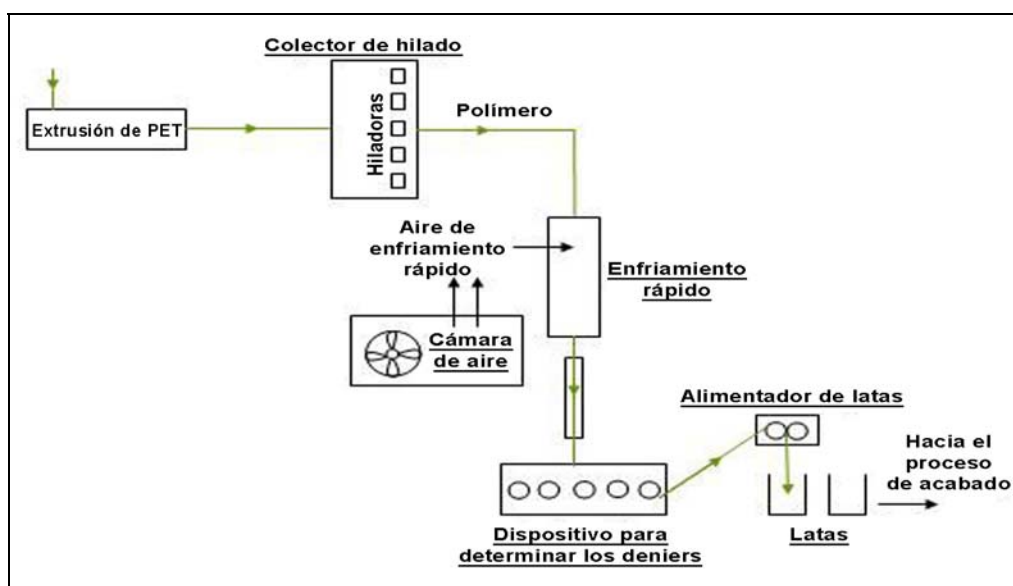


Figura 10.8: Diagrama de flujo del hilado de las fibras discontinuas

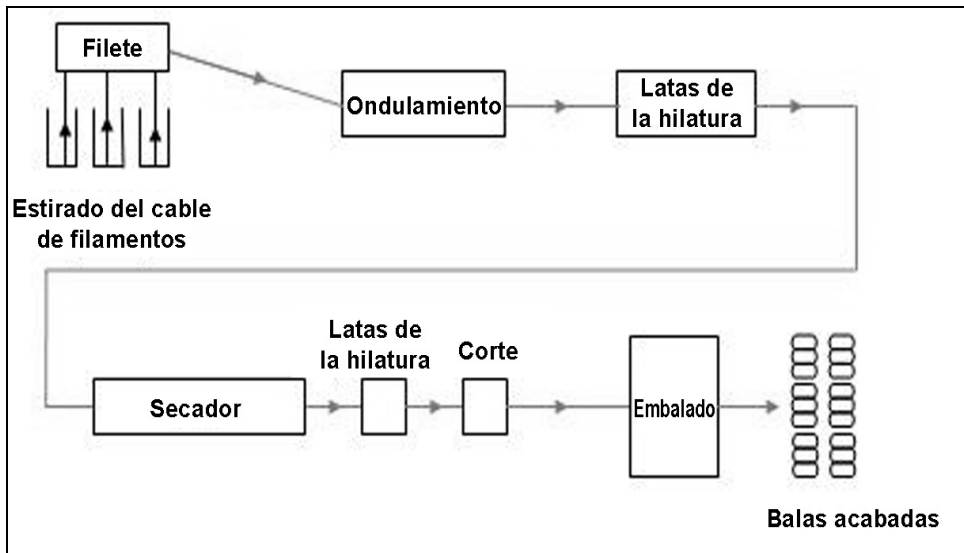


Figura 10.9: Diagrama de flujo del acabado de las fibras discontinuas

### 10.2.8 Producción de hilos de filamento

Los hilos de filamento se producen a partir de virutas de PET. Estas virutas se mezclan para garantizar su uniformidad y, a continuación, se precristalizan y se secan para poder fundirlas. En la extrusora, las virutas de polímero se funden y se introducen en un colector especial, donde la mezcla fundida se distribuye.

A partir de ahí, el polímero fundido atraviesa las hileras y se producen líneas de hilo, que se estiran, se mezclan con coadyuvante de elaboración y se enmarañan. Estos procesos proporcionan al hilo unas propiedades mecánicas excelentes. A continuación, se enrollan en paquetes llamados «quesos».

El seguimiento informático y los sistemas de control gobiernan en proceso y la calidad durante todas las fases de producción y están vinculados con sistemas robóticos para el manejo, embalaje y almacenamiento del hilo.

La unidad de pruebas es la última fase del proceso y garantiza el control de calidad antes de embalar el producto y distribuirlo a los clientes.

La Figura 10.10 muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso.

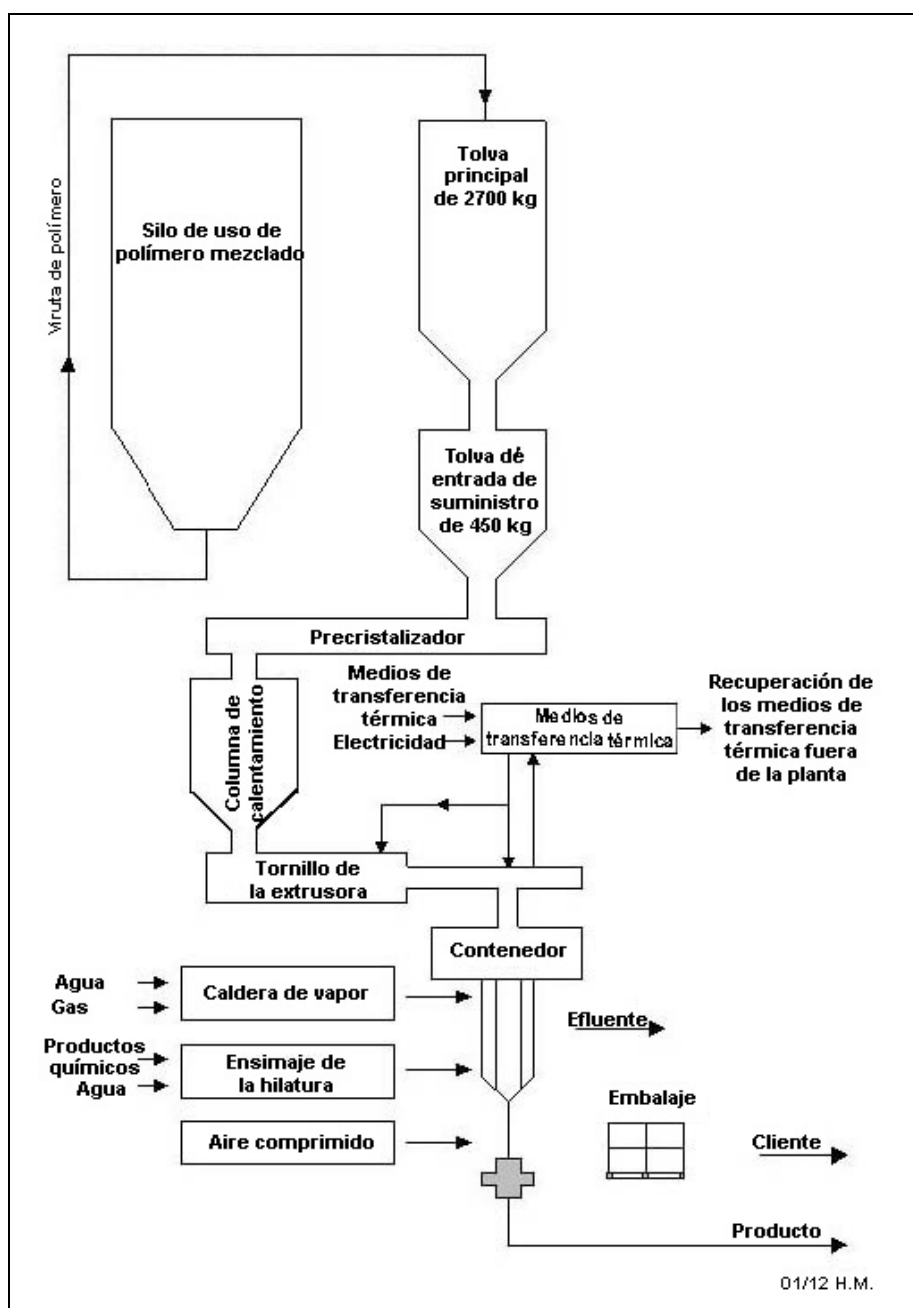


Figura 10.10: Diagrama de flujo de la producción de hilos de filamento

### 10.3 Niveles actuales de emisiones y consumos

Todos los datos sobre las emisiones y consumo muestran las variaciones de los niveles actuales.

#### 10.3.1 Policondensación continua a partir de DMT, TPA y procesos discontinuos DMT en unidades de policondensación discontinua

	Proceso DMT	Proceso TPA	Proceso DMT-BPU
<b>Datos de consumo</b>			
Total de energía (MJ/t)	2513 - 7410	2087 - 4500 (18 500 <sup>1</sup> )	5100 - 11 942
Agua (m <sup>3</sup> /t)	0,1 - 2,15	0,4 - 10	7,5 - 122
DMT/TPA (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
Catalizador (g/t)	589 - 1150	270 - 615	332 - 1323
P-estabilizador (g/t)	70 - 140	0 - 100	40 - 150
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
Metanol (g/t)	Hasta 73		50,7 - 300
Acetaldehído (g/t)	Hasta 60	Hasta 60	28,5 - 1750
EG (g/t)	Hasta 10	Hasta 10	8,8 - 73
Medios de transferencia térmica (g/t)	50 - 90		80 - 110
VOC (g/t)	70 - 800 70 - 120 utilizando oxidación térmica	Hasta 1200 5 utilizando oxidación catalítica (sólo fuentes puntuales)	32,5 - 2160
<b>Generación de residuos</b>			
Residuos de polímero (g/t)	400 - 5556	140 - 18 000	Hasta 6000
Residuos peligrosos (g/t)	Hasta 0,45	Hasta 0,45	Hasta 800
Otros residuos (g/t)	10 700 - 16 000	2000 - 5000	12 400 - 25 000
<b>Aguas residuales</b>			
COD (g/t)	8000 - 16 000	2000 - 16 000	3000 - 5210
<b>Ruido en la valla (dB)</b>	Hasta 66	Hasta 68	Hasta 66

<sup>1</sup> PET de alta viscosidad para envoltorios para comida.

**Tabla 10.4: Datos sobre emisiones y consumo de los procesos de producción de PET**

- el consumo energético depende de la capacidad de la planta, el diseño del reactor y la concentración del catalizador. Un consumo más elevado de catalizadores reduce el consumo de energía;
- en las plantas sin sistemas de reducción de las emisiones, se registran valores elevados de metanol, acetaldehído y VOC;
- las emisiones de VOC dependen de la viscosidad del producto final;
- los valores de COD siempre hacen referencia a las aguas residuales antes de entrar en la unidad de tratamiento de aguas residuales.

Alemania ha proporcionado información sobre una instalación que recicla la mayor parte del agua que utiliza después de un sistema de tratamiento biológico y filtración de membrana [27, TWGComments, 2004].



### 10.3.2 Procesos de postcondensación

	Postcondensación continua	Postcondensación discontinua
<b>Datos de consumo</b>		
Total de energía (MJ/t)	903 - 949	2130 - 2379
Agua externa (m <sup>3</sup> /t)	0,2 - 15	0,9 - 1
<b>Emisiones a la atmósfera</b>		
Acetaldehído (g/t)		Hasta 64
Medios de transferencia térmica (g/t)		Hasta 56
VOC (g/t)		Hasta 120
<b>Generación de residuos</b>		
Residuos de polímero (g/t)	Hasta 667	0 - 1430
Residuos peligrosos (g/t)	0	Hasta 120
Otros residuos (g/t)	0	0
<b>Aguas residuales</b>		
COD (g/t)	Hasta 663	Hasta 1300

**Tabla 10.5: Datos sobre emisiones y consumo de procesos de postcondensación**

- los VOC son la suma de acetaldehído y medios de transferencia térmica;
- los valores de COD siempre hacen referencia a las aguas residuales antes de entrar en la unidad de tratamiento de aguas residuales.

10.3.3 Procesamiento de PET

	Virutas de hilatura	Fibras discontinuas	Hilos de filamento
<b>Datos de consumo</b>			
Total de energía (MJ/t)	154 - 843	4400 - 8600	Hasta 27 400
Agua externa (m <sup>3</sup> /t)	0,1 - 8,5	1,14 - 15	0,5 - 35,2
Acabado (kt/t)		3,0 - 18	Hasta 18
EG (t/t)			
Catalizador (g/t)			
P-estabilizador (g/t)			
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
Metanol (g/t)	Hasta 50	Hasta 3	
Acetaldehído (g/t)	Hasta 30	Hasta 49	Hasta 75
EG (g/t)	Hasta 8		
Medios de transferencia térmica (g/t)		Hasta 7	Hasta 45,3
VOC (g/t)		Hasta 59	Hasta 10 300
<b>Generación de residuos</b>			
Residuos de polímero (g/t)	5,0 - 50	Hasta 7700	Hasta 100 000
Residuos peligrosos (g/t)		Hasta 4795	
Otros residuos (g/t)	2,0 - 5,0	Hasta 15 711	940 - 17 074
<b>Aguas residuales</b>			
COD (g/t)		Hasta 14 841	Hasta 4157
<b>Ruido en la valla (dB)</b>			
		Hasta 66	Hasta 60

Tabla 10.6: Datos sobre las emisiones y consumos de las técnicas de procesamiento de PET

- VOC incluidos el acetaldehído y los medios de transferencia térmica;
- los valores de COD siempre hacen referencia a las aguas residuales antes de ser tratadas en una unidad de depuración de aguas residuales.

## 11 PRODUCCIÓN DE FIBRAS DE VISCOSA

### 11.1 Información general

Las fibras de viscosa se fabrican a partir de celulosa regenerada. El proceso de la pasta para disolver (la solución de viscosa de la pasta dio nombre al producto de fibra) fue un logro de la Revolución Industrial del siglo XIX y conllevó el descubrimiento de fibras totalmente sintéticas durante el siglo XX.

Muchos otros procesos de disolución y regeneración de la celulosa, como el rayón cupro-amoniaco, que fue el primer proceso disponible para fibras sintéticas y se creó en la década de 1850, o los derivados de celulosa (como el acetato) competían con el proceso viscoso, pero la viscosa demostró ser superior en cuanto al rendimiento del proceso y el producto. El período de auge terminó después de la Segunda Guerra Mundial, con la introducción de los productos sintéticos competitivos. En la última década, la producción se ha estabilizado en unos 2,7 millones de toneladas en todo el mundo (en Europa, 600 000 toneladas).

Las fibras de viscosa se suelen suministrar preferentemente para usos finales de mercado (productos textiles y no tejidos), en los cuales las propiedades hidrofílicas (absorción de humedad) del material, por ejemplo, cuando entra en contacto directo con la piel o las membranas mucosas, tienen mucha importancia. Actualmente (2005), en torno a un 85 % del total de la producción de fibra viscosa se fabrica en forma de fibras discontinuas, mientras que aproximadamente un 15 % se fabrica como filamentos.

Cabe mencionar que una cantidad substancial de celulosa regenerada en forma de películas (celofán) a partir del proceso viscoso todavía se utiliza para la fabricación de envoltorios para salchichas y otros filmes de embalaje.

En Europa, durante los últimos años los usos finales del filamento de viscosa textil tiene que competir cada vez más (a causa de la reducción progresiva de la capacidad) con hilos más económicos y competitivos que se fabrican a partir del poliéster o la poliamida, mientras que la fibra discontinua de viscosa y el cable para neumáticos de viscosa mantienen una sólida posición.

### 11.2 Procesos y técnicas aplicados en la producción de fibras de viscosa

#### 11.2.1 Procesos y productos

Cuando se producen fibras de viscosa, la pasta (básicamente, celulosa que se obtiene de la madera) se disuelve y, a continuación, se precipita bajo unas condiciones controladas. El proceso más importante en todo el mundo es el llamado «proceso viscoso», en el cual la pasta alcalina se trata con disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ) y se disuelve añadiendo una solución de hidróxido de sodio. Como resultado, se forma una solución viscosa de color marrón anaranjado llamada «viscosa», que madura, se desgasifica y se presiona a través de hileras y, a continuación, se sumerge en un baño de hilatura con un elevado contenido ácido, donde la celulosa se precipita cuando se libera el  $\text{CS}_2$  y el subproducto de  $\text{H}_2\text{S}$ . Después de este paso, la celulosa se estira, se lava y se continúa procesando.

En este momento, se debe hacer una distinción entre las fibras discontinuas y el hilo de filamento. Las fibras discontinuas se cortan en pequeños fragmentos después del baño de hilatura. Estas fibras cortas, de unos cuatro centímetros de longitud, se enrollan en hilos textiles o bien se procesan en productos no tejidos. En cambio, los hilos de filamento se enrollan en fibras continuas que se pueden utilizar de inmediato. Los productos de viscosa para usos textiles que poseen algunas características mejoradas del producto se llaman «fibras modales».

Sin embargo, desde 1998, en Austria se utiliza el proceso Lyocell, cuya características especial reside en la solución de la pasta, que se realiza en un disolvente orgánico (NMMO = N-óxido de metilmorfolina), y no en CS<sub>2</sub>/NaOH. Esta característica permite eliminar la emisión nociva y maloliente de gases sulfúricos. Las propiedades de los productos que se obtienen con este proceso difieren de las de la fibra de viscosa estándar y, por lo tanto, este proceso no se debe considerar una alternativa más ecológica al proceso viscoso.

En la Figura 11.1 se incluye una visión esquemática de la producción de fibra discontinua e hilo de filamento.

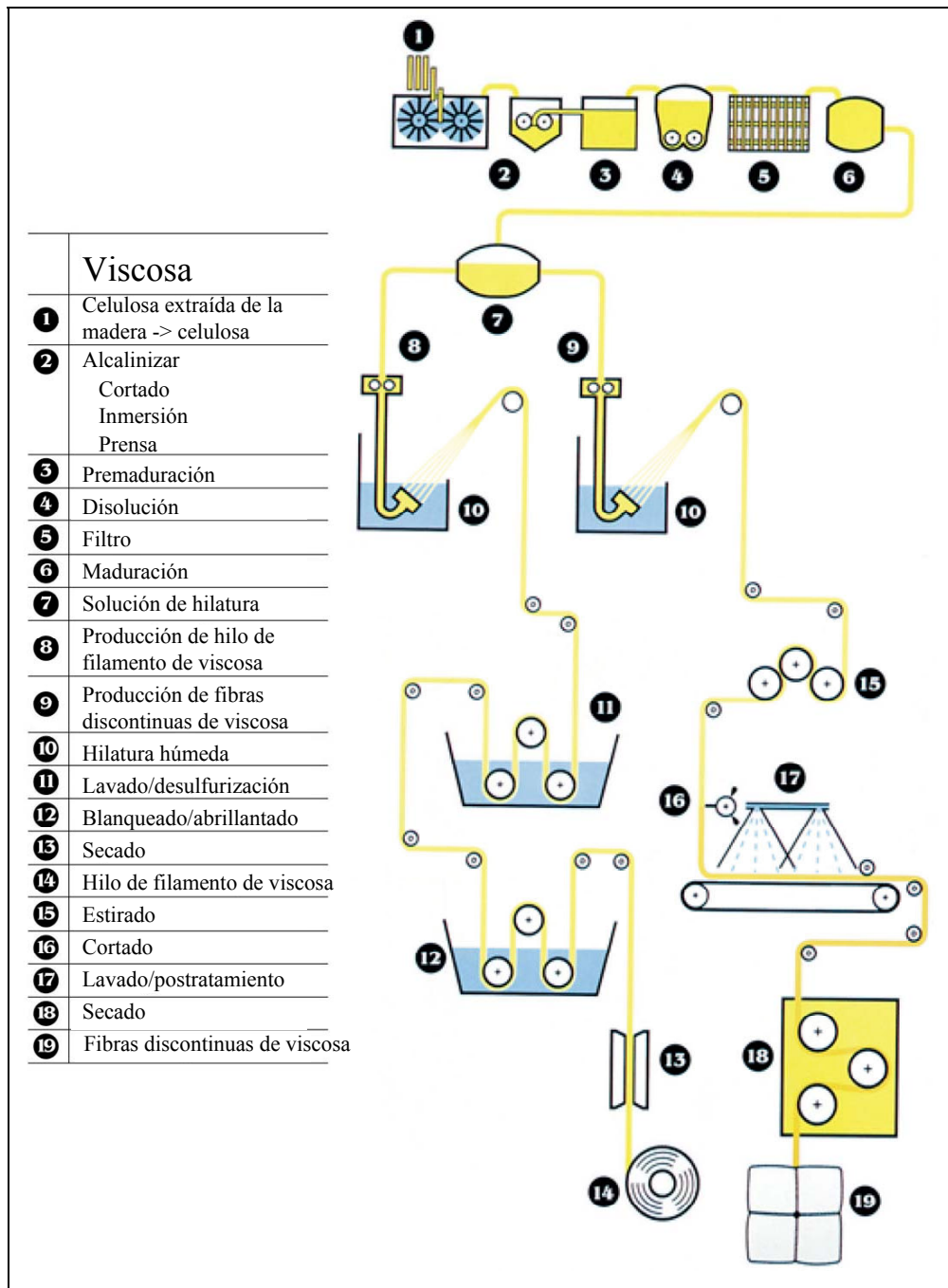


Figura 11.1: Diagrama de flujo del proceso de producción de fibra de viscosa [35, Chemiefaser]

## 11.2.2 Producción de fibras discontinuas

La descripción de este proceso ha sido proporcionada por una planta de referencia con un elevado grado de integración en un complejo de instalaciones químicas. La pasta decolorada y sin ningún rastro de clorina (TFC) se fabrica mediante un proceso de sulfito que se introduce inmediatamente en la planta de producción de viscosa. Además, en el mismo emplazamiento también hay una planta de producción de papel (que no está integrada en la producción de pasta), una planta de incineración de residuos y algunas empresas químicas más pequeñas.

Otra de las instalaciones integradas en la misma ubicación es una planta de tratamiento biológico de aguas residuales, con la cual se depuran todas las aguas residuales del emplazamiento, así como las aguas residuales municipales. El tratamiento de los efluentes gaseosos para la producción de viscosa se combina con una unidad de producción de ácido sulfúrico. Los gases que contienen azufre también se pueden utilizar como aire de combustión en varias instalaciones de combustión con desulfuración de los efluentes gaseosos. Asimismo, las redes de suministro de vapor y agua de proceso son muy sofisticadas.

### 11.2.2.1 Alcalinización y premaduración

La celulosa con base de madera, en forma de balas de pasta seca o húmeda (48 – 50 % sustancia seca) se mezcla con licor de hidróxido de sodio a una temperatura controlada en varios desintegradores con agitadores de turbina especiales. La celulosa de sodio se forma tras la reacción de la celulosa con el hidróxido de sodio, en la que se obtienen pequeñas distribuciones de longitudes de cadena reducidas. Las impurezas, como las llamadas «hemicelulosas», y los productos de degradación que se obtienen a partir de estas impurezas se disuelven en el licor.

La solución acuosa se bombea desde los desintegradores a las prensas, donde la álcali-celulosa (AC) se prensa hasta conseguir, aproximadamente, un 50 % de contenido seco. Después del desfibrado, la solución acuosa se introduce en los sistemas de premaduración, donde la AC se premadura hasta alcanzar un grado medio de polimerización y una viscosidad regular. Este proceso se puede acelerar añadiendo un catalizador (por ejemplo, cloruro de cobalto).

Parte del licor separado se libera de las fibras restantes y la concentración se incrementa con un proceso de diálisis para conseguir licor puro. El residuo de licor procedente del proceso de diálisis se elimina con un proceso de vaporización e incineración. Este proceso genera cenizas que se pueden utilizar para la neutralización en los procesos de depuración de las aguas residuales.

El resto del licor separado se vuelve a procesar añadiendo agua, licor con una mayor concentración (en torno a un 50 % de NaOH) y, si fuera necesario, un catalizador para acelerar la degradación molecular de la celulosa en la fase de premaduración.

### 11.2.2.2 Proceso de diálisis

El licor de prensa se recupera mediante filtración. Parte de este licor se utiliza inmediatamente como licor disolvente, mientras que la otra parte se trata mediante diálisis para la recuperación del NaOH.

Los beneficios que ofrece la recuperación son concentraciones más reducidas de hemicelulosa en los distintos licores y, por lo tanto, en la AC y la viscosa. El licor de prensa restante, que a partir de ahora se llama «licor residual», contiene la mejor parte de la carga orgánica. Este licor se evapora y se incinera. Por lo tanto, la carga de las aguas residuales que se debe enviar a la planta de depuración de aguas residuales se reduce significativamente.

### 11.2.2.3 Proceso de sulfuración

Este proceso de sulfuración requiere unas medidas de seguridad específicas, ya que durante el procedimiento se utilizan sustancias nocivas. Debido al uso de distintas concentraciones de sustancias, hay que prestar una atención especial al peligro de explosión. Las máquinas de sulfuración pueden tener distintos diseños, aunque los sistemas suelen mezclar agregados con vacío interno. La AC se introduce a través de una cinta transportadora y una tolva de pesado. La reacción exotérmica de la AC con el disulfuro de carbono se controla enfriando la AC y la máquina de sulfuración.

El proceso de sulfuración está formado por las siguientes fases:

- evacuación;
- introducción de  $\text{CS}_2$ ;
- mezcla y reacción: la AC se convierte en xantato de celulosa sódica mediante una reacción exotérmica;
- vaciado: el xantato se descarga de las máquinas de sulfuración con hidróxido de sodio diluido al disolvente a través de homogenizadores, y de las máquinas Simplex directamente al disolvente.

La solución de xantato debe presentar un grado adecuado de sustitución en el NaOH diluido, que se indica como valor Y (número de moles de  $\text{CS}_2$ /100 moles de unidades de glucosa). La concentración del hidróxido de sodio determina el contenido de álcali-viscosa. Modificando el grado de sustitución, el contenido del álcali y la longitud media de la cadena, se pueden obtener distintas calidades de viscosa.

Durante el proceso de sulfuración, la pasta de xantato y la viscosa se bombean a través de homogenizadores. Una vez disueltos, la viscosa se filtra y, a continuación, se introduce en las unidades de maduración.

### 11.2.2.4 Fase de maduración

Las propiedades de hilado de la viscosa se pueden ajustar en el proceso de maduración. Es durante esta fase cuando se lleva a cabo la polimerización. Esta reacción depende de la temperatura, el tiempo y la composición de la viscosa. La determinación del índice Hottenroth ( $^{\circ}\text{H}$ ) o el valor Y permiten realizar un seguimiento de esta fase. La fase de maduración consiste en una filtración, el proceso de maduración en sí, una desaireación y otra filtración.

La viscosa templada y filtrada se introduce en los recipientes de maduración y, a continuación, se conduce por encima de una columna bajo vacío para la desaireación. Las partículas que contaminaban la viscosa durante las fases previas se separan en una segunda filtración. Normalmente, se utilizan mallas metálicas como material de filtrado.

Los condensados que se producen con la generación de vacío se recogen y se tratan en una planta central de aguas residuales.

### 11.2.2.5 Hilado

Una bomba de dosificación de la carrera del pistón permite añadir colorantes, agentes deslustradores ( $\text{TiO}_2$ ) y/o modificadores. Las hileras están hechas de metal y poseen un número definido de perforaciones. El número, la longitud y el diámetro determinan el recuento y la capacidad del hilo. La viscosa se presiona a través de las hileras en un baño de hilatura que contiene ácido sulfúrico y descompone el xantato y el sulfato de zinc. Además de las emisiones de  $\text{CS}_2$ , a causa de las reacciones secundarias, también se forma  $\text{H}_2\text{S}$ . En el gas residual, que se

extrae y se conduce a la unidad de recuperación, se encuentran ambos productos. Para prevenir las emisiones, las continuas de hilar están protegidas por ventanas correderas.

La fibra de celulosa se continúa cristalizando en un baño de agua caliente y se recoge en forma de cables. Mientras se conduce hacia la torre de cortado, la fibra se estira. A continuación, el cable se aspira hacia el inyector de cable con agua de cortado (agua ácida) y se corta según la longitud deseada con máquinas cortadoras rotativas y con autoafilado. Las fibras discontinuas cortadas se transfieren con agua ácida a una unidad de postratamiento.

#### 11.2.2.6 Postratamiento

Esta fase del proceso consiste en un tratamiento con agua ácida, desulfuración, decoloración y tratamiento de acabado. En estas tres fases, el producto del proceso de hilado se suele combinar, pero durante el tratamiento de acabado se separa para producir fibras de distintas calidades.

Entre cada una de las fases, la pelusa se lava y se prensa para evitar la contaminación por transferencia química.

Los cuatro procesos de postratamiento son:

- tratamiento con agua ácida: el disulfuro de carbono y sulfuro de hidrógeno se eliminan mediante desgasificación. Por lo tanto, esta unidad se encuentra adjunta al tubo de la succión de la unidad de recuperación;
- desulfuración: las fibras se tratan con una solución de sulfuro sódico alcalino para eliminar el azufre o compuestos de azufre residuales;
- decoloración: si fuera necesario, la pelusa se decolora con una solución de hipoclorito de sodio diluido en un proceso en dos fases;
- acabado: para obtener unas propiedades óptimas en la pelusa antes de continuar el procesamiento, la mayoría se tratan con adhesivos o agentes antideslizantes. Estos agentes suelen ser ácidos grasos o sus derivados y se aplican en dispersores. A continuación, la pelusa se prensa y se introduce en la unidad de secado, sin necesidad de aplicar otra fase de lavado.

#### 11.2.2.7 Secado y embalaje

El vellón de la fibra se abre con abridores húmedos, en los cuales el vellón se hace pedazos con un cilindro de puntas y se vuelve a formar. El secado se lleva a cabo en tambores de secado en serie con un flujo de aire caliente a contracorriente. Este aire no recibe ningún tratamiento adicional. Entre los secadores, la fibra se continúa igualando con otro abridor. Después del secado, la fibra se humidifica para conseguir una humedad habitual del 11 %. Algunos tipos de fibra requieren una fase adicional de apertura después del secado. La fibra se prensa, se embala y se comprueba su peso y los puntos húmedos de forma automática y, a continuación, se transporta a la zona de almacenamiento.

### 11.2.3 Producción de hilos de filamento

Hasta la fase de hilado, el proceso es muy similar a la producción de fibras discontinuas (véase la Figura 11.1).

Como materia prima, se emplea pasta de fibras largas. Para la primera fase, se trata con una solución de hidróxido de sodio diluido (aproximadamente, un 15 %). A continuación, el líquido se elimina prensando la solución y se recicla de nuevo en el proceso, junto con NaOH nuevo. Las láminas de pasta se desfibran, premaduran y se ponen en CS<sub>2</sub> para conseguir una conversión

química en xantato. Tras la adición del NaOH acuoso, la viscosa emerge y, a continuación, se madura y se desgasifica en un vacío antes de pasar a la fase de hilado.

Dependiendo de la calidad de las fibras, las hileras tienen un número de agujeros u otro: desde 30 a más de 2000. El baño de hilatura contiene ácido sulfúrico y altas concentraciones de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y sulfato de zinc ( $\text{ZnSO}_4$ ).

Los tres métodos de hilatura que se utilizan son:

- hilado en botes: la viscosa se prensa directamente en un baño de hilatura. Este método se puede aplicar con hilos de un tamaño entre 67 a 1330 dtex\*;
- hilado continuo: la viscosa se prensa a través de la hilera en un tubo de hilatura, donde el baño de hilatura en circulación recoge la fibra que se coagula. Este método sólo se puede utilizar con hilos de un tamaño de 67 a 1330 dtex;
- hilado húmedo sobre bobinas: este proceso es similar al hilado continuo, pero la fibra está totalmente coagulada. Para conseguir esta coagulación, la fibra se conduce a un segundo baño de hilatura donde se termina de coagular. Esta técnica se puede utilizar con tamaños de fibras de 1220 a 2440 dtex.

\* Nota: 1 dtex = 1 g/10 000 m de fibra.

Después del hilado, las fibras atraviesan un proceso de lavado, acabado y secado y, por último, se enrollan en bobinas.

Actualmente, hay instalaciones con lavado integrado y lavado discontinuo.

### 11.2.4 Fibras Lyocell

La parte central del proceso Lyocell es la disolución directa de celulosa con NMMO (N-óxido de metilmorfolina). El disolvente, que es 100 % biodegradable, puede disolver físicamente la celulosa sin ningún tratamiento químico previo.

Por lo tanto, la pasta cortada se mezcla con NMMO. El agua se elimina de la llamada «premezcla» para formar una solución que, a continuación, se filtra y se hila en las hileras en una solución acuosa de NMMO para obtener los filamentos.

Los filamentos húmedos se cortan y las fibras discontinuas atraviesan distintas zonas de postratamiento. Después de eliminar el NMMO residual, se aplica el ensimaje de la hilatura y la fibra se seca y se embala.

A través de un proceso de lavado con varias fases, se puede recuperar más de un 99,6 % del disolvente. Además, el agua que se recupera durante la fase de evaporación se recicla para utilizarla de nuevo en la zona de lavado de la línea de fibra.

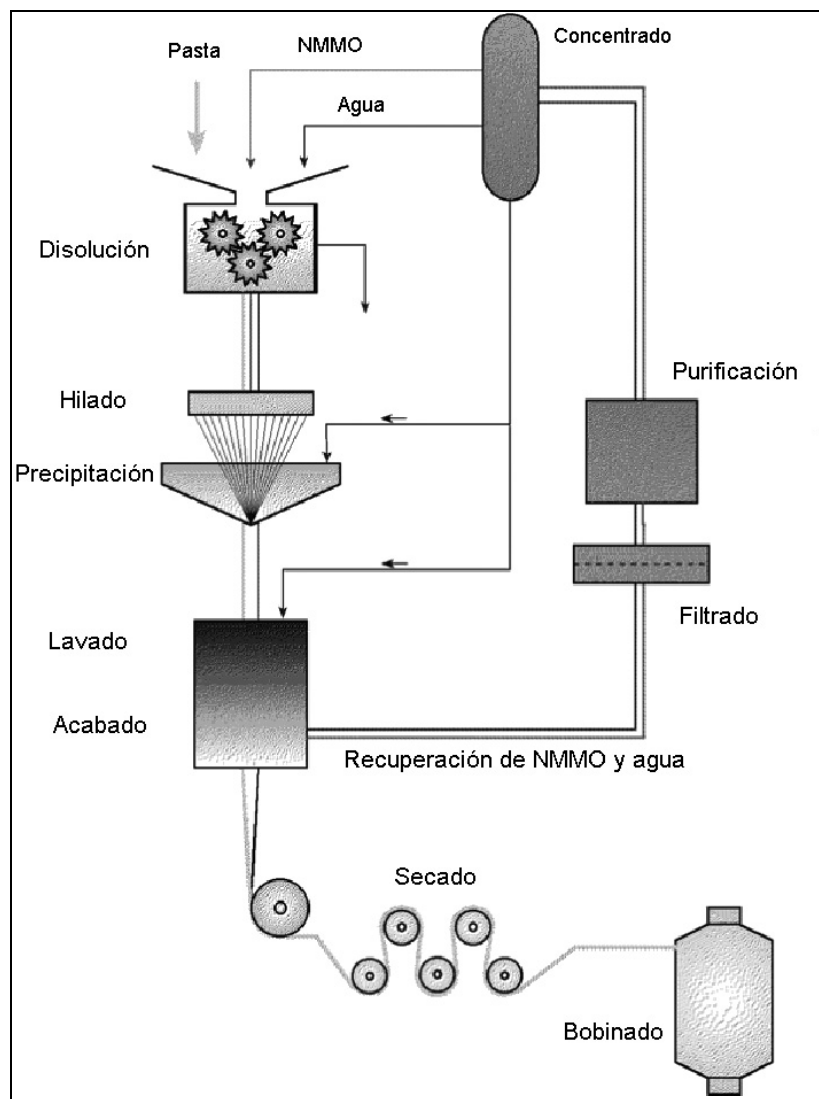
Este método comporta una demanda reducida de agua específica y las cifras generales resultantes de emisiones al medio ambiente son bastante bajas.

Normalmente, el proceso incluye las siguientes fases:

- disolución;
- hilado;
- precipitación;
- lavado;
- acabado;
- secado.



La Figura 11.2 muestra un diagrama simplificado del proceso Lyocell.



**Figura 11.2: Diagrama de flujo del proceso Lyocell**  
[15, Ullmann, 2001]

### 11.3 Niveles actuales de emisiones y consumos

El proceso viscoso genera una cantidad considerable de aguas residuales, tanto por lo que se refiere al volumen como a las descargas. Las fuentes principales de estos residuos son:

- sosa cáustica agotada de la alcanización de la pasta y el filtrado bajo presión;
- mantenimiento de las unidades de filtrado;
- solución ácida agotada del baño de hilatura;
- purgas de las fases de baño/acondicionamiento neutros o (sub) alcalinos;
- unidades de vacío (bombas de chorro de vapor con condensadores de mezcla, bombas de sello hidráulico);
- depuración de los gases residuales.

El volumen total de las aguas residuales depende sobre todo de la generación de vacío (las bombas de chorro de vapor consumen mucha más agua que las bombas de cierre hidráulico con circuitos cerrados de cierre hidráulico) y de las fases de hilado y acondicionamiento. Las opciones de reutilización y depuración de los distintos flujos de aguas residuales dependerán de su composición [46, TWGComments, 2005].

Los datos sobre las emisiones y consumos de los procesos de producción de fibra de viscosa fueron proporcionados por el Comité internacional del rayón y de las fibras sintéticas (CIRFS, por sus siglas en francés) [37, CIRFS, 2004] y por un Estado miembro [30, UBA, 2004]. En la Tabla 11.1 se resumen los datos de las fibras discontinuas, y en la Tabla 11.2, la información sobre los hilos de filamento.

	Unidad	[37, CIRFS, 2004]	[30, UBA, 2004]	Comentario
<b>Consumos por tonelada de producto</b>				
Energía	GJ	26,1 - 33,2	28,7	
Agua de proceso	t	35 - 130		Los valores bajos hacen referencia a sistemas cerrados, dependiendo de las condiciones acuáticas locales
Agua de refrigeración	t	189 - 260		Depende de la tecnología de condensación del baño de hilatura y de las condiciones acuáticas locales
Pasta	t	1,035 - 1,065		Depende de la especificación de la pasta y los valores en base a la pasta acondicionada
CS <sub>2</sub>	kg	80 - 100	91	Depende de la tecnología de recuperación y la tecnología de lavado
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t	0,6 - 1,03		Los valores altos se corresponden con un consumo energético menor en el baño de hilatura y la recuperación del segundo baño, también depende de las especificaciones de la fibra
NaOH	t	0,5 - 0,7	0,56	Incluida la depuración de los gases/aguas residuales
Zn	kg	2 - 10	20	Dependiendo de las especificaciones de la fibra y los usos finales
Ensimaje de la hilatura	kg	3 - 5,3		Dependiendo de las especificaciones de la fibra y los usos finales
NaOCl	kg	0 - 50		Dependiendo de las especificaciones de la fibra y los usos finales, respecto al uso de agentes de decoloración alternativos
<b>Emisiones por tonelada de producto</b>				
S a la atmósfera	kg	12,5 - 30	17,04 CS <sub>2</sub> 0,21 H <sub>2</sub> S	Depende del consumo de CS <sub>2</sub>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> al agua	kg	230 - 495		Depende del consumo de ácido sulfúrico y de las propiedades de la fibra
Zn al agua	g	30 - 160	15 - 40	Depende del consumo de Zn y de la tecnología del baño de hilatura
AOX	g	10 - 20		
COD	kg	3,8 - 8	3,3	
Residuos peligrosos	kg	0,2 - 2,0	3	De los servicios y operaciones de mantenimiento
Ruido en la valla	dBA	55 - 70		Depende de la situación local

**Tabla 11.1: Datos sobre las emisiones y consumo de la producción de fibra discontinua de viscosa**

	Unidad	Producción de filamentos con lavado integrado	Producción de filamentos con lavado discontinuo	Comentarios
<b>Consumos por tonelada de producto</b>				
Energía	GJ	83 - 125	70 - 82	
Agua	t	152 - 500	120 - 140	Incluida el agua de refrigeración y de proceso
Pasta	t	1,0 - 1,1	1 - 1,2	Depende de la especificación de la pasta
CS <sub>2</sub>	kg	290 - 300	90 - 100	Depende de la tecnología de recuperación y de lavado
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t	0,9 - 1,6	0,9 - 1	
NaOH	t	0,7 - 1,0	0,7 - 1	Incluida la depuración de aguas/gases residuales
Zn	kg	10 - 18	8 - 13	Depende de las especificaciones de la fibra y los usos finales
Ensimaje de la hilatura	kg	3 - 24	8 - 18	Depende de las especificaciones de la fibra y los usos finales
NaOCl	kg	0 - 0,2	0	Depende de los usos finales y del uso de agentes de decoloración alternativos
<b>Emisiones por tonelada de producto</b>				
S a la atmósfera	kg	170 - 210	40 - 60	
Aguas residuales	t	35 - 130	60	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> al agua	kg	250 - 1000	200 - 350	Depende del consumo de ácido sulfúrico y de las propiedades de la fibra
Zn al agua	g	500 - 3000	100 - 300	Depende de la tecnología de recuperación del baño de hilatura y de la depuración de aguas residuales
AOX	g	7 - 50	5	
COD	kg	6 - 28	5 - 6	
Residuos peligrosos	kg	0,2 - 5	1 - 5	De servicios y operaciones de mantenimiento
Ruido en la valla	dBA	45 - 70		Depende de la situación local

**Tabla 11.2: Datos de las emisiones y consumos de la producción de hilos de filamento de viscosa [37, CIRFS, 2004]**



## 12 TÉCNICAS A TENER EN CUENTA PARA DETERMINAR LAS MTD PARA LA PRODUCCIÓN DE POLÍMEROS

En este capítulo se determinan las técnicas que generalmente poseen potencial para alcanzar un elevado nivel de protección del medio ambiente en los sectores que se incluyen en el ámbito de este documento. En él se incluyen sistemas de gestión, técnicas integradas en el proceso y medidas de final de línea, aunque en algunos casos para conseguir los mejores resultados estas tres categorías se solapan.

Además, el capítulo también abarca los procedimientos de prevención, control, minimización y reciclaje, y la reutilización de materiales y energía.

Las técnicas para conseguir los objetivos de la Directiva IPPC se presentan de forma independiente o en combinaciones. En el anexo IV de la Directiva se enumeran varias consideraciones generales que se deben tener en cuenta a la hora de determinar las MTD. Las técnicas que se incluyen en este capítulo abordan una o más de estas consideraciones. Para describir en líneas generales cada una de las técnicas se ha utilizado, en la medida de lo posible, una estructura estándar que permite compararlas entre ellas y una evaluación objetiva en comparación con la definición de MTD que se especifica en la Directiva.

El contenido de este capítulo no es una lista exhaustiva de técnicas, sino que pueden existir o se pueden desarrollar nuevos métodos que resulten igualmente válidos en el marco de las MTD.

En general, para describir cada una de las técnicas se ha utilizado una estructura estándar, que se puede consultar en la Tabla 12.1 que se incluye a continuación.

Tipo de información considerada	Tipo de información incluida
Descripción	Descripción técnica de la técnica
Beneficios ambientales obtenidos	Impactos principales en el medio ambiente que debe cubrir la técnica (proceso o reducción), incluidos los valores de emisión conseguidos y el rendimiento en eficiencia. Beneficios ambientales de la técnica en comparación con otros métodos
Efectos cruzados	Efectos cruzados e inconvenientes que pueda causar la aplicación de la técnica. Información detallada sobre los problemas ambientales que pueda acarrear la técnica en comparación con otros métodos
Información operativa	Datos sobre el rendimiento en cuanto a emisiones/residuos y consumo (materias primas, agua y energía). Cualquier otra información útil sobre cómo funciona, se mantiene y se controla la técnica, incluidos aspectos sobre seguridad, límites de operatividad de la técnica, calidad del producto, etc.
Aplicabilidad	Consideración de los factores relacionados con la aplicación y la remodelación de la técnica (por ejemplo, disponibilidad de espacio, especificidad de proceso)
Aspectos económicos	Información sobre los costes (inversión y funcionamiento) y posibles ahorros (por ejemplo, menos consumo de materias primas, gastos ocasionados por los residuos), y también sobre la capacidad de la técnica
Motivos principales para la aplicación	Motivos para aplicar la técnica (por ejemplo, otra legislación, mejora de la calidad de producción)
Instalaciones de ejemplo	Referencia a la planta donde se utiliza la técnica
Bibliografía de referencia	Bibliografía para consultar información más detallada sobre la técnica

**Tabla 12.1: Desglose de la información sobre las técnicas que se incluyen en este capítulo**

## 12.1 Técnicas genéricas

### 12.1.1 Herramientas de gestión ambiental

#### Descripción

El mejor rendimiento ambiental se suele conseguir instalando la mejor tecnología disponible y utilizándola de la manera más efectiva y eficiente. Esta afirmación se confirma con la definición de «técnicas» la Directiva IPPC: «tanto la tecnología utilizada como el modo como se diseña, construye, mantiene, opera y paraliza la instalación».

En las instalaciones IPPC, existe una herramienta llamada Sistema de Gestión Medioambiental (SGM) que los titulares pueden utilizar para afrontar estas cuestiones de diseño, construcción, mantenimiento, funcionamiento y paralización de una forma sistemática y demostrable. En un SGM se incluye la estructura organizativa, responsabilidades, prácticas, procedimientos, procesos y recursos para desarrollar, aplicar, mantener, revisar y controlar la política ambiental. Para obtener la máxima efectividad y eficiencia, estos sistemas deben ser una parte inherente de la gestión y el funcionamiento globales de una instalación.

En la Unión Europea, muchas organizaciones han decidido de manera voluntaria aplicar sistemas de gestión medioambiental de acuerdo con la norma EN ISO 14001 o el Esquema Comunitario de Gestión y Auditoría Medioambientales (EMAS, por sus siglas en inglés). Este esquema incluye los requisitos de gestión del sistema de la norma EN ISO 14001, pero pone un énfasis particular en el cumplimiento jurídico, el rendimiento ambiental y la participación de los empleados. Además, también requiere una verificación externa del sistema de gestión y la validación de una declaración ambiental pública (en la norma EN ISO 14001 se puede realizar una declaración propia como alternativa a la verificación externa). Por otro lado, muchas organizaciones han decidido aplicar SGM no estandarizados.

A pesar de que, en principio, tanto los sistemas estandarizados (EN ISO 14001:1996 y EMAS) como los sistemas no estandarizados («personalizados») contemplan la *organización* como una entidad, este documento emplea una perspectiva más reducida y no incluye todas las actividades de la organización, como, por ejemplo, en cuanto a sus productos y servicios, debido a que la entidad que regula la Directiva IPPC es la *instalación* (tal y como se define en el artículo 2).

Un sistema de gestión medioambiental (SGM) para una instalación IPPC puede incluir los siguientes componentes:

- (a) definición de una política ambiental;
- (b) planificación y determinación de objetivos y metas;
- (c) aplicación y funcionamiento de los procedimientos;
- (d) comprobación y acciones correctivas;
- (e) revisión de la gestión;
- (f) preparación de una declaración ambiental regular;
- (g) validación del SGM a través de un organismo de certificación o verificador externo;
- (h) consideraciones del diseño para la paralización de la planta al final de su vida útil;
- (i) desarrollo de tecnologías más limpias;
- (j) evaluación comparativa.

Estas características se explican más detalladamente en los siguientes apartados. Para obtener información más específica sobre los componentes de la (a) a la (g) que se incluyen en el EMAS, puede consultar la bibliografía de referencia que se incluye al final del documento.

- (a) Definición de una política ambiental:

La alta dirección es responsable de determinar una política ambiental para la instalación y asegurarse de que:

- se adecua a la naturaleza, la escala y los impactos ambientales de las actividades;
- incluye un compromiso de prevención y control de la contaminación;
- incluye un compromiso de cumplir con toda la legislación y normativa ambiental pertinentes, así como otros requisitos a los cuales se adhiera la organización;
- proporciona el marco para determinar y revisar objetivos y metas ambientales;
- está documentada y se comunica a todos los empleados;
- se publica y está disponible para todas las partes interesadas.

(b) Planificación:

- procedimientos para detectar los aspectos ambientales de la instalación y, de este modo, determinar qué actividades ejercen o pueden ejercer una influencia significativa en el medio ambiente, y mantener esta información actualizada;
- procedimientos para identificar y tener acceso a requisitos legales y de otro tipo a los cuales se adhiera la organización y que sean pertinentes para los aspectos ambientales de estas actividades;
- establecer y revisar los objetivos y metas ambientales documentados teniendo en consideración los requisitos legales y de otro tipo y las opiniones de las partes interesadas;
- establecer y actualizar regularmente un programa de gestión ambiental, incluido el reparto de responsabilidades para conseguir los objetivos y metas en cada función y nivel pertinentes, así como los medios y plazos para dichos objetivos y metas.

(c) Aplicación y uso de los procedimientos:

Es importante disponer de sistemas que permitan garantizar que los procedimientos se conocen, se entienden y se respetan y, por lo tanto, una gestión ambiental efectiva incluye:

(i) Estructura y responsabilidad:

- definir, documentar y comunicar los papeles, responsabilidades y autoridades, incluido el nombramiento de un representante de gestión específico.
- proporcionar los recursos básicos para la aplicación y control del sistema de gestión medioambiental, incluidos recursos humanos y habilidades especializadas, tecnología y recursos económicos.

(ii) Formación, concienciación y competencia:

- determinar las necesidades de formación para garantizar que todo el personal cuyas tareas puedan afectar significativamente en los impactos ambientales de la actividad reciban la formación adecuada.

(iii) Comunicación:

- establecer y mantener procedimientos para la comunicación interna entre los distintos niveles y funciones de la instalación, así como los procedimientos que fomenten el diálogo con partes interesadas externas y los procedimientos para recibir, documentar y, cuando sea razonable, responder a la comunicación pertinente de las partes interesadas externas.

(iv) Participación de los empleados:

- implicar a los empleados en el proceso destinado a conseguir un elevado nivel de rendimiento ambiental aplicando las formas adecuadas de participación, como un libro de sugerencias, trabajos en grupo basados en proyectos o comités ambientales.

(v) Documentación:

- establecer y mantener información actualizada, en formato impreso o electrónico, para describir los elementos principales del sistema de gestión y su interacción y para proporcionar una dirección a la documentación relacionada.

(vi) Control eficiente del proceso:

- control adecuado de los procesos en cualquier modo de funcionamiento, es decir, preparación, inicio, funcionamiento rutinario, apagado y condiciones anormales;
- detectar los identificadores y métodos de rendimiento claves para medir y controlar estos parámetros (por ejemplo, flujo, presión, temperatura, composición y cantidad);
- documentar y analizar las condiciones anormales de funcionamiento para determinar las causas originarias y, posteriormente, corregirlas para garantizar que las incidencias no se repitan (este aspecto se puede fomentar empleando una perspectiva que «sin culpas», según la cual determinar las causas es más importante que encontrar el culpable).

(vii) Programa de mantenimiento:

- establecer un programa estructurado de mantenimiento basado en descripciones técnicas del equipo, normas, etc., así como cualquier fallo del equipo y sus consecuencias;
- respaldar el programa de mantenimiento con sistemas de registro y pruebas de diagnóstico adecuados;
- asignar claramente la responsabilidad de la planificación y la ejecución del mantenimiento.

(viii) Preparación y respuesta ante emergencias:

- establecer y mantener procedimientos para detectar el potencial y la respuesta ante incidentes y situaciones de emergencia, y para prevenir y reducir los impactos ambientales que se puedan asociar con ellos.

(d) Comprobación y acciones correctivas:

(i) Control y medición:

- establecer y mantener procedimientos documentados para controlar y medir con regularidad las características clave de las operaciones y actividades que pueden ejercer una influencia significativa en el medio ambiente, incluido registrar la información para controlar el rendimiento, controles operativos relevantes y cumplimiento de los objetivos y metas ambientales de la instalación (*véase también el Documento de referencia sobre control de las emisiones*).
- establecer y mantener un procedimiento documentado para realizar una evaluación continua del cumplimiento de la legislación y las normativas ambientales pertinentes.

(ii) Acciones correctivas y preventivas:

- establecer y mantener procedimientos para definir la responsabilidad y autoridad para gestionar e investigar la no conformidad con condiciones de permiso y otros requisitos legales, así como objetivos y metas, actuando para reducir cualquier impacto causado y para iniciar y completar acciones correctivas y preventivas que sean adecuadas a la magnitud del problema y conmensuradas con el impacto ambiental detectado.



(iii) Registros:

- establecer y mantener procedimientos para detectar, mantener y disponer de registros ambientales legibles, identificables y fáciles de localizar, incluidos registros de formación y los resultados de las auditorías y revisiones

(iv) Auditoría:

- establecer y mantener (a) programas y procedimientos para realizar auditorías periódicas sobre la gestión ambiental que incluyan conversaciones con el personal, la inspección de las condiciones de funcionamiento y el equipo y la revisión de los registros y la documentación, y que se concluya con un informe escrito que deberá ser redactado de manera imparcial y objetiva por empleados (auditorías internas) o partes externas (auditorías externas), y deberá incluir el alcance, la frecuencia y los métodos de la auditoría, así como las responsabilidades y requisitos para realizar auditorías y presentar los resultados, para determinar si el sistema de gestión medioambiental se adecua a las disposiciones planificadas y se ha aplicado y mantenido correctamente;
- completar la auditoría o ciclo de auditoría, según corresponda, en intervalos de menos de tres años, dependiendo de la naturaleza, escala y complejidad de las actividades, la importancia de los impactos ambientales asociados, la importancia y urgencia de los problemas detectados en auditorías previas y el historial de los problemas ambientales, es decir, cuanto más complejas sean las actividades y más importante sea el impacto ambiental que acarrearán, más frecuentemente deberán auditarse;
- disponer de los mecanismos adecuados para garantizar que se realiza un seguimiento de los resultados de las auditorías.

(v) Evaluación periódica del cumplimiento de la normativa:

- revisar el cumplimiento de la legislación ambiental pertinente y las condiciones de los permisos ambientales de los que dispone la instalación;
- documentación sobre la evaluación.

(e) Revisión de la gestión:

- la alta dirección deberá revisar, con la frecuencia que considere oportuna, el sistema de gestión medioambiental para garantizar que continúe siendo adecuado, apropiado y efectivo;
- garantizar que se recaba la información necesaria para permitir a la dirección llevar a cabo esta evaluación;
- documentación sobre la revisión.

(f) Preparación de una declaración ambiental regular:

- preparar una declaración ambiental que preste una atención específica a los resultados conseguidos por la instalación en comparación con los objetivos y metas fijados. Esta declaración se elabora regularmente: una vez al año o con menor frecuencia, dependiendo de la relevancia de las emisiones, la generación de residuos, etc. Además, tiene en consideración la información que puedan necesitar las partes interesadas pertinentes y está disponible públicamente (por ejemplo, en publicaciones electrónicas, bibliotecas, etc.).

Cuando se elabora una declaración, el titular puede utilizar indicadores de rendimiento ambiental existentes, siempre y cuando se asegure de que dichos indicadores:

- i. proporcionan una valoración precisa del rendimiento de la instalación;

- ii. son comprensibles y no resultan ambiguos;
- iii. permiten realizar comparaciones de un año a otro para evaluar la evolución del rendimiento ambiental de la instalación;
- iv. permiten realizar comparaciones con los puntos de referencia regionales, nacionales o del sector cuando corresponda;
- v. permiten realizar comparaciones con los requisitos de la normativa cuando corresponda.

(g) Validación del SGM a través de un organismo de certificación o verificador externo:

- si se realiza correctamente, el examen y la validación del sistema de gestión, el procedimiento de auditoría y la declaración ambiental por parte de un organismo de certificación acreditado o un verificador de SGM externo aumentan la credibilidad del sistema.

(h) Consideraciones del diseño para la paralización de la planta al final de su vida útil:

- tener en cuenta el impacto ambiental de la posible paralización de la unidad en el momento de diseñar una nueva planta, ya que la previsión hace que el proceso de paralización resulte más fácil, limpio y económico;
- la paralización presenta riesgos ambientales para la contaminación del suelo (y el agua subterránea) y genera grandes cantidades de residuos sólidos. Las técnicas preventivas dependen del proceso, pero las consideraciones generales pueden incluir:
  - i. evitar las estructuras subterráneas;
  - ii. incorporar funciones que faciliten la paralización;
  - iii. elegir acabados de superficie fáciles de descontaminar;
  - iv. utilizar una configuración de equipo que permita reducir al mínimo los productos químicos atrapados y facilite el drenaje o lavado;
  - v. diseñar unidades flexibles y autónomas que permitan el cierre por fases;
  - vi. utilizar materiales biodegradables y reciclables siempre que sea posible.

(i) Desarrollo de tecnologías más limpias:

- la protección ambiental debería ser una característica inherente de cualquier actividad de diseño de procesos que realice el titular, ya que las técnicas incorporadas en las fases más tempranas del diseño resultan más efectivas y más económicas. Por ejemplo, se puede tener en cuenta el desarrollo de tecnologías más limpias a través de actividades y estudios de I&D. Como alternativa a las actividades internas, también se puede optar por mantenerse al corriente y, cuando sea pertinente, encargar estudios a otros operadores o institutos de investigación activos en el campo pertinente.

(j) Evaluación comparativa:

- realizar comparaciones sistemáticas y regulares con los puntos de referencia regionales, nacionales y del sector, incluidos la eficiencia energética y las actividades de conservación de la energía, la selección de materiales de origen, las emisiones a la atmósfera y los vertidos al agua –utilizando, por ejemplo, el Registro Europeo de Emisiones Contaminantes (European Pollutant Emission Register, EPER)–, el consumo de agua y la generación de residuos.

### **SGM estandarizados y no estandarizados**

Un SGM puede ser un sistema estandarizado o no estandarizado («personalizado»). La aplicación y adherencia a un sistema estandarizado aceptado internacionalmente, como la norma EN ISO 14001:1996, puede proporcionar una mayor credibilidad al SGM, especialmente cuando se somete a una verificación externa adecuada. EMAS proporciona una credibilidad

adicional por la interacción con el público mediante la declaración ambiental y el mecanismo para garantizar el cumplimiento de la legislación ambiental pertinente. Sin embargo, en principio, los sistemas no estandarizados pueden resultar igual de efectivos que los estandarizados, siempre y cuando se diseñen y se apliquen correctamente.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

La aplicación y adherencia al SGM concentra la atención del titular en el rendimiento ambiental de la instalación. En particular, el mantenimiento y el cumplimiento de procedimientos claros de funcionamiento para situaciones normales y anormales, así como las líneas de responsabilidad relacionadas deberían garantizar que las condiciones del permiso de la instalación y otros objetivos y metas ambientales se cumplen en todo momento.

Los sistemas de gestión medioambiental suelen garantizar la mejora continua del rendimiento ambiental de la instalación. Cuanto más bajo sea el punto de partida, más mejoras significativas se pueden obtener a corto plazo. Si la instalación ya posee un buen rendimiento ambiental global, el sistema ayuda al titular a mantener el elevado nivel de rendimiento.

### **Efectos cruzados**

Las técnicas de gestión ambiental están diseñadas para afrontar el impacto ambiental general, que es coherente con la perspectiva integrada de la Directiva IPPC.

### **Información de funcionamiento**

No hay ninguna información específica disponible.

### **Aplicabilidad**

En general, los componentes que se han descrito en los apartados anteriores se pueden aplicar a todas las instalaciones IPPC. El alcance (por ejemplo, el nivel de detalle) y la naturaleza del SGM (por ejemplo, estandarizado o no estandarizado) suelen estar relacionados con la naturaleza, escala y complejidad de la instalación, así como el alcance de la influencia que puede ejercer en el medio ambiente.

### **Aspectos económicos**

Resulta difícil determinar con precisión los costes y beneficios económicos de la aplicación y mantenimiento de un buen SGM. A continuación, se presentan varios estudios sobre esta cuestión. Sin embargo, los datos que proporcionan estos estudios sólo son ejemplos y los resultados obtenidos no son totalmente coherentes entre sí. Además, quizás no sean representativos de todos los sectores en la UE y, por lo tanto, deben tratarse con precaución.

Según un estudio sueco realizado en 1999, en el cual se incluyeron todas las empresas con certificado ISO y registradas en el EMAS de Suecia (360 en total) y que obtuvo un índice de respuestas del 50 %, se pueden extraer, entre otras, las siguientes conclusiones:

- los gastos que comporta la aplicación y el mantenimiento de un SGM son elevados pero no excesivos, a excepción de las empresas muy pequeñas. Se espera que estos gastos disminuyan en el futuro;
- un grado mayor de coordinación e integración de los SGM con otros sistemas de gestión se considera una manera positiva de reducir costes;
- la mitad de los objetivos y metas ambientales permiten recuperar la inversión en un año gracias a los ahorros en los costes y/o el aumento de los ingresos;
- los ahorros de costes más importantes se registraron en la reducción de los gastos en energía, tratamiento de los residuos y materias primas;

- la mayoría de empresas piensan que su posición en el mercado ha quedado reforzada con la aplicación del SGM. Un tercio de las empresas afirma que sus ingresos han aumentado gracias al SGM.

En algunos Estados miembros, si una instalación posee un certificado, se reducen los gastos de supervisión.

Varios estudios<sup>2</sup> demuestran que existe una relación inversa entre el tamaño de la empresa y el coste de aplicar un SGM. Asimismo, también existe una relación inversa similar para el período de recuperación de la inversión realizada. Ambos elementos implican una relación coste-beneficio menos favorable para la aplicación de SGM en PYME en comparación con empresas de mayores dimensiones.

Según un estudio suizo, el coste medio de la construcción y el funcionamiento de un sistema ISO 14001 puede variar:

- entre una empresa de 1 a 49 empleados: de 64 000 francos suizos (44 000 euros) para la construcción de un SGM y 16 000 francos suizos (11 000 euros) anuales para su funcionamiento;
- para un emplazamiento industrial con más de 250 empleados: de 367 000 francos suizos (252 000 euros) para la construcción de un SGM a 155 000 francos suizos (106 000 euros) anuales para su funcionamiento.

Estas cifras medias no representan necesariamente el coste real de un emplazamiento industrial determinado, ya que este coste también depende en gran medida del número de elementos significativos (contaminantes, consumo energético, etc.) y la complejidad de los problemas a estudiar.

Un estudio reciente, realizado en Alemania (Schaltegger, Stefan y Wagner, Marcus, *Umweltmanagement in deutschen Unternehmen - der aktuelle Stand der Praxis*, febrero de 2002, pág. 106), presenta los siguientes costes de EMAS para distintas sucursales. Cabe destacar que estas cifras son mucho más bajas que las del estudio suizo mencionado más arriba, con lo cual queda confirmada la dificultad de determinar los costes reales de un SGM.

### Costes de la construcción (euros):

Mínimo: 18 750  
Máximo: 75 000  
Medio: 50 000

### Costes de la validación (euros):

Mínimo: 5000  
Máximo: 12 500  
Medio: 6000

Un estudio realizado por el Instituto Alemán de Emprendedores (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.) proporciona información sobre los ahorros medios anuales que proporciona el EMAS y el tiempo de recuperación medio de la inversión. Por ejemplo, si el coste de aplicación es de

---

<sup>2</sup> E.g. Dyllick y Hamschmidt (2000, 73) citado en Klemisch H. y R. Holger, *Umweltmanagementsysteme in kleinen und mittleren Unternehmen - Befunde bisheriger Umsetzung*, KNI Papers 01/02, Enero 2002, pág. 15; Clausen J., M. Keil y 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, pág. 15.

80 000 euros, los ahorros medios anuales alcanzan los 50 000 euros, y el tiempo de recuperación económica es de un año y medio, aproximadamente.

Los costes externos de la verificación del sistema se pueden estimar a partir de las indicaciones publicadas por el Foro de Acreditación Internacional (International Accreditation Forum, <http://www.iaf.nu>).

### **Motivos principales para la aplicación**

Los sistemas de gestión medioambiental pueden proporcionar distintas ventajas como, por ejemplo:

- mejora de la comprensión de los aspectos ambientales de la empresa;
- mejora de la base para la toma de decisiones;
- aumento de la motivación del personal;
- oportunidades adicionales para la reducción de costes de funcionamiento y mejora de la calidad del producto;
- mejora del rendimiento ambiental;
- mejora de la imagen de la empresa;
- reducción de los costes derivados de las responsabilidades, seguros y no cumplimiento;
- mayor atractivo para los empleados, clientes e inversores;
- mayor confianza en las autoridades reglamentarias, que podría comportar menos descuidos con la normativa;
- mejora de la relación con los grupos ecologistas.

### **Instalaciones de ejemplo**

Las características que se describen en los puntos anteriores (a) a (e) son elementos de la norma EN ISO 14001:1996 y del Esquema Comunitario de Gestión y Auditoría Medioambientales (EMAS), mientras que las características de la (f) a la (g) son específicas del EMAS. Estos dos sistemas estandarizados se aplican en varias instalaciones IPPC. A modo de ejemplo, en julio de 2002, se registraron en el EMAS 357 organizaciones del sector químico y de productos químicos de la UE (código NACE 24), la mayoría de las cuales gestionan plantas IPPC.

En el Reino Unido, la Agencia Ambiental de Inglaterra y Gales (Environment Agency of England and Wales) realizó, en 2001, un estudio entre las empresas reguladas según la IPC (precursor de la IPPC). Según los resultados obtenidos, un 32 % de los encuestados poseían un certificado ISO 14001 (correspondiente al 21 % de todas las instalaciones IPC), y un 7 % estaban registradas en EMAS. Todas las cementeras del Reino Unido (en torno a 20) poseen un certificado ISO 14001 y la mayoría están registradas en EMAS. En Irlanda, donde el establecimiento de un SGM (no necesariamente de naturaleza estandarizada) requiere licencias IPC, unas 100 de cada 500 instalaciones, aproximadamente, han establecido un SGM de conformidad con la norma ISO 14001, mientras que las 400 instalaciones restantes han optado por un SGM no estandarizado.

### **Bibliografía de referencia**

(Reglamento (CE) número 761/2001 del Parlamento Europeo y el Consejo que permite la participación voluntaria de las organizaciones en un Esquema Comunitario de Gestión y Auditoría Medioambientales (EMAS), OJ L 114, 24/4/2001, [http://europa.eu.int/comm/environment/emas/index\\_en.htm](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 Diseño del equipo

#### Descripción

Los recipientes de proceso están equipados con respiraderos para evitar la acumulación de presión causada por los gases inertes. Estos respiraderos también se utilizan para despresurizar y lavar el equipo con descargas de agua durante las emergencias y antes de realizar el mantenimiento. Normalmente, los respiraderos están conectados con el equipo de control de contaminación atmosférica, excepto los respiraderos de seguridad principales que, a causa del gran volumen de flujos, podrían sobrecargar el sistema de depuración.

Para evitar las fugas de los respiraderos de seguridad se pueden utilizar discos de ruptura es combinación con válvulas de seguridad, en algunos casos, con un análisis previo de riesgo para la seguridad. La presión entre el disco de ruptura y la válvula de seguridad se controla para detectar posibles fugas. Si las válvulas de seguridad están conectadas a un incinerador, los discos de ruptura tal vez no sean necesarios.

Las disposiciones técnicas para prevenir y minimizar las emisiones fugitivas de contaminantes atmosféricos incluyen:

- uso de válvulas de fuelle o de doble junta de estanqueidad, u otro equipo igual de eficaz; las válvulas de fuelle están especialmente recomendadas para aplicaciones altamente tóxicas;
- bombas de accionamiento magnético o de motor hermético, o bombas de doble junta y barrera líquida;
- compresores de accionamiento magnético o de motor hermético, o compresores de doble junta y barrera líquida;
- agitadores de accionamiento magnético o de motor hermético, o agitadores de doble junta y barrera líquida;
- minimización del número de bridas (empalmes);
- juntas eficaces;
- sistemas cerrados de muestreo;
- drenaje de efluentes contaminados en sistemas cerrados;
- sistemas de captura en las salidas de aire.

#### Beneficios ambientales obtenidos

Prevención y reducción de las emisiones de VOC.

#### Efectos cruzados

No se ha obtenido información adicional.

#### Información operativa

No se ha obtenido información adicional.

#### Aplicabilidad

Generalmente, aplicable en todos los procesos.

**Aspectos económicos**

	Sello mecánico	Accionado magnéticamente	De motor hermético	Doble sello + barrera líquida
Bombas	100	120 - 170	130 - 170	130 - 250
Compresores	100	n/c	n/c	120
Agitador	100	120 - 150	120 - 150	130 - 250

**Tabla 12.2: Factores de coste del diseño de los equipos**

Dependiendo de la situación, la aplicación puede acarrear distintos costes. La información que se muestra en la Tabla 12.3 se basa en una estimación del departamento central de estimación de costes de un productor de polietileno.

	Planta nueva		Adaptación de una planta existente	
	Bomba sin diseño MTD	Bomba con diseño MTD	Sustitución fácil	Sustitución difícil
Coste de compra de la bomba	100	140	140	140
Coste de instalación	160	160	100	200
Ingeniería básica y detallada	40	50	40	100
Paralización de la bomba existente	0	0	20	60
Total	300	350	300	500
Costes adicionales para obtener MTD	-	50	300	500

**Tabla 12.3: Situación de costes de la aplicación de una nueva bomba**

**Motivos principales para la aplicación**

Razones ambientales y de seguridad.

**Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

**Bibliografía de referencia**

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

**12.1.3 Evaluación y medición de pérdidas fugitivas**

**Descripción**

Un buen programa de medición y reparación de las pérdidas fugitivas requiere un cálculo preciso de los componentes y la creación de una base de datos. En la base de datos, los componentes se clasifican en función del tipo, servicio y condiciones de proceso para detectar los elementos que puedan presentar un potencial más elevado de pérdidas fugitivas y facilitar la aplicación de factores estándar de pérdida en el sector. La experiencia demuestra que una estimación obtenida tras aplicar estos factores estándar puede producir una sobreestimación de las emisiones fugitivas generales de la instalación. Para conseguir una estimación más precisa, se pueden comprobar los componentes accesibles mediante una técnica establecida (por ejemplo, USEPA 21), que permite detectar si las fuentes presentan pérdidas o no, según un nivel

de umbral determinado. El porcentaje de componentes con pérdidas frente a los componentes sin pérdidas se aplica para mejorar la validez global de las estimaciones de pérdidas fugitivas.

También se pueden obtener resultados precisos aplicando correlaciones específicas que se hayan desarrollado a partir de un conjunto de plantas comparables entre sí.

En el apartado 5.3.1.3 del BREF relativo a productos químicos orgánicos de gran volumen (LVOC) se puede consultar más información sobre este tema.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Con los medios descritos, se optimiza el programa de mantenimiento y reparación de la instalación, con lo cual se reducen las emisiones de VOC.

### **Efectos cruzados**

No hay efectos cruzados.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar en todos los procesos.

### **Aspectos económicos**

Se estima que el coste de un programa de medición de pérdidas fugitivas puede oscilar entre 20 000 y 30 000 euros por línea con un programa de medición anual que cubra el 25 % de todas las bridas más las bridas reparadas durante el año anterior. (El coste podría variar dependiendo del tipo de proceso y el número de bridas instaladas).

### **Motivos principales para la aplicación**

La aplicación se realiza por motivos ambientales y económicos, para reducir las emisiones de monómeros y/o disolventes.

### **Instalaciones de ejemplo**

Las instalaciones europeas que sirven de ejemplo para realizar correlaciones específicas son las plantas de las empresas miembros del Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (ECVM) que hayan adoptado correlaciones específicas para la cuantificación de emisiones fugitivas de VCM y DCE y emisiones de los gasómetros sellados hidráulicamente. Una planta de ejemplo para ambos tipos de emisiones es la planta SolVin, situada en Jemeppe, Bélgica.

### **Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002] [9, ECVM, 2004, 10, ECVM, 2001]

## **12.1.4 Control y mantenimiento del equipo**

### **Descripción**

La base de datos creada sobre componentes y servicios proporciona la base para un programa rutinario de control y mantenimiento (M&M) o un programa de detección y reparación de



pérdidas (LDAR). Los índices de pérdida de los componentes se comprueban con regularidad utilizando un analizador de vapor orgánico. Los componentes con pérdidas se detectan para, posteriormente, repararlos y realizar un seguimiento en el futuro. Con el tiempo, se puede elaborar una panorámica de las zonas prioritarias y los componentes críticos persistentes, que permite determinar con efectividad el objetivo de los trabajos de mantenimiento y/o mejorar el diseño.

En los BREF LVOC y MON se puede consultar más información sobre este tema.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

La optimización del mantenimiento y el seguimiento permite reducir las emisiones fugitivas de VOC.

### **Efectos cruzados**

No existen efectos cruzados.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar en todos los procesos.

### **Aspectos económicos**

Se estima que los costes de aplicación de un programa LDAR se sitúan alrededor de:

- 4,5 euros/punto de medición en el primer año (costes de identificar los puntos de emisión, elaborar el programa LDAR, medir las emisiones, registrar las emisiones antes y después de realizar las reparaciones, medir una segunda vez (después de las reparaciones)).
- 2,5 euros/punto de medición durante los siguientes años.

### **Motivos principales para la aplicación**

La aplicación se realiza por motivos ambientales y económicos, para reducir las emisiones de monómeros y/o disolventes.

### **Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

### **Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

## **12.1.5 Reducción de las emisiones de polvo**

### **Descripción**

El aire que se utiliza para transportar neumáticamente los gránulos y hacer funcionar las unidades de eliminación de polvo del granulado contiene polvo y partículas de pelusa. Generalmente, la densidad del polímero influye en la formación de polvo y pelusa. Cuanto más elevada sea la densidad del polímero, más polvo se forma, mientras que los polímeros con una densidad más baja son más susceptibles a la formación de pelusas. El polvo se puede emitir,

mientras que la pelusa termina en el producto o se recoge como residuo de polímero. Las siguientes técnicas y buenas prácticas operativas para reducir las emisiones de polvo se deben tener en consideración a la hora de determinar las MTD:

- el transporte en fase densa, que es más eficaz para evitar las emisiones de polvo que el de fase diluida, aunque no siempre es posible pasar a un transporte en fase densa debido a las limitaciones de presión del diseño de la instalación;
- reducción de las velocidades a los valores más bajos posibles en los sistemas de transporte en fase diluida;
- reducción de la producción de polvo en las líneas transportadoras mediante tratamientos de superficie y una adecuada disposición de las tuberías;
- uso de ciclones y/o filtros en las salidas de aire de las unidades de eliminación de polvo; el uso de sistemas de filtro de tela es más efectivo, especialmente para el caso del polvo fino;
- uso de lavadores de gases.

En el BREF CWW se puede consultar más información sobre este tema (véase el apartado 3.5.3.2.).

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones de polvo.

### **Efectos cruzados**

Requisitos energéticos asociados a la caída de presión.

### **Información operativa**

Los costes de inversión del transporte en fase densa son, aproximadamente, un 15 % más elevados que los del transporte en fase diluida. El consumo de energía es mayor en el caso del transporte en fase diluida, debido a la mayor caída de presión/mayor flujo. La selección de un sistema de transporte en fase densa o en fase diluida depende del producto. El transporte en fase diluida no se recomienda para productos sensibles al desgaste, y el transporte en fase densa no es apropiado para productos con tendencia a producir tortas.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales y legales.

### **Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

### **Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

### **12.1.6 Minimización de las paradas y puestas en marcha de la instalación**

#### **Descripción**

Mejorando la estabilidad de funcionamiento de la planta (asistida por seguimiento por ordenador y sistemas de control) y la fiabilidad del equipo, se pueden reducir al mínimo las paradas y puestas en marcha de la planta. Las paradas de emergencia se pueden evitar detectando las condiciones divergentes en el momento oportuno y aplicando un proceso de parada controlado.

#### **Beneficios ambientales obtenidos**

Si se minimizan las paradas, incluidas las paradas de emergencia, y las puestas en marcha, se reducen las emisiones de VOC y polvo.

#### **Efectos cruzados**

No existen efectos cruzados.

#### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

#### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar en todos los procesos.

#### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

#### **Motivos principales para la aplicación**

La aplicación se realiza por motivos ambientales y económicos, para reducir la pérdida de producto, monómeros y disolventes.

#### **Instalaciones de ejemplo**

#### **Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

### **12.1.7 Sistemas de contención**

#### **Descripción**

Las emisiones que se producen durante la puesta en marcha, las paradas o las paradas de emergencia de la planta se envían a un sistema de contención para evitar que se liberen al medio ambiente. El material contenido, que puede incluir monómeros sin reaccionar, disolventes, polímeros, etc., se recicla, cuando resulta factible, o bien se utiliza como combustible, por ejemplo, en el caso de los polímeros de calidad indefinida.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Gracias a la contención del contenido emitido del reactor, se evitan las emisiones de polvo e hidrocarburos al medio ambiente.

### **Efectos cruzados**

El material contenido se puede reciclar de nuevo en el proceso y/o utilizarse como combustible.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar en todos los procesos excepto el proceso de PE de alta presión.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

La aplicación se realiza por motivos ambientales y económicos, para reducir la pérdida de producto, monómeros y disolventes

### **Instalaciones de ejemplo**

No se ha obtenido información adicional.

### **Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

## **12.1.8 Prevención de la contaminación del agua**

### **Descripción**

Los efluentes del proceso y los sistemas de drenaje o alcantarillado de la planta están contruidos con materiales resistentes a la corrosión y diseñados para prevenir fugas y reducir el riesgo de pérdidas de las tuberías subterráneas. Para facilitar la inspección y reparación, en las plantas nuevas y sistemas renovados, los sistemas de recogida de efluentes de agua siguen una de las siguientes configuraciones:

- tuberías y bombas colocadas en la superficie;
- tuberías situadas en conductos accesibles para inspección y reparación.

Las mediciones para la prevención de la contaminación del agua incluyen sistemas de recogida de efluentes separados para:

- efluentes de agua contaminados del proceso;
- agua potencialmente contaminada procedente de fugas y otras fuentes, incluida el agua de refrigeración y la escorrentía superficial de las zonas de proceso de la planta, etc.;
- agua no contaminada.

En los BREF LVOC y CWW se puede consultar más información sobre este tema.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Mejor gestión y control de las aguas residuales.

**Efectos cruzados**

No se ha obtenido información adicional.

**Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

**Aplicabilidad**

Generalmente, aplicable en todos los procesos de producción de polímeros. Sin embargo, incorporar un sistema de recogida de efluentes separado en una planta existente puede ser un proceso complicado.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales y económicos.

**Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

**Bibliografía de referencia**

[11, EVCN, 2002, 13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002, 27, TWGComments, 2004]

**12.1.9 Postratamiento de los flujos de purga con aire procedente de la zona de acabado y de los respiraderos del reactor****Descripción**

Para depurar los VOC en los flujos de las purgas con aire procedentes de la zona de acabado y respiraderos del reactor, se deben tener en consideración las técnicas de incineración térmica y catalítica. Otra opción es enviar este flujo a un horno, siempre y cuando esté disponible en la planta.

La necesidad de depurar los flujos procedentes de la zona de acabado depende del nivel de VOC residual en el producto que proviene de la zona de producción o extrusión. La Tabla 12.4 incluye un resumen de las distintas técnicas de postratamiento para VOC:

Técnica	Eficiencia de tratamiento	Consumo energético	Emisión de CO <sub>2</sub>
Reducción de la emisión en la fuente	100 %	0	0
Recogida y envío al horno como combustible	99,5 %	Ahorro	0
Recogida y envío al incinerador	99 %	Aumento	Aumento
Recogida y envío al quemador	98 - 99 %	Aumento	Aumento

**Tabla 12.4: Eficiencia y efectos cruzados de las técnicas de tratamiento de VOC**

En los BREF CWW, LVOC y ESB se puede consultar más información sobre este tema.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones de VOC.

**Efectos cruzados**

La aplicación de técnicas de incineración térmica y catalítica aumenta el consumo energético y las emisiones de CO<sub>2</sub>.

**Información operativa**

Si el valor calórico del gas es superior a 11 MJ/Nm<sup>3</sup>, la eficiencia de un quemador es del 98 % al 99 %.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. Sin embargo, estas técnicas no se aplican cuando se detectan compuestos orgánicos clorados en el flujo. Los compuestos clorados ya se han eliminado de los gases residuales mediante técnicas de separación (*stripping*) o condensación durante fases previas del proceso.

Los oxidantes térmicos se utilizan para reducir las emisiones de casi todas las fuentes de VOC, incluidas las salidas de aire del reactor, los respiraderos de destilación, las operaciones con disolventes y las operaciones realizadas en hornos y secadores. A pesar de que estos oxidantes pueden hacer frente a fluctuaciones menores en el flujo, las fluctuaciones excesivas requieren el uso de un quemador. El consumo de combustible puede ser elevado cuando se introducen gases residuales con poca carga. Por lo tanto, las unidades térmicas son más adecuadas para las aplicaciones de procesos reducidos con cargas de VOC entre moderadas y altas.

La oxidación catalítica se emplea para reducir las emisiones de una gran variedad de fuentes fijas. La fuente de emisiones principal de VOC es la evaporación del disolvente, y la oxidación catalítica se utiliza con mucha frecuencia para esta categoría en muchos sectores de la industria.

**Aspectos económicos**

Para una planta de poliolefina, los costes de inversión de un oxidador térmico que incluya un sistema de recogida son de tres a seis millones de euros por línea (de 100 a 200 kt/año de PE). Si se dispone de un horno adecuado, los costes de recogida y envío al horno pueden variar entre un y dos millones de euros por línea.

**Motivos principales para la aplicación**

No se ha obtenido información adicional.

### Instalaciones de ejemplo

No se han obtenido más detalles.

### Bibliografía de referencia

[3, APME, 2002, 8, Comisión Europea, 2003, 19, ESIG, 2003]

## 12.1.10 Sistemas de combustión en antorcha y minimización de los flujos de combustión en antorcha

### Descripción

Una de las fuentes potenciales principales de las emisiones discontinuas en los procesos de producción de polímeros es el sistema del reactor. Las emisiones discontinuas de los sistemas del reactor se producen durante la puesta en marcha (por ejemplo, el purgado), las paradas y las paradas de emergencia de la planta.

Los sistemas de quemadores se utilizan para tratar las emisiones discontinuas. Para minimizar las emisiones en estos sistemas, se utilizan boquillas de quemado de alta eficiencia y se inyecta vapor para eliminar la formación de humo. Los flujos potenciales que se envían al quemador para ser incinerados pueden incluir:

- flujos de purga de hidrocarburos gaseosos generados durante las puestas en marcha y paradas de la planta;
- flujos de purga de etileno generados para controlar la acumulación de inertes en el proceso;
- vapores de hidrocarburo procedentes de la zona de purga intermedia.

Los flujos de hidrocarburo que se deben enviar al quemador se minimizan de las siguientes formas:

- flujos de purga de hidrocarburos gaseosos generados durante las puestas en marcha y paradas de la planta:
  - reducción de la necesidad de purga de hidrocarburo utilizando nitrógeno para eliminar el O<sub>2</sub> de la unidad antes de la puesta en marcha.
- flujos de purga de etileno generados para controlar la acumulación de inertes en el proceso:
  - reciclaje en un complejo de hidrocarburo ligero para el reprocesamiento;
  - uso de etileno de purga como combustible;
  - instalación de una unidad de purificación por destilación separada para eliminar los inertes e hidrocarburos más importantes.

La última técnica no permite eliminar totalmente la fase de quemado, pero sí reducirla:

- vapores de hidrocarburo procedentes de la zona de purga intermedia:
  - la purga de hidrocarburo se puede reducir en gran medida aplicando un sistema de condensación/purga de nitrógeno de circuito cerrado.

En el BREF CWW se puede consultar más información sobre este tema.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Quemando el contenido del reactor emitido, se pueden eliminar las emisiones de hidrocarburos a la atmósfera y reducir las emisiones de polvo.

### **Efectos cruzados**

Con la quema del material, aumentan las emisiones de CO<sub>2</sub>. El ruido que produce este procedimiento también es un aspecto a tener en cuenta.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar en todos los procesos excepto en el proceso de PE de alta presión y los flujos de gas clorado en los procesos de PVC. Los quemadores superficiales son más adecuados para la incineración de flujos de gas residual menos importantes, ya que reduce las emisiones de ruido y luz.

### **Aspectos económicos**

El coste total depende del número de unidades de polimerización que se conecten y varía entre tres y cinco millones de euros para los quemadores elevados y las líneas de conexión.

### **Motivos principales para la aplicación**

No disponible.

### **Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

### **Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

## **12.1.11 Uso de energía y vapor procedente de plantas de cogeneración**

### **Descripción**

Los sistemas típicos de cogeneración están formados por un motor y una turbina de vapor, o una turbina de combustión que acciona un generador eléctrico. El intercambiador de calor residual recupera el calor residual del motor y/o gas de escape para producir agua caliente o vapor. La cogeneración produce una cantidad determinada de energía eléctrica y calor de proceso, entre un 10 y un 30 % menos de combustible que el necesario para producir la electricidad y el calor de proceso por separado.

La cogeneración se suele instalar en plantas que utilizan el vapor producido o disponen de una salida para el vapor producido. La electricidad que se genera con este proceso se puede utilizar en la instalación o se puede exportar [27, TWGComments, 2004].

### **Beneficios ambientales obtenidos**

La eficiencia general del uso de combustible aumenta hasta un 90 %.



**Efectos cruzados**

Las plantas de cogeneración no sólo permiten reducir los costes energéticos, sino también las emisiones causadas por la producción de energía.

**Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

**Aplicabilidad**

El uso de un sistema de cogeneración es adecuado para los consumidores de una gran cantidad de energía, como muestran los datos que se incluyen en la Tabla 12.5.

Si fuera necesario, hay que disponer de posibles salidas en las zonas cercanas.

Unidad	Energía eléctrica	Porcentaje de eficiencia		
		Conversión eléctrica	Recuperación térmica	Cogeneración general
Motores de gas alternativos pequeños	10 – 500 kW	20 - 32	50	74 - 82
Motores de gas alternativos grandes	500 – 3000 kW	26 - 36	50	76 - 86
Motores diésel	10 – 3000 kW	23 - 38	50	73 - 88
Turbinas de gas pequeñas	800 - 10 000 kW	24 - 31	50	74 - 81
Turbinas de gas grandes	10 – 20 MW	26 - 31	50	78 - 81
Turbinas de vapor	10 – 100 MW	17 - 34	-	-

**Tabla 12.5: Eficiencia energética de sistemas de cogeneración de distintos tamaños**

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos económicos y ambientales.

**Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

**Bibliografía de referencia**

[1, APME, 2002, 3, APME, 2002, 7, California Energy Commission, 1982]

**12.1.12 Recuperación del calor de la reacción exotérmica mediante la generación de vapor de baja presión**

**Descripción**

El calor procedente de la reacción se puede utilizar para generar vapor con baja presión para precalentamiento (por ejemplo, procesos tubulares, separadores de alta presión o reactores tubulares en procesos de LDPE), otros usos internos o para exportar para usos externos.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción del consumo energético.

### **Efectos cruzados**

No se conocen efectos cruzados.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Esta técnica se puede aplicar en varios procesos, pero se suele utilizar principalmente en emplazamientos integrados que dispongan de clientes para el vapor producido.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos económicos y ambientales.

### **Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

### **Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002]

### **12.1.13 Uso de una bomba de engranajes en lugar o en combinación con una extrusora**

#### **Descripción**

Las bombas de engranajes, cuyo esquema se incluye en la Figura 12.1, ofrecen una mayor eficiencia energética para acumular presión para granular el producto que las extrusoras. Sin embargo, el uso de este tipo de bombas puede quedar restringido por la necesidad de fundir polímeros y dispersar eficientemente los aditivos en el polímero fundido.

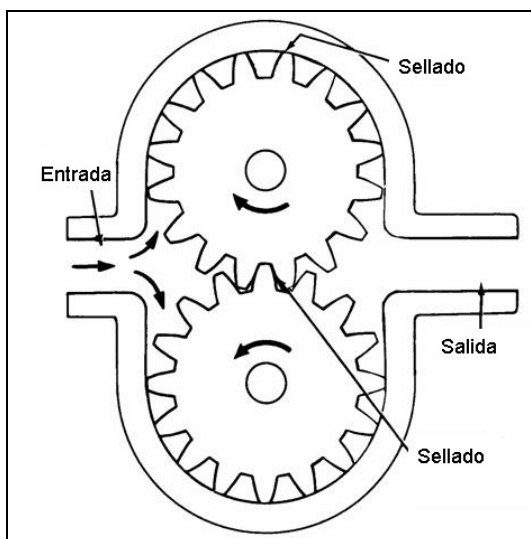


Figura 12.1: Esquema de una bomba de engranajes

### Beneficios ambientales obtenidos

Las bombas de engranajes consumen menos energía que las extrusoras y, por lo tanto, se aplican para reducir el consumo energético.

### Efectos cruzados

No se ha obtenido información adicional.

### Datos operativos

No se ha obtenido información adicional.

### Aplicabilidad

Esta técnica se puede aplicar cuando el polímero ya está fundido. En algunos casos, el granulado del polímero se lleva a cabo después de la formulación, que es una operación posterior que no se incluye en el ámbito de aplicación de este documento.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información adicional.

### Motivos principales para la aplicación

Motivos económicos.

### Instalaciones de ejemplo

No se han obtenido más detalles.

### Bibliografía de referencia

[2, APME, 2002]

### 12.1.14 Extrusión de la formulación

#### Descripción

Para la extrusión de la formulación, se intenta consumir el mínimo de energía posible. Por lo tanto, se prefiere la formulación interior que la formulación exterior, ya que, en el caso de la extrusión interior, es necesario volver a fundir el producto. Además, la formulación exterior también depende de las necesidades del mercado.

#### Beneficios ambientales obtenidos

Reducción del consumo energético.

#### Efectos cruzados

No se conoce ningún efecto cruzado.

#### Información operativa

No se ha obtenido información adicional.

#### Aplicabilidad

Aplicabilidad general. El granulado del PVC se lleva a cabo después de la formulación, que es una operación posterior que no se incluye en el ámbito de aplicación de este documento.

#### Aspectos económicos

No se ha obtenido información adicional.

#### Motivos principales para la aplicación

No se ha obtenido información adicional.

#### Instalaciones de ejemplo

No se han obtenido más detalles.

#### Bibliografía de referencia

[1, APME, 2002, 2, APME, 2002]

### 12.1.15 Reutilización de los residuos

#### Descripción

Las medidas adecuadas e integradas en el proceso ayudan a prevenir o reducir la cantidad de residuos que se producen en una planta de polímeros, que contienen disolvente residual, aceite residual, ceras y recortes de polímero, agentes del lecho de purificación y residuos de catalizador.

Los aceites y disolventes residuales se pueden utilizar, cuando sea pertinente, como materias primas para el fraccionador o como combustible. En algunos casos, las ceras de polímero concentradas se pueden vender como subproducto a la industria de la cera. Los restos de polímero se pueden reciclar. El uso de agentes de purificación se debería minimizar mediante regeneración en línea y ampliando su vida útil. Con la nueva generación de catalizadores, la

eficiencia suele ser suficientemente alta como para que los residuos del catalizador puedan permanecer en el polímero y, de este modo, evitar una fase de lavado de catalizador y la necesidad de eliminar los residuos de catalizador posteriores.

#### **Beneficios ambientales obtenidos**

Minimización de los residuos y recuperación energética.

#### **Efectos cruzados**

No se ha obtenido información adicional.

#### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

#### **Aplicabilidad**

Dependiendo del tipo de residuos generados en el proceso. La Directiva de incineración de residuos dispone los requisitos para la incineración y el seguimiento, que podrían resultar difíciles de cumplir en una instalación existente.

#### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

#### **Motivos principales para la aplicación**

No se ha obtenido información adicional.

#### **Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

#### **Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

### **12.1.16 Sistemas de transporte con válvulas de inspección (*pigs*)**

#### **Descripción**

La tecnología de transporte con válvulas de inspección (*pigs*) es una subdivisión del transporte de materiales y la tecnología de limpieza. En el transporte con válvulas de inspección, los contenidos de una tubería se empujan con válvulas de inspección (*pig*) para expulsar el producto de la tubería casi por completo. La válvula se suele accionar con un propulsor gaseoso (por ejemplo, aire comprimido). Los componentes principales de un sistema industrial de transporte con válvulas de inspección son:

- válvula de inspección (*pig*);
- tuberías con válvulas en las cuales se puedan aplicar válvulas de inspección (*pig*);
- central de carga y descarga de las válvulas de inspección (*pig*);
- suministro de propulsor;
- sistema de control.

El transporte con válvulas de inspección se puede aplicar en varias posiciones, por ejemplo:

- entre los recipientes en una planta de producción;
- en una zona de almacenamiento de stocks de una planta de proceso;
- en las instalaciones de suministro de una zona de almacenamiento de stocks.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Los principales beneficios ambientales obtenidos son:

- no requiere procedimientos de aclarado o requiere cantidades sustancialmente pequeñas de agentes de limpieza;
- menor carga en las aguas de aclarado;
- menor pérdida de producto valioso.

**Información operativa**

Depende de la tarea en concreto.

**Efectos cruzados**

No existen efectos cruzados.

**Aplicabilidad**

Esta técnica se puede utilizar en una gran variedad de aplicaciones. Resulta especialmente atractiva para gaseoductos de gran longitud, plantas donde se fabrican distintos productos y funcionamiento discontinuo.

**Aspectos económicos**

Gaseoducto de 100 m y 7,62 cm de diámetro			
Sistema convencional	Euros	Sistema de transporte con válvulas de inspección (pigs)	Euros
Costes de inversión (10 años de vida útil)			
Material de la tubería Construcción Válvulas, bridas		Material de la tubería Construcción Válvulas, bridas, recipiente de disminución de presión	
Total	65 000	Total	105 000
Costes de funcionamiento			
Agente de limpieza Aclarado único Pérdida de producto Eliminación de pérdida de producto y agente de limpieza		Tres válvulas de inspección (pigs), de 250 euros de mantenimiento cada una (sin aclarado)	
Total	14 000		3250

**Tabla 12.6: Comparación de los costes de un sistema convencional y un sistema de transporte con válvulas de inspección (pigs)**

**Motivos principales para la aplicación**

- posible automatización y ahorro de tiempo en comparación con el vaciado manual;
- menos costes.

**Instalaciones de ejemplo**

Planta de DSM de poliéster insaturado en Schoonebeek, Países Bajos.

**Bibliografía de referencia**

[12, Hiltcher, 2003]

**12.1.17 Tanque de almacenamiento para las aguas residuales****Descripción**

Instalar un tanque de almacenamiento suficientemente grande antes de la depuradora de aguas residuales para las aguas residuales de proceso contaminadas garantiza un funcionamiento estable del proceso de tratamiento de aguas residuales, ya que proporciona una corriente de entrada constante.

El tanque de almacenamiento también puede funcionar como depósito (depósito de descarga) de las aguas residuales que no satisfacen los límites de concentración máxima antes del vertido. Estas aguas se introducen de nuevo en el tanque de almacenamiento y se vuelven a tratar.

El agua de lavado también se puede almacenar para volverla a utilizar como agente de limpieza de un reactor en un proceso de producción discontinua (por ejemplo, de PVC), con el objetivo de reducir la cantidad de agua de lavado.

En el BREF CWW se puede consultar más información sobre este tema.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Calidad constante de las aguas residuales, que permite obtener un rendimiento constante de la depuradora de aguas residuales.

**Efectos cruzados**

No se ha obtenido información adicional.

**Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general para todos los procesos de producción de PVC, ESBR y aguas residuales.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales, de salud y seguridad.

**Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

### Bibliografía de referencia

[11, EVCM, 2002, 13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002, 27, TWGComments, 2004]

### 12.1.18 Depuración de las aguas residuales

#### Descripción

Existen distintas técnicas para depurar las aguas residuales: biotratamiento, desnitrificación, defosfatación, sedimentación, flotación, etc. Las técnicas más adecuadas se determinan según el efluente de aguas residuales y su composición, y el funcionamiento de la planta.

La parte principal de una depuradora de aguas residuales suele ser el proceso aeróbico de lodos biológicamente activados. Alrededor de esta instalación central se agrupa un complejo de operaciones de preparación y posterior separación. La instalación puede ser una planta especializada en el emplazamiento de la instalación de polímeros, una instalación central en el emplazamiento que incluye la instalación de polímeros o una depuradora de aguas residuales urbana externa conectada con un gaseoducto exclusivo o una alcantarilla con poco riesgo de desbordamiento de aguas pluviales antes de la depuradora de aguas residuales. La depuradora central suele estar equipada con:

- tanque de almacenamiento o volúmenes de equalización, si no se proporcionan en otras instalaciones anteriores;
- unidad de mezcla, donde se añaden y se mezclan los productos químicos para la neutralización y floculación (normalmente, lechada de cal y/o ácidos minerales, sulfato de hierro); cerrada o cubierta, si fuera necesario, para prevenir la liberación de sustancias malolientes, el aire de escape capturado se conduce a un sistema de reducción de la contaminación;
- decantador primario, donde se elimina la floca; cerrado o cubierto, si fuera necesario, para prevenir la liberación de sustancias malolientes, el aire de escape capturado se conduce a un sistema de reducción de la contaminación;
- parte de lodos activados, por ejemplo:
  - recipiente de aereación con suministro de nutriente en la entrada, cerrado o cubierto, si fuera necesario, con conductos de aire de escape hacia un sistema de reducción de la contaminación;
  - o bien un tanque de reacción cerrado (por ejemplo, torre de depuración biológica) con un conducto de gas conectado a un sistema de reducción de la contaminación gaseosa;
  - fase de nitrificación/desnitrificación (opcional) y eliminación de fosfato.
- decantador intermedio opcional, cuando se aplica una segunda fase biológica aeróbica, con reciclaje de los lodos;
- segunda parte opcional de lodos activados, para biología con poca carga;
- decantador final con reciclador de lodos y transferencia al tratamiento de lodos; filtro de arena alternativo, equipo MF o UF;
- otras instalaciones de depuración especial opcionales para eliminar el COD restante, por ejemplo, tratamiento UV o columnas de separación (*stripping*);
- otras instalaciones opcionales de depuración especial después de decantador final, por ejemplo, flotación con aire;
- instalaciones opcionales de depuración de lodos, como:
  - digestores;
  - espesadores de lodos;
  - deshidratadores de lodos;
  - incineradores de lodos;
- y/o otras tecnologías de depuración de las aguas residuales.



**Beneficios ambientales obtenidos**

No se han obtenido más detalles.

**Efectos cruzados**

No se han obtenido más detalles.

**Información operativa**

No se han obtenido más detalles.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general en todos los procesos que produzcan aguas residuales.

**Aspectos económicos**

No se han obtenido más detalles.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales.

**Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

**Bibliografía de referencia**

[8, Comisión Europea, 2003, 36, Retzlaff, 1993]

## 12.2 Técnicas para la fabricación de PE

### 12.2.1 Recuperación de monómeros de los compresores de émbolo

**Descripción**

Las pérdidas de embalaje en los compresores multietapa que se utilizan en plantas de polietileno con alta presión se contienen gracias a la recogida y el reciclaje en la fase de succión de baja presión. Los monómeros que se emiten en el compresor de baja presión se recogen y se envían a un oxidador térmico o un sistema de combustión en antorcha.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Minimización de las emisiones de VOC procedentes de los compresores.

**Efectos cruzados**

- reducción de los costes de monómero gracias al reciclaje;
- reducción del consumo energético mediante el uso de técnicas regenerativas;
- la combustión en antorcha comporta un aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub>.

**Información operativa**

No disponible.

### **Aplicabilidad**

Aplicable en procesos de LDPE de alta presión.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Esta técnica reduce las emisiones de las plantas y, gracias al reciclaje, permite disminuir el consumo de monómeros.

### **Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

### **Bibliografía de referencia**

[31, UBA, 2004]

## **12.2.2 Recogida de los efluentes gaseosos de las extrusoras**

### **Descripción**

Los efluentes gaseosos de las secciones de extrusión en las plantas de producción de LDPE son ricos en monómeros. Si se aspiran los vapores producidos en estas secciones, se reduce la emisión de monómeros. Los efluentes gaseosos se recogen y se tratan en una unidad de oxidación térmica.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones de monómero (VOC) de la sección de extrusión.

### **Efectos cruzados**

Con la producción de vapor de baja presión, se puede reducir el consumo energético de la planta.

### **Información operativa**

La eficiencia de la reducción es de >90 %.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

### **Aspectos económicos**

No hay información disponible.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales y legales.

### **Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

### **Bibliografía de referencia**

[31, UBA, 2004]

### **12.2.3 Emisiones de las secciones de acabado y almacenamiento del producto**

El material acabado de granular procedente de las secciones de extrusión y granulación todavía contiene monómeros residuales, comonómeros y/o disolventes. Por lo tanto, durante la fase de granulación, clasificación y secado, y en la primera fase de almacenamiento del granulado, denominada silos de mezcla, se pueden producir emisiones de estos componentes. El granulado entra en estos silos a una temperatura relativamente alta (de 40 a 60 °C), que fomenta la emisión de componentes potenciales de hidrocarburo. Esta fuente potencial de emisiones se puede reducir minimizando el nivel de hidrocarburo en los polímeros que entran en la sección de extrusión/almacenamiento, desvolatilización en vacío durante la extrusión del polímero y postratamiento de las purgas con aire procedente de los silos de mezcla.

Para reducir las emisiones de VOC de los granulados de polietileno, hay que tener en cuenta los siguientes factores y técnicas:

#### **12.2.3.1 Reducción del contenido de hidrocarburo del polietileno en la sección de extrusión**

##### **Descripción**

Dependiendo del proceso de fabricación de polietileno, se pueden emplear distintos métodos para reducir el contenido de hidrocarburo residual:

- procesos de polietileno de alta presión: funcionamiento del recipiente del separador de baja presión a la mínima presión, reduciendo la caída de presión en la sección de reciclaje de baja presión, entre el separador de baja presión y el lado de aspiración del elevador de presión, y manteniendo un suministro estable de polímero en la extrusora;
- procesos en fase gaseosa y en suspensión (HDPE y LLDPE): aplicación de sistemas de purga de nitrógeno con circuito cerrado para eliminar los monómeros y/o disolventes de las partículas de polímero. Los monómeros eliminados se pueden recoger y enviar a una unidad de oxidación térmica;
- proceso de LLDPE en solución: desvolatilización del polímero a baja presión y/o nivel de vacío.

##### **Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones de VOC de los silos de almacenamiento de producto.

##### **Efectos cruzados**

No se ha obtenido información adicional.

##### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### Aplicabilidad

Tal y como se han descrito anteriormente.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información adicional.

### Motivos principales para la aplicación

No se ha obtenido información adicional.

### Instalaciones de ejemplo

No se han obtenido más detalles.

### Bibliografía de referencia

[2, APME, 2002]

#### 12.2.3.2 Optimización de la separación (*stripping*) en procesos en suspensión (PP, HDPE)

### Descripción

La desactivación y separación (*stripping*) se realizan en un vaporizador de mezcla, que permite mejorar la homogeneidad y el tiempo de contacto con el vapor.

Mediante una posterior condensación, el monómero separado se recupera y, después de ser purificado, se recicla en el proceso. Antes de la instalación de una unidad de reciclaje de los efluentes gaseosos con vaporizador, estos gases se quemaban.

### Beneficios ambientales obtenidos

- reducción del monómero en el producto y, por lo tanto, reducción del monómero en sí;
- reciclaje del monómero en el proceso y, por lo tanto, reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub>.

### Efectos cruzados

No hay información disponible.

### Información operativa

- el contenido de monómero en el producto se reduce >75 %;
- por cada tonelada de producto, se pueden reciclar en el proceso unos 10 kg de monómeros.

### Aplicabilidad

Generalmente, se puede aplicar en todos los procesos que empleen un proceso de separación (*stripping*).

### Aspectos económicos

No hay información disponible.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales y económicos.

**Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

**Bibliografía de referencia**

[31, UBA, 2004]

**12.2.3.3 Condensación de disolvente****Descripción**

El disolvente que se evapora del secador de lecho fluidizado después de la centrifugación en los procesos de HDPE en solución acuosa se condensa y se recicla en el proceso.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones de hidrocarburo.

**Efectos cruzados**

No se han detectado efectos cruzados.

**Información operativa**

No disponible.

**Aspectos económicos**

No disponible.

**Instalaciones de ejemplo**

Muchas.

**Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002]

**12.2.3.4 Selección de disolvente y comonomero para los procesos de fabricación de PE****Descripción**

En los procesos en solución o en suspensión es necesario disponer de un disolvente que actúe como portador para el suministro de catalizadores o iniciadores o como diluyente de reactor, mientras que para controlar la densidad del polímero del producto final es necesario utilizar un comonomero. En principio, cuanto más volátil sea el disolvente y comonomero de hidrocarburo, más fácil resultará separarlos del polímero. Sin embargo, existen algunas limitaciones prácticas.

- selección de comonomero: la selección del comonomero la determina el diseño del producto, las propiedades de aplicación deseadas y el valor del producto objetivo;
- selección de disolvente para el proceso de fabricación de LLDPE en solución: normalmente, el proceso en solución se utiliza para conseguir categorías de LLDPE con un valor más elevado mediante la aplicación de hexeno-1 u octeno-1 como comonomero. Estos comonomeros son compatibles con los disolventes de hidrocarburo, entre C6 y C9, que se utilizan en el sistema de reactor. En principio, también se pueden utilizar comonomeros y/o disolventes con un bajo punto de ebullición, pero puede ser necesario emplear una presión de funcionamiento del reactor más elevada y, por lo tanto, más energía, para evitar la separación de fases y mantener unas condiciones de fase única;
- selección de disolvente y comonomero para el proceso de fabricación de LLDPE en fase gaseosa: el uso de buteno-1 como comonomero comporta unos niveles de hidrocarburo residual muy bajos en el polímero que se introduce en la sección de extrusión. Sin embargo, el uso de hexeno-1 como comonomero (para mejorar el valor del producto) y/o el uso de disolvente condensable (para mejorar la productividad y el consumo energético de la planta) aumentan el contenido de hidrocarburo residual;
- selección de disolvente para el proceso de fabricación de HDPE en suspensión en solución acuosa: en principio, cuanto más volátil sea el disolvente en suspensión, más fácil resulta de eliminar. Sin embargo los disolventes con un bajo punto de ebullición requieren un sistema de condensación/recuperación más complejo. Además, el diseño de la planta (operaciones de la unidad y presión del diseño) pueden restringir la aplicación de disolventes con un bajo punto de ebullición entre C4 y C6;
- selección de disolvente para el proceso de fabricación de polietileno de alta presión: los disolventes se utilizan como portador del iniciador para facilitar la inyección estable del iniciador aplicado. En principio, en este proceso se pueden utilizar dos tipos de disolventes: disolventes de hidrocarburo con un bajo punto de ebullición entre C7 y C9, y disolventes con un punto de ebullición más alto entre C10 y C12. Los disolventes con un punto de ebullición bajo facilitan la eliminación del producto, pero generan unos niveles de acumulación más elevados en los sistemas de reciclaje de etileno. En cambio, los disolventes con un punto de ebullición más alto resultan más difíciles de eliminar del polímero, pero es más sencillo condensarlos en los flujos de reciclaje y, por lo tanto, su presencia en los sistemas de reciclaje es menor. El efecto neto en el nivel de disolvente residual puede ser neutro. En los procesos de polietileno de alta presión, una buena práctica consiste en minimizar el uso de disolventes de hidrocarburo y, al mismo tiempo, mantener una inyección estable de los iniciadores en el sistema del reactor. Las operaciones a gran escala ayudan a reducir el consumo de disolvente por unidad y el nivel de disolvente residual en el polímero.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Los disolventes con un bajo punto de ebullición y los agentes de suspensión se pueden eliminar más fácilmente del producto y consumiendo menos energía, y, por lo tanto, permiten reducir las emisiones de VOC procedentes del almacenamiento.

### **Efectos cruzados**

No se ha obtenido información adicional.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Tal y como se ha descrito anteriormente. En el caso de algunos productos especiales, como el PP para condensadores de películas, se emplean diluyentes menos volátiles para garantizar la calidad del producto.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

**Motivos principales para la aplicación**

No se ha obtenido información adicional.

**Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

**Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002]

**12.2.3.5 Desvolatilización durante la fase de extrusión en los procesos de fabricación de LDPE y LLDPE****Descripción**

Esta técnica, también llamada desgasificación de la extrusora, se aplica para eliminar los componentes de hidrocarburo residual en los procesos en los cuales el producto se extrusiona a partir de la forma fundida, como los procesos de fabricación de LLDPE en solución o LDPE de alta presión. Para llevar a cabo esta técnica, es necesario disponer de una extrusora extendida, ya que el polímero se debe comprimir, desvolatilizar al vacío y, a continuación, comprimir de nuevo para la última fase de granulación. Los vapores de hidrocarburo que proceden de la cúpula de vacío se procesan con un sistema de vacío/depuración. Las sustancias que no se pueden condensar, principalmente etileno, se envían a un quemador, debido al riesgo de contaminación no deseada con oxígeno.

La extrusión con desvolatilización, a pesar de producir componentes poco volátiles, requiere un sistema con un diseño adecuado del tornillo, los circuitos de control y la prevención de fugas de oxígeno.

Para mantener la disponibilidad o calidad del producto en unos niveles similares a la extrusión sin desvolatilización, es necesario prestar atención para evitar la intrusión de oxígeno y el ensuciamiento en la cúpula de desgasificación. Asimismo, es necesario que la distribución y el diseño de la extrusora sean adecuados para que el funcionamiento de las extrusoras con desvolatilización sea similar al de las extrusoras sin desgasificación.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- reducción de las emisiones de VOC procedentes del secador y los silos de mezcla/almacenamiento. Por ejemplo, el contenido de VOC de un LLDPE en solución con un 10 – 15 % de disolvente se reduce hasta 500 ppm con un proceso de extrusión con desvolatilización;
- reducción del consumo de recursos (monómero, catalizador, combustible y electricidad).

**Efectos cruzados**

- la extrusión con desvolatilización permite ventilar el silo sin postratamiento del flujo de purga;
- la extrusión con desvolatilización permite dejar de utilizar combustible adicional para el postratamiento térmico de flujos de purga con cargas bajas;

- el tiempo de ventilación en los silos se puede reducir entre un 20 % y un 30 % del tiempo normal o, en algunos casos, esta fase se puede eliminar completamente;
- la seguridad general de la planta aumenta después de la extrusora con desvolatilización;
- los comonomeros y disolventes se recogen en el sistema de vacío y, normalmente, se envían a un incinerador o horno (valor térmico);
- el uso de un sistema de quemador aumentará cuando no se disponga de alineamiento de un horno;
- aparte de la desgasificación del etileno, otra ventaja potencial de la extrusora con desgasificación es la reducción efectiva de los hidrocarburos con un elevado punto de ebullición. Estos polímeros desgasificados producen, por ejemplo, menos emisiones durante el procesamiento en los convertidores.

Las propiedades del producto pueden variar a causa de la gelificación, que puede aumentar con la intrusión de oxígeno y la formación de polímero reticulado en la cúpula de vacío.

### Información operativa

Una planta de referencia utiliza dos líneas para producir LDPE (homopolímeros y ácido metacrílico). Ambas líneas se convirtieron, una a principios de los años noventa y la otra en 1996, para poder aplicar una extrusora con desgasificación. Los componentes volátiles resultantes se utilizan térmicamente en un emplazamiento de British Petroleum.

Como resultado de la extrusión con desgasificación, el tiempo de aereación normal en el silo se ha reducido más de un 50 %.

Además de la desgasificación del etileno, la ventaja principal de la extrusora con desgasificación es la reducción efectiva de los hidrocarburos más volátiles. Estos polímeros desgasificados producen muchas menos emisiones durante el procesamiento posterior.

Otra instalación ha proporcionado información sobre los contenidos de monómero en el copolímero de EVA (ejemplo proporcionado para una categoría de VA del 28 %) con y sin utilizar un equipo de desvolatilización (véase la Tabla 12.7):

	Etileno (ppm)	Acetato vinílico (ppm)
Con equipo de desvolatilización	150	1500
Sin equipo de desvolatilización	1700	6200

**Tabla 12.7: Contenido de monómero en un copolímero de EVA con y sin utilizar un equipo de desvolatilización**

Si un problema de funcionamiento o de otra naturaleza requiere la desconexión de las condiciones de vacío, los niveles de emisión aumentarían temporalmente.

Actualmente, la capacidad máxima demostrada de una extrusora con desvolatilización es de 250 kt/año para las líneas de homopolímeros.

### Aplicabilidad

- se puede aplicar, principalmente, en procesos de fabricación de LDPE, pero también de LLDPE;
- también ha demostrado ser aplicable en procesos de fabricación de HDPE, si fuera necesario.



## Aspectos económicos

En la Tabla 12.8, que se incluye a continuación, se pueden consultar los costes variables de funcionamiento de una extrusora con desvolatilización en comparación con el tratamiento con aire de purga mediante una unidad de oxidación térmica regenerativa. El cálculo se basa en un precio de electricidad de 0,05 euros/kWh y un precio del combustible de 0,0162 euros/kWh).

Costes de funcionamiento en euros/tonelada de producto	A	B
Energía eléctrica: extrusora	3	3,9
Energía eléctrica: ventilación del silo	0,5	0,1
Energía eléctrica: sopladores del incinerador	0,2	0,0
Combustible del incinerador	0,3	0,0
Mantenimiento rutinario	0,4	0,5
<b>Total de los costes</b>	<b>4,4</b>	<b>4,5</b>
A: extrusora sin desvolatilización		
B: extrusora con desvolatilización		

**Tabla 12.8: Costes de funcionamiento por tonelada de producto de homopolímero (2 IFF) con (B) y sin (A) extrusión con desvolatilización**

La comparación de costes, según los costes de funcionamiento variables del tren de homopolímero LDPE, muestra que la extrusión con desvolatilización y el tratamiento con aire de purga mediante oxidación térmica regenerativa comportan unos costes de funcionamiento similares.

En comparación con una extrusora convencional, con una longitud de 12 D (D = diámetro del tornillo), una extrusora con desgasificación requiere 8 D adicionales para contener la sección de desgasificación. Además, el perímetro adicional necesario dificulta la introducción de este tipo de equipo en líneas de producción existentes, a causa de las limitaciones de espacio.

Para la modificación del polímero con una reacción química, la extrusora con desvolatilización puede proporcionar capacidades de mezcla para dispersar los aditivos, así como la capacidad de eliminar los subproductos no deseados que se formen con la reacción. Con una extrusora convencional, sería necesario aplicar una segunda fase para este proceso, que añadiría un coste significativo a los costes finales: unos 0,40 euros/kg.

### Motivos principales para la aplicación

Motivos económicos y ambientales, como:

- reducción eficiente del monómero residual, los comonomeros y los disolventes en el producto;
- menos emisiones durante el procesamiento posterior en el convertidor.

### Instalaciones de ejemplo

BP en Colonia, Alemania.  
 AT-Plastics en Edmonton, Canadá.  
 Sabic at Geleen, Países Bajos.  
 Dow at Terneuzen, Países Bajos.  
 Dow at Leuna, Alemania.

Existen 13 empresas químicas que utilizan unas 30 extrusoras con desvolatilización en plantas de homopolímeros y copolímeros de LDPE. La mayoría de estas extrusoras son extrusoras con un único tornillo, con una capacidad de hasta 35 t/h.

### **Bibliografía de referencia**

[2, APME], [18, Pfleiderer, 2004, 27, TWGComments, 2004] [46, TWGComments, 2005]

#### **12.2.3.6 Oxidación térmica para tratar los flujos de aire de purga de los silos de producto**

##### **Descripción**

Directamente después de la producción, el LDPE todavía contiene monómero disuelto en el polímero. Los silos de desgasificación se utilizan para recoger los monómeros y transferirlos a una unidad de oxidación térmica o catalítica regenerativa.

##### **Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de la emisión de monómero de los silos de producto.

##### **Efectos cruzados**

Reducción del consumo energético gracias al uso de técnicas regenerativas.

##### **Información operativa**

Las emisiones de monómero de los silos de producto se reducen <10 %.

##### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar en procesos de LDPE de alta presión.

##### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

##### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos legales y ambientales.

##### **Instalaciones de ejemplo**

Borealis, Schwechat, Austria.

##### **Bibliografía de referencia**

[31, UBA, 2004]

#### **12.2.4 Aumento de la concentración del polímero en el sistema del reactor hasta el máximo posible**

##### **Descripción**

Aumentando la concentración del polímero en el reactor, la eficiencia energética global del proceso de producción se optimiza de las siguientes maneras:

- proceso de polietileno de alta presión: en el proceso de polietileno de alta presión, la concentración del polímero en el reactor se puede aumentar maximizando la transferencia

de calor. Sin embargo, las propiedades del producto y la concentración del polímero en el reactor son interdependientes. Por lo tanto, la calidad deseada del producto impone una limitación del nivel máximo posible de conversión de etileno;

- procesos en solución: la concentración máxima de polímero en el proceso en solución es una función de la capacidad de temperatura máxima del sistema de catalizador, la capacidad de eliminación de calor y la viscosidad máxima permitida del proceso;
- procesos en fase gaseosa: en principio, no hay ninguna limitación, siempre y cuando se mantengan unas condiciones fluidizadas y una temperatura homogénea en el sistema del reactor. La energía de reciclaje se reduce mejorando la eliminación de calor mediante la adición de un disolvente y/o comonomero condensable en el sistema del reactor (llamado «modo de condensación»);
- proceso de HDPE en suspensión acuosa: la viscosidad máxima de la solución acuosa limita la concentración máxima de sólidos de polímero en el diluyente de hidrocarburo. La solución acuosa se debe mantener transportable. Dependiendo de la distribución del tamaño de partículas, esto quiere decir que la concentración sólida se debe mantener entre un 30 y un 35 % en volumen.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Aumento de la eficiencia energética.

### **Efectos cruzados**

No se ha obtenido información adicional.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos económicos y ambientales.

### **Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

### **Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002]

## **12.2.5 Entrega del producto con la forma original de las partículas**

### **Descripción**

Esta técnica se puede aplicar potencialmente a los productos en suspensión en solución acuosa y en fase gaseosa, pero su aplicación es limitada debido a la baja densidad de masa, que aumenta los costes de almacenamiento y transporte, la higiene industrial y las cuestiones de seguridad

(posibles explosiones de polvo). Por otra parte, la entrega del producto a granel minimiza el uso de material de embalaje.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

No requiere embalaje.

### **Efectos cruzados**

No se ha obtenido información adicional.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar en procesos en solución acuosa y en fase gaseosa.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

No se ha obtenido información adicional.

### **Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

### **Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

## **12.2.6 Sistemas de agua de refrigeración con circuito cerrado**

### **Descripción**

Las plantas de producción de polietileno consumen poca agua de proceso, que queda restringida al agua para producir vapor (plantas de polietileno de alta presión), las torres de agua de refrigeración y los sistemas de agua de refrigeración del granulado. Para reducir el consumo de agua, las plantas disponen de sistemas de torres de refrigeración con circuito cerrado.

Sin embargo, algunas plantas situadas en la costa o en un delta de un río también utilizan agua marina o agua fluvial en una sola operación.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción del consumo de agua.

### **Efectos cruzados**

No se ha obtenido información adicional.

**Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos económicos y ambientales.

**Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

**Bibliografía de referencia**

[2, APME, 2002, 3, APME, 2002]

**12.3 Técnicas para la fabricación de PS**

Las técnicas que se enumeran en la Tabla 12.10 y la Tabla 12.11 se han evaluado según el esquema se incluye en la Tabla 12.9.

Valoración	Índice de eficiencia, %	Coste de funcionamiento anual, euros/t de VOC	Coste de instalación, euros/t de VOC
Bajo	<30	<1000	<22 000
Medio	30 - 70	1000 - 5000	22 000 - 100 000
Alto	>70	>5000	>100 000

**Tabla 12.9:** Esquema de valoración de las técnicas de reducción de las emisiones para procesos de producción de PS

12.3.1 Poliestireno de uso general (GPPS)

Emisiones	Técnicas disponibles	Coste	Eficiencia	Observaciones
<b>Gaseoso</b>				
Almacenamiento	Minimizar variación nivel	B	M	Sólo emplazamientos integrados
	Líneas de balanza para gases	M	M	Para depósitos adyacentes
	Techos flotantes	A	A	
	Condensadores instalados	A	A	Sólo para depósitos grandes
	Recuperación de los gases de los respiraderos para tratamiento	A	A	
Equipo de proceso	Capturar los gases de los respiraderos	A	A	
Polvo	Granulador	A	M	Depende de tipo y tamaño
	Filtros	A	M	
	Hidrociclones	A	M	
Granulador	Recoger y tratar	A	M	
<b>Líquido</b>				
Purga	Recuperar para utilizar con fuelóleo o incinerar	M	A	
Aguas residuales	Depuración biológica*	B	A	
<b>Residuos sólidos **</b>				
Residuos peligrosos y no peligrosos	Minimizar el volumen mediante buena segregación	B	M	
	Recoger para tratamiento externo	M	A	
Técnicas de gestión		M	A	
* Depuradora existente.				
** Sólo cantidades insignificantes.				

Tabla 12.10: Técnicas empleadas en los procesos de fabricación de GPPS

12.3.2 Poliestireno de alto impacto (HIPS)

Emisiones	Técnicas disponibles	Coste	Eficiencia	Observaciones
<b>Gaseoso</b>				
Almacena- miento	Minimizar variación nivel	B	M	Sólo emplazamientos integrados
	Líneas de balanza para gases	M	M	Para depósitos adyacentes
	Techos flotantes	A	A	Sólo para depósitos grandes
	Condensadores instalados	A	A	
	Recuperación de los gases de los respiraderos para tratamiento	A	A	
Sistema de disolución	Ciclón para separar el aire de transporte	M	M	Coste elevado para renovación
	Sistema de bombeado de alta concentración	A	A	
	Sistema de disolución continuo	B	M	
	Líneas de balanza de vapores	B	M	
	Recuperación de los gases de los respiraderos para tratamiento	M	M	
	Condensadores	A	M	
Equipo de proceso	Capturar los gases de los respiraderos	A	A	
Polvo	Granulador	A	M	Depende del tipo y tamaño
	Filtros	A	M	
	Hidrociclones	A	M	
Granulador	Recoger y tratar	A	M	
<b>Líquido</b>				
Purga	Recuperar para utilizar con fuelóleo o incinerar	M	A	
Aguas residuales	Depuración biológica*	B	A	
<b>Residuos sólidos**</b>				
Residuos peligrosos y no peligrosos	Minimizar el volumen con una buena segregación	B	M	
	Recoger para tratamiento externo	M	A	
Técnicas de gestión		M	A	
* Depuradora existente.				
** Sólo cantidades insignificantes.				

Tabla 12.11: Técnicas empleadas en los procesos de producción de HIPS

### 12.3.3 Poliestireno expandible (EPS)

Emisiones	Técnicas disponibles	Coste	Eficiencia	Observaciones
<b>Gaseoso</b>				
Almacenamiento	Minimizar variación nivel	B	M	Sólo emplazamientos integrados
	Líneas de balanza para gases	M	M	Para depósitos adyacentes
	Techos flotantes	A	A	Sólo para depósitos grandes
	Condensadores instalados	A	A	
	Recuperación de los gases de los respiraderos para tratamiento	A	A	
Preparación de cargas de reactor orgánicas	Líneas de balanza de vapores	B	A	[46, TWGComments, 2005]
	Recuperación de los gases de los respiraderos para tratamiento externo (oxidador térmico regenerativo)	M	A	
Emisión de pentano después de la polimerización	Sistemas de adsorción/desorción/quemador	A	A	El aumento de eficiencia adicional incrementa los costes de forma exponencial
<b>Líquido</b>				
Purga	Recuperar para utilizar con fuelóleo o incinerar	M	A	
Aguas residuales	Depuración biológica*	B	A	
<b>Residuos sólidos**</b>				
Residuos peligrosos y no peligrosos	Minimizar el volumen con una buena segregación	B	M	
	Recoger para tratamiento externo	M	A	
Técnicas de gestión		M	A	
* Depuradora existente.				
** Sólo cantidades insignificantes.				

Tabla 12.12: Técnicas utilizadas en los procesos de producción de EPS

## 12.4 Técnicas para la fabricación de PVC

### 12.4.1 Prevención de emisiones de las instalaciones de almacenamiento

#### Descripción

En general, la materia prima de VCM se suele suministrar a través de un gaseoducto que proviene de un lugar cercano a la instalación. Las plantas necesitan instalaciones de almacenamiento para el VCM. Estos depósitos deben estar diseñados y se deben mantener para prevenir las fugas, que contaminan el suelo y el agua. El VCM se puede almacenar en uno de estos tipos de depósitos:



- depósitos refrigerados a presión atmosférica;
- depósitos presurizados a temperatura ambiente.

Los efluentes gaseosos sólo se producen cuando se introduce un exceso de gases inertes (normalmente, nitrógeno), o a causa del retorno de vapor de las operaciones de carga. Las emisiones se pueden prevenir dotando los depósitos de:

- condensadores de reflujo refrigerados;
- conexión con el sistema de recuperación de VCM o equipo de tratamiento adecuado de los gases de los respiraderos.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Prevención de las emisiones de VCM del almacenamiento.

### **Efectos cruzados**

No se han detectado efectos cruzados.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general para todos los procesos de fabricación de PVC.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales.

### **Instalaciones de ejemplo**

Plantas que cumplen con la Carta del Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (ECVM).

### **Bibliografía de referencia**

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

## **12.4.2 Prevención de emisiones de las instalaciones de descarga de VCM**

### **Descripción**

Las emisiones de VCM durante las operaciones de descarga pueden suceder a causa del desacoplamiento de las conexiones de la tubería, cuando el VCM entre las conexiones no se evacua antes de dicho desacoplamiento. Por ello, es necesario tomar medidas para purgar las conexiones de acople y, de este modo, recuperar o incinerar el VCM.

En las plantas en las cuales sólo se descarga VCM de camiones, vagones de tren o barcos de carga que disponen de depósitos equipados con sistemas de retorno de vapor se evitan las fugas de los depósitos móviles, ya que las corrientes de la fase gaseosa de los depósitos de suministro y recepción de VCM están en equilibrio.

Además, se deben tomar medidas para evitar cualquier aumento de contenido de oxígeno y prevenir la formación de poliperóxidos de vinilo durante el almacenamiento.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Prevención de las emisiones de VCM procedentes de las actividades de descarga.

### **Efectos cruzados**

No se han detectado efectos cruzados.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general para todos los procesos de producción de PVC.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales.

### **Instalaciones de ejemplo**

Plantas que cumplen con la Carta del Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (ECVM).

### **Bibliografía de referencia**

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

## **12.4.3 Prevención de emisiones procedentes de la polimerización**

### **Descripción**

Cualquier VCM residual que permanezca en el reactor antes de la apertura se emitirá al medio ambiente sin aplicar ninguna medida adicional, tanto si se produce en cada proceso discontinuo como entre cada 50 procesos discontinuos. Por lo tanto, antes de abrir el reactor se debe desgasificar y lavar con una descarga de vapor.

El nivel de emisión final dependerá de una combinación de frecuencia de apertura y eficiencia del lavado con descarga de vapor. Los procedimientos para reducir de manera efectiva el VCM residual de los reactores incluyen:

- reducción de la frecuencia de apertura de los reactores;
- despresurización del reactor tras dirigir los gases del respiradero al sistema de recuperación de VCM;
- evacuación de los contenidos líquidos a depósitos cerrados;
- lavado y aclarado del reactor con agua;
- drenado de esta agua al sistema de separación (*stripping*);

- limpieza a vapor y/o aclarado con un gas inerte para eliminar toda presencia de trazas de VCM, llevando después los gases al sistema de recuperación de VCM; el uso de un extractor también se puede tener en consideración.

Durante la operación de ventilación, es necesario prestar una atención especial a controlar la espuma y evitar que abandone el autoclave. Para ello, se controla de manera minuciosa la velocidad de apertura de la válvula, que se supervisa a través de un ordenador. Durante la ventilación, la formación de espuma también se puede limitar añadiendo antiespumantes químicos. Las plantas de producción de E-PVC deben disponer de sistemas para recoger y contener el látex que se pueda escapar del reactor durante la ventilación. Este látex se puede introducir en los sistemas de separación (*stripping*) de látex o aguas residuales.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Prevención de las emisiones de VCM de los reactores.

### **Efectos cruzados**

No se han detectado efectos cruzados. [27, TWGComments, 2004]

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general para todos los procesos de producción de PVC.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos higiénicos y ambientales.

### **Instalaciones de ejemplo**

Plantas que cumplen con la Carta del Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (ECVM).

### **Bibliografía de referencia**

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

## **12.4.4 Desgasificación**

### **Descripción**

Para obtener un bajo contenido de VCM en la suspensión o látex durante la separación (*stripping*) de vapor, se debe disponer de una combinación adecuada de temperatura, presión y tiempo de residencia, y maximizar la relación entre la superficie libre de látex y el volumen total de látex.

La temperatura y el tiempo de residencia máximos que se pueden utilizar dependen de la degradación térmica del PCV y de la propensión del látex a coagularse. La presión mínima y el índice de separación (*stripping*) máximo general se determinan según la tendencia a producir

espuma y, por lo tanto, según la transferencia del polímero en el condensador de vapor y el ensuciamiento de este y demás tuberías posteriores al separador.

La eficiencia del proceso de separación (*stripping*) también está influenciado por la distribución del tamaño de las partículas y, concretamente, por la existencia de partículas con un diámetro de 2  $\mu\text{m}$  y superior, como sucede con las micelas producidas por procesos de polimerización en microsuspensión y miniemulsión. En el caso de partículas de látex más pequeñas, los procesos que determinan el índice son la difusión de VCM de la superficie de la partícula de PVC en la fase acuosa y de la fase acuosa a la fase gaseosa. Con tamaños más grandes, se produce un cambio y la fase que determina el índice es la difusión del VCM a través de partículas sólidas de PVC y, a continuación, en la fase acuosa.

La separación (*stripping*) se puede producir en el mismo autoclave, siempre y cuando esté equipado con un sistema de condensador o un separador externo discontinuo, continuo o una combinación de ambos. Para conseguir un proceso de separación (*stripping*) más efectivo, es necesario optimizar tanto la interfaz de gas-polímero como el tiempo de separación (*stripping*). Los reactores se suelen diseñar para optimizar la eficiencia de refrigeración durante la polimerización maximizando la zona de contacto entre los contenidos líquidos y las paredes del recipiente, aunque esta característica no maximiza la interfaz gas-polímero, especialmente porque el volumen del reactor aumenta. Los separadores externos continuos resultan muy adecuados para la separación (*stripping*) del PVC en suspensión.

El equipo de separación (*stripping*) del E-PVC se puede diseñar para maximizar la interfaz gas-látex presentando el látex como una película fina. Sin embargo, el tiempo de separación (*stripping*) es poco flexible, ya que depende de la geometría y el tamaño físico del separador, además de la producción de la planta. La mejor separación (*stripping*) de látex se consigue con separadores externos discontinuos o discontinuos/continuos. Sin embargo, estos separadores no siempre son adecuados, sobre todo en combinación con procesos de polimerización continua.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- eliminación del VCM del látex y la solución acuosa;
- prevención de las emisiones de VCM a la atmósfera durante la fase de secado;
- prevención de las emisiones de VCM en el producto final.

### **Efectos cruzados**

No se ha obtenido información adicional.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general para todos los procesos de producción de PVC en suspensión y emulsión.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales, económicos y de higiene.

### **Instalaciones de ejemplo**

Plantas que cumplen con la Carta del Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (ECVM).

### **Bibliografía de referencia**

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

## **12.4.5 Prevención de emisiones de polvo procedente del secado**

### **Descripción**

En los secadores se suele detectar un caudal de aire muy elevado (normalmente, de unos 10 000 m<sup>3</sup>/tonelada de PVC), con un bajo contenido de VCM.

Dada la diferencia en el tamaño de partículas entre el PVC en emulsión y el PVC en suspensión, la resina seca se separa del aire con varios filtros de mangas, en el caso del E-PVC, o con ciclones, en el caso del S-PVC.

Los filtros de mangas resultan el método más eficiente para eliminar el polvo, pero las mangas se pueden agrietar con el tiempo y, por lo tanto, es importante controlar el contenido de polvo en el aire expulsado, ya sea de manera continua o de un modo efectivo, para garantizar que estas mangas agrietadas se detectan y se sustituyen inmediatamente. Otro método eficiente para eliminar el polvo final es la depuración por agua.

#### **S-PVC**

La suspensión separada se suele deshidratar al máximo con procesos mecánicos (por ejemplo, centrifugación) para reducir el consumo de energía del secado. A continuación, se garantiza un secado efectivo gracias a las fases de secado que se realizan en instalaciones con varios diseños. Todos estos procesos tienen como objetivo optimizar la combinación de temperatura, caudal de aire y tiempo de residencia.

#### **E-PVC**

El látex se pulveriza a través de boquillas, normalmente, con aire como segundo fluido, o mediante una rueda que gira a alta velocidad. A pesar de que este sistema es más eficiente energéticamente, la pulverización por rotación se utiliza poco por motivos de reología de los plastisoles finales. Además, también pueden surgir problemas con el látex, que se podría alojar y quemar el rozamiento de la rueda.

Las boquillas de pulverización se pueden bloquear si hay partículas gruesas de PVC en el látex y, por lo tanto, con frecuencia el látex se filtra antes del secado, para optimizar los resultados del proceso de secado.

Para producir resinas especiales, también se utilizan otros procesos de secado, como la coagulación del látex con un ácido mineral, la deshidratación con un centrifugador seguida de un proceso de secado con un tambor rotatorio calentado que, en algunos casos, se encuentra bajo vacío.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Prevención de las emisiones de polvo de los procesos de secado.

### **Efectos cruzados**

No se han detectado efectos cruzados.

### **Información operativa**

No se han obtenido más detalles.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general para los procesos de producción de PVC en emulsión y en suspensión.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales.

### **Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

### **Bibliografía de referencia**

[11, EVCN, 2002, 27, TWGComments, 2004]

## **12.4.6 Tratamiento de los gases de escape procedentes del sistema de recuperación**

### **Descripción**

Las emisiones de VCM procedentes del sistema de recuperación dependen de la eficiencia del proceso de condensación. Para eliminar el VCM, gases de ventilación se tratan con las siguientes técnicas:

- absorción;
- adsorción;
- oxidación catalítica;
- incineración.

La eficiencia del proceso de condensación depende del número de fases de condensación que se apliquen y de la combinación de temperatura y presión reducidas que se pueda conseguir.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

- eliminación del VCM de los gases de ventilación;
- prevención de las emisiones de VCM del sistema de recuperación.

### **Efectos cruzados**

No se han detectado efectos cruzados.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general para todos los procesos de producción de PVC.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales y económicos.

**Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

**Bibliografía de referencia**

[11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

**12.4.7 Prevención y control de las emisiones fugitivas de VCM****Descripción**

Las fuentes principales de emisiones de VCM son:

- aperturas de los recipientes de polimerización y equipo posterior de limpieza. Antes de abrirlo, el equipo se purga y/o se lava con una descarga de vapor y se desgasifica. Sin embargo, el VCM residual que pueda permanecer en el equipo antes de la apertura se liberará a la atmósfera. El uso de un extractor también se puede tener en consideración;
- aperturas de cualquier equipo para llevar a cabo el mantenimiento, incluso si se lleva a cabo una purga y lavado por descarga de agua;
- evaporación de VCM disuelto en el cierre hidráulico de los gasómetros.

Las emisiones fugitivas son emisiones procedentes de las conexiones y cierres del equipo que, normalmente, se consideran estancos. Estas emisiones se minimizan con las operaciones oportunas, seleccionando equipos efectivos y estancos, instalando sistemas de control del VCM y realizando inspecciones rutinarias para comprobar la integridad de todos los cierres pertinentes. Los programas de detección y reparación forman parte de los sistemas de gestión saludables, seguros y ecológicos de las plantas. Estas acciones también son necesarias para conseguir un bajo nivel de exposición, necesario para proteger la salud del personal que trabaja en la planta.

El ECVM ha desarrollado distintos métodos de referencia:

- para medir y controlar las emisiones fugitivas (método de referencia del ECVM «Identification, measurement and control of fugitive emissions from process equipment leaks», octubre de 2004);
- para evaluar las emisiones de los gasómetros (método de referencia del ECVM para la evaluación de las emisiones atmosféricas de los gasómetros, octubre de 2004, segunda revisión).

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones fugitivas de VCM.

### **Efectos cruzados**

No se han detectado efectos cruzados.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general para todos los procesos de producción de PVC.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos higiénicos y ambientales.

### **Instalaciones de ejemplo**

Plantas que utilizan los métodos recomendados por el ECVM.

### **Bibliografía de referencia**

[9, EVCM, 2000, 10, EVCM, 2001, 11, EVCM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

## **12.4.8 Prevención de emisiones accidentales de VCM**

### **Descripción**

Las emisiones accidentales de VCM se producen, por ejemplo, si la proporción de reacción durante la polimerización supera los valores normales y los límites de control de emergencia. Si las previsiones de control normales no funcionan, la energía de reacción se debe liberar a través de salidas de aire de emergencia de VCM.

Algunas de las medidas adicionales para prevenir las descargas de emergencia de VCM a la atmósfera incluyen:

- instrumentación de control específica para los suministros del reactor y las condiciones de funcionamiento;
- sistemas de inhibidor químico para detener la reacción;
- capacidad de refrigeración de emergencia del reactor;
- energía de emergencia para agitación;
- capacidad controlada de salidas de aire de emergencia al sistema de recuperación de VCM.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Prevención de emisiones de VOC cuando se produzcan condiciones accidentales.

### **Efectos cruzados**

No se han detectado efectos cruzados.



**Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general para todos los procesos de producción de PVC.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales y de seguridad.

**Instalaciones de ejemplo**

Plantas ECVM en general.

**Bibliografía de referencia**

[11, EVCVM, 2002, 27, TWGComments, 2004]

## 12.5 Técnicas para la producción de poliéster insaturado (UP)

### 12.5.1 Tecnologías para el tratamiento de los residuos gaseosos

**Descripción**

Los flujos de gas residual provienen de varias fuentes (en especial de los recipientes de proceso) que se deben tratar antes de emitir el gas restante a la atmósfera. La técnica que más se utiliza para tratar estos gases es la oxidación térmica.

Sin embargo, también existen y se emplean otras tecnologías. Un ejemplo es la adsorción en carbono activado, que se utiliza para eliminar los VOC de los flujos de gases de los respiraderos con una corriente y una concentración de VOC relativamente bajas.

Otros ejemplos son:

- lavadores de glicol, utilizados para tratar flujos de gases de los respiraderos de los recipientes de almacenamiento de anhídrido maléico y ftálico;
- cámaras de sublimación (trampas en frío, que permiten la sublimación de los anhídridos, incluido un sistema de mantenimiento, limpieza y reprocesado del material recuperado).

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de los VOC de los reactores.

**Efectos cruzados**

No se ha obtenido información adicional.

**Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

### **Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales.

### **Instalaciones de ejemplo**

DSM, Schoonebeek, Países Bajos (oxidador térmico).  
Ashland, Benicarló, España (tambores de carbono activado).

### **Bibliografía de referencia**

[5, CEFIC, 2003, 8, Comisión Europea, 2003]

## **12.5.2 Depuración térmica de las aguas residuales**

### **Descripción**

El agua residual de la producción de poliéster está formada, en su mayor parte, por agua de reacción. Esta agua se puede depurar en la misma instalación o en una planta externa. Cuando se opta por la primera opción, se utiliza un sistema de depuración por oxidación térmica.

Actualmente, la técnica más utilizada son los equipos combinados para quemar los residuos líquidos y gaseosos. También se utilizan incineradores, que permiten recuperar el calor. El incinerador puede recuperar energía a través del vapor o aceite caliente que genera y, posteriormente, esta energía se puede utilizar para calentar el proceso.

Uno de los métodos externos de depuración del agua de reacción consiste en transportar el agua a una depuradora de aguas residuales biológica.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Destrucción del VOC y COD/COT en general del agua de reacción.

### **Efectos cruzados**

- recuperación de calor;
- aumento de las emisiones de CO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub>.

### **Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. La Directiva de incineración de residuos establece los requisitos para la incineración y el control del proceso.

**Aspectos económicos**

No se ha obtenido información adicional.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales y económicos.

**Instalaciones de ejemplo**

No se han obtenido más detalles.

**Bibliografía de referencia**

[5, CEFIC, 2003]

**12.5.3 Depuración biológica de las aguas residuales****Descripción**

El agua residual de la producción de poliéster está formada, en su mayor parte, por agua de reacción. Esta agua se depura en la misma instalación o en una planta externa. Uno de los métodos externos para depurar el agua de reacción consiste en transportar el agua a una depuradora de aguas residuales biológica o un digestor anaerobio.

**Beneficios ambientales obtenidos**

- destrucción de los VOC y COD/COT en general del agua de reacción;
- destrucción de los compuestos orgánicos perjudiciales sin quemar el agua;
- no se utiliza combustible;
- no produce emisiones a la atmósfera.

**Efectos cruzados**

Problemas de mal olor en las zonas de transporte y las depuradoras de aguas residuales.

**Información operativa**

No se ha obtenido información adicional.

**Aplicabilidad**

Depende de la composición del agua de reacción. Se debe comprobar la biodegradabilidad.

**Aspectos económicos**

Resulta más económico que quemar el agua (depende de la distancia del transporte).

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales y económicos.

**Instalaciones de ejemplo**

Ashland Finland Oy, Porvoo, Finlandia.

**Bibliografía de referencia**

[27, TWGComments, 2004], [46, TWGComments, 2005]

**12.6 Técnicas para la fabricación de caucho de estireno-butadieno en emulsión (ESBR)**

[13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002]

Las técnicas que se incluyen a continuación se han evaluado según el esquema de la Tabla 12.9.

Emisiones	Técnicas disponibles	Coste	Eficiencia
<b>Gaseoso</b>			
Almacenamiento	Minimizar variación de nivel (sólo emplazamientos integrados)	B	M
	Líneas de balanza para gases (sólo depósitos cercanos)	M (A)	M (A)
	Techos flotantes (sólo depósitos grandes)	A	A
	Condensadores de gases de los respiraderos	A	A
	Separación ( <i>stripping</i> ) mejorada del estireno	M	M
	Recuperación de los gases de los respiraderos para tratamiento externo (normalmente, incineración)	A	A
Equipo de proceso	Capturar los gases de los respiraderos para tratamiento externo (normalmente, incineración)	A	A
Polvo, caucho en el equipo de acabado, polvo de los aditivos	Filtros	A	M
	Hidrociclones	A	M
	Recoger los gases de los respiraderos para tratamiento externo (normalmente, incineración)		
Emisiones difusas (fugitivas)	Control de las bridas, bombas, cierres, etc.	A	M
	Mantenimiento preventivo	A	A
	Muestreo de circuito cerrado	A	A
	Actualizaciones de la planta: juntas mecánicas en tándem, válvulas a prueba de fugas, juntas mejoradas	A	A
<b>Líquido</b>			
Agua de proceso	Reciclaje en la planta	M	A
Aguas residuales	Depuración biológica	B	A
	Balsas de decantación	B	B
	Separadores de aguas residuales	A	A
<b>Residuos sólidos</b>			
Peligrosos	Minimizar el volumen con una buena segregación	B	M
	Recoger para tratamiento externo	A	A
No peligrosos	Minimizar el volumen con una buena gestión y reciclaje externo	B	M

**Tabla 12.13: Técnicas utilizadas en los procesos de fabricación de ESBR**

## 12.6.1 Almacenamiento

### Descripción

Generalmente, las materias primas se suministran a través de un gaseoducto procedente de instalaciones de producción cercanas o terminales marítimas. En algunas plantas, los monómeros se entregan en camiones-cisterna o vagones-cisterna. Los depósitos de almacenamiento de la planta deben estar diseñados y se deben mantener para evitar cualquier fuga y posterior contaminación del suelo o el agua.

El butadieno se almacena bajo su propia presión de vapor, en esferas cubiertas con un material refractante para minimizar el riesgo de fuego externo.

El estireno se mantiene frío gracias a un intercambiador de calor externo. Ambos monómeros contienen un inhibidor, como t-butilcatecol, para prevenir la formación de polímero y, en casos extremos, una reacción de polimerización descontrolada.

En general, todos los depósitos de almacenamiento disponen de muros de protección sellados para contener los vertidos, en caso de que se produzcan. Pero el butadieno es una excepción, ya que se considera mejor práctica canalizar las posibles fugas en lugar de permitir que el líquido se acumule debajo del recipiente y, por lo tanto, debajo del depósito, y evitar incendios de charco de butadieno. Las emisiones gaseosas del almacenamiento de butadieno se recogen.

En el BREFF sobre almacenamiento (ESB) se puede consultar más información sobre este tema.

### Beneficios ambientales obtenidos

Prevención de las emisiones procedentes del almacenamiento.

### Efectos cruzados

No se conocen efectos cruzados.

### Información operativa

No se ha obtenido información adicional.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

### Aspectos económicos

No se ha obtenido información adicional.

### Motivos principales para la aplicación

Motivos ambientales y económicos.

### Instalaciones de ejemplo

No se han obtenido más detalles.

### Bibliografía de referencia

[13, International Institute of Synthetic Rubber Producers, 2002]

## 12.7 Técnicas para la producción de fibra de viscosa

### 12.7.1 Recinto de las continuas de hilar

#### Descripción

Las continuas de hilar son una de las fuentes de emisiones de CS<sub>2</sub>. Estas emisiones se pueden evitar colocando las líneas de hilatura en recintos cubiertos.

Para las operaciones, el recinto debe disponer de ventanas correderas estanca. Para evitar la acumulación de gases perjudiciales y explosivos, en estos recintos se instalan sistemas de succión, desde los cuales el CS<sub>2</sub> se purga a una instalación de recuperación.

#### Beneficios ambientales obtenidos

Minimización de las emisiones de CS<sub>2</sub> de la hilatura.

#### Efectos cruzados

La recuperación de CS<sub>2</sub> reduce la cantidad de productos químicos nuevos necesarios en el proceso.

#### Información operativa

No se ha obtenido información adicional.

#### Aplicabilidad

Se puede aplicar en todas las líneas de hilatura.

#### Aspectos económicos

No se ha obtenido información adicional.

#### Motivos principales para la aplicación

Esta técnica permite reducir las emisiones de la planta y, gracias al reciclaje, también disminuye el consumo de CS<sub>2</sub>.

#### Instalaciones de ejemplo

Lenzing, Austria.

#### Bibliografía de referencia

[30, UBA, 2004]

### 12.7.2 Recuperación del CS<sub>2</sub> mediante condensación

#### Descripción

Los sistemas de condensación se utilizan para los gases residuales procedentes de las líneas de hilatura, donde el CS<sub>2</sub> procedente de las continuas de hilar se condensa para su uso posterior en el proceso de producción.

Una mezcla de vapor, CS<sub>2</sub> y aire con una temperatura aproximada de 95 °C se aspira de la caja-CS<sub>2</sub>. La mayor parte del vapor se condensa en el condensador de vapor mezclándolo con agua. La temperatura del agua en la salida del condensador puede oscilar entre 70 y 75 °C aproximadamente, y la misma agua se vuelve a enviar al sistema de circulación de agua ácida para compensar el agua que sale del sistema con el producto. La temperatura de suministro del agua al condensador de vapor no debería bajar de 50 °C para evitar la condensación de CS<sub>2</sub> dentro del condensador de vapor.

El CS<sub>2</sub> y el aire saturado de vapor pasan a través del condensador, donde los gases se extraen con un chorro de agua, en el cual se condensa más CS<sub>2</sub> con agua fría.

A continuación, la fase gaseosa se separa de la fase líquida con un separador de aire.

La fase gaseosa contiene aire y todos los gases no condensados, mientras que la fase líquida está formada por agua de proceso y CS<sub>2</sub> condensado, que, posteriormente, se separan en el decantador de CS<sub>2</sub>. La fase gaseosa se envía a un proceso de purificación adicional, como se describe en el apartado 12.7.3. El proceso se puede observar en la Figura 12.2.

El CS<sub>2</sub> recuperado es de gran pureza y, por lo tanto, se puede volver a utilizar en el proceso de viscosa sin llevar a cabo ningún proceso de depuración adicional. El exceso de agua del decantador casi no contiene CS<sub>2</sub>, y, después de depurarla con sosa cáustica se puede hacer circular para eliminar el H<sub>2</sub>S restante.

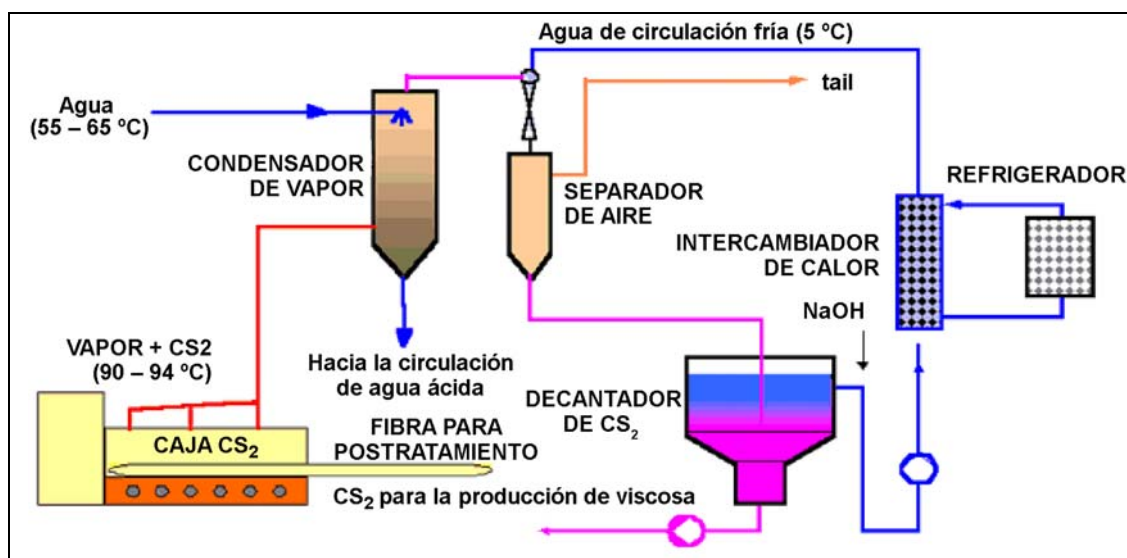


Figura 12.2: Esquema de la condensación de CS<sub>2</sub> en un proceso de producción de fibra de viscosa

### Beneficios ambientales obtenidos

Reducción de las emisiones de CS<sub>2</sub>.

### Efectos cruzados

El CS<sub>2</sub> recuperado se recicla otra vez en el proceso.

### Información operativa

Esta técnica ofrece una eficiencia de recuperación de hasta un 98 % del contenido de CS<sub>2</sub> en el vapor.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.

### Aspectos económicos

No disponible.

### Motivos principales para la aplicación

Motivos ambientales, económicos y legales.

### Instalaciones de ejemplo

Lenzing, Austria.

### Bibliografía de referencia

[30, UBA, 2004, 41, Lenzing-Technik]

## 12.7.3 Recuperación de CS<sub>2</sub> mediante adsorción en carbono activado

### 12.7.3.1 Recuperación de CS<sub>2</sub> únicamente

#### Descripción

Esta técnica sólo se puede aplicar con flujos de gases residuales que no contengan H<sub>2</sub>S. Para evitar la contaminación con H<sub>2</sub>S, los gases se tratan en un lavador de NaOH antes de pasar a la unidad de adsorción.

En primer lugar, los gases de escape, saturados con vapor, se liberan del H<sub>2</sub>S. Esta operación se realiza en una unidad de adsorción formada por dos lavadores de flujos que funcionan con hidróxido de sodio diluido. A continuación, los gases pasan por un lavador centrífugo, donde se elimina la niebla pulverizada de NaOH, y se conducen a través de dos o tres adsorbedores paralelos que adsorben el CS<sub>2</sub>. Cuando los adsorbedores alcanzan la capacidad máxima de carga, se regeneran a contracorriente de la dirección de carga mediante desorción con vapor. La mezcla de vapor y CS<sub>2</sub>-vapor se condensa y los componentes se separan según las densidades en un elutriador. El CS<sub>2</sub> recuperado se recicla en el proceso de viscosa, sin necesidad de tomar más medidas de limpieza. El vapor condensado se separa de los residuos de CS<sub>2</sub> y se añade como agua de disolución para los lavadores de flujo.

#### Beneficios ambientales obtenidos

Reducción de la emisión y consumo de CS<sub>2</sub> gracias al reciclaje.

#### Efectos cruzados

No hay información disponible.

#### Información operativa

Información operativa de una instalación de ejemplo:

- Flujo de gas: 110 000 Nm<sup>3</sup>/h
- CS<sub>2</sub> de admisión: 5 - 15 g/m<sup>3</sup>
- CS<sub>2</sub> de salida: <150 mg/m<sup>3</sup>



- H<sub>2</sub>S de salida: <5 mg/m<sup>3</sup>
- Eficiencia de eliminación de CS<sub>2</sub>: 94 - 96 %.

### **Aplicabilidad**

Aplicable para los gases residuales con bajas concentraciones de H<sub>2</sub>S.

### **Aspectos económicos**

No hay información disponible.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos económicos y ambientales.

### **Instalaciones de ejemplo**

Lenzing, Austria.

### **Bibliografía de referencia**

[30, UBA, 2004]

## **12.7.3.2 Recuperación de CS<sub>2</sub> y azufre elemental**

### **Descripción**

Esta técnica permite tratar los flujos de escape ricos en H<sub>2</sub>S de las continuas de hilar.

En el llamado proceso Sulfosorbon, el H<sub>2</sub>S se convierte en azufre elemental, que se puede extraer con CS<sub>2</sub>. Una columna de separación permite realizar la separación posterior del azufre y el CS<sub>2</sub>.

El azufre se extrae con CS<sub>2</sub> recuperado. La mezcla producida se separa de nuevo mediante destilación. El H<sub>2</sub>S adsorbido en la zona superior se separa mediante un proceso de regeneración de vapor.

Los gases de escape se enfrían y se saturan con vapor cuando entran en los adsorbedores. Las secciones inferiores de los adsorbedores se rellenan con carbono activado e impregnado con yoduro de potasio (KI) para facilitar la conversión del H<sub>2</sub>S en azufre elemental. El azufre adsorbido se utiliza para producir ácido sulfúrico, como se describe en el apartado 12.7.4.2, después de la desorción con CS<sub>2</sub> y la posterior evaporación de CS<sub>2</sub> y destilación.

Las secciones superiores del adsorbedor se utilizan para recuperar el CS<sub>2</sub>. Cuando están saturadas, el carbono activado se regenera con vapor. Esta mezcla de vapor-CS<sub>2</sub> se separa por condensación, y el CS<sub>2</sub> se recicla para introducirlo directamente en la zona de almacenamiento de stocks. El CS<sub>2</sub> que permanece en el agua se separa.

El gas de escape de la separación (*stripping*) se recicla de nuevo en el adsorbedor.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de la emisión y consumo de CS<sub>2</sub> gracias al reciclaje.

### Efectos cruzados

No hay información disponible.

### Información operativa

Información operativa de una instalación de ejemplo:

- CS<sub>2</sub> de admisión: 5 - 15 g/m<sup>3</sup>
- CS<sub>2</sub> de salida: <150 mg/m<sup>3</sup>
- H<sub>2</sub>S de salida: <5 mg/m<sup>3</sup>
- Eficiencia de eliminación de CS<sub>2</sub>: 96 - 98 %.

### Aplicabilidad

Aplicable para los gases residuales que contengan disolventes.

### Aspectos económicos

No hay información disponible.

### Motivos principales para la aplicación

Motivos económicos y ambientales.

### Instalaciones de ejemplo

Lenzing, Austria.

### Bibliografía de referencia

[30, UBA, 2004]

## 12.7.4 Desulfuración con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – producción

Si los gases de escape poseen grandes concentraciones de compuestos de azufre (>0,5 % en volumen), existe un mayor número de técnicas disponibles. En la práctica, el proceso más utilizado es la combustión de los gases de escape mediante oxidación catalítica para transformarlos en ácido sulfúrico. Este proceso sólo resulta viable económicamente si el ácido se puede producir con las concentraciones deseadas.

### 12.7.4.1 Proceso catalítico húmedo (una sola capa de catalizador)

#### Descripción

En la planta de ejemplo, se trata un caudal de escape de unos 22 000 Nm<sup>3</sup>/h procedente del tratamiento de los gases de combustión de las cuatro fuentes de emisión principales (sulfuración, solución, desgasificación al vacío y preparación del baño de hilatura). Estos gases contienen, aproximadamente, 2,4 g\*Nm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>S y de 2,3 a 2,4 g\*Nm<sup>-3</sup> CS<sub>2</sub>. Los gases se queman en SO<sub>2</sub> a una temperatura de entre 350 y 400 °C en un catalizador de metal noble y, a continuación, se oxidan en SO<sub>3</sub> en una sola fase en un catalizador húmedo (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Los gases que contienen SO<sub>3</sub> se condensan a 250 °C, y, aproximadamente, un 88 % se convierte en ácido sulfúrico. Los aerosoles de ácido sulfúrico restantes se eliminan con un precipitador electrostático húmedo. En la instalación, se producen unos 200 l/h de ácido sulfúrico, que se utiliza para el proceso de hilatura.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones de CS<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S.

**Efectos cruzados**

- aumento de las emisiones de SO<sub>2</sub>;
- el ácido sulfúrico se recicla de nuevo en el proceso.

**Información operativa**

- las emisiones residuales de SO<sub>x</sub> (en forma de SO<sub>2</sub>) representan entre 100 y 190 mg/Nm<sup>3</sup>. El CS<sub>2</sub> residual alcanza los 5 mg/Nm<sup>3</sup> y el H<sub>2</sub>S no es trazable en los gases de escape;
- el porcentaje de conversión es del 99 %;
- si se aplica un tratamiento adicional de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al efluente gaseoso, se pueden conseguir 50 mg/Nm<sup>3</sup> de SO<sub>2</sub>.

**Aplicabilidad**

Especialmente adecuado para flujos de gas con CS<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>S > 5 g por Nm<sup>3</sup> en total cuando se emiten en la sulfuración, solución, desgasificación al vacío y preparación del baño de hilatura.

**Aspectos económicos**

No hay información disponible.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales, legales y económicos.

**Instalaciones de ejemplo**

Glanzstoff, Austria.

**Bibliografía de referencia**

[30, UBA, 2004], [41, Lenzing-Technik], [43, Glanzstoff].

**12.7.4.2 Proceso de contacto doble con catalizador húmedo-seco****Descripción**

Este proceso consiste en quemar los gases de combustión procedentes del proceso de producción de fibra (aproximadamente, de un 40 % a un 45 % en volumen de H<sub>2</sub>S, y aproximadamente, de un 10 a un 15 % en volumen de CS<sub>2</sub>). El proceso se puede accionar con azufre elemental o con gases de concentración muy elevada.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de las emisiones de CS<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub>.

**Efectos cruzados**

El ácido sulfúrico se recicla de nuevo en el proceso.

### Información operativa

- Emisiones de SO<sub>2</sub>: 500 mg/Nm<sup>3</sup>
- Porcentaje de conversión de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>: 99,8 %

### Aplicabilidad

Se puede aplicar con gases de escape con una carga elevada.

### Aspectos económicos

No hay información disponible.

### Motivos principales para la aplicación

Motivos económicos, ambientales y legales.

### Instalaciones de ejemplo

Lenzing, Austria.

### Bibliografía de referencia

[30, UBA, 2004]

## 12.7.5 Recuperación de sulfato de los baños de hilatura

### Descripción

El sulfato de sodio se puede cristalizar en sal de Glauber. Para ello, la solución del baño de hilatura debe atravesar varias etapas de espesadores para aumentar la concentración de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Allí, el agua se evapora hasta que la solución alcanza el punto de saturación y se produce la cristalización.

A continuación, el producto se vuelve a cristalizar en recipientes de fusión y el agua de cristal se evapora en cristalizadores. Como resultado se obtiene una pasta de sulfato de sodio.

Esta pasta se centrifuga y se seca a 450 °C en una torre de secado mediante calor directo que procede de un quemador de gas natural. Otra técnica para el secado consiste en utilizar un secador y, posteriormente, realizar la separación en un ciclón.

### Beneficios ambientales obtenidos

Reducción de las emisiones de sulfato.

### Efectos cruzados

El Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtenido se puede comercializar como subproducto.

### Información operativa

No disponible.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general para la reducción de sulfato. Si fuera necesario reducir más el sulfato, se puede aplicar la técnica que se describe en el apartado 12.7.7.

**Aspectos económicos**

No disponible.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos legales y ambientales.

**Instalaciones de ejemplo**

Lenzing y Glanzstoff, Austria.

**Bibliografía de referencia**

[30, UBA, 2004]

**12.7.6 Depuración de flujos de aguas residuales que contengan  $ZnSO_4$** **Descripción**

El Zn de otras soluciones que contengan  $ZnSO_4$  se elimina conduciendo las aguas residuales a un proceso de neutralización de dos o tres fases, donde el valor de pH aumenta de 4 a 10 con lechada de cal.

El zinc se precipita como hidróxido ( $Zn(OH)_2$ ) y se separa en un proceso posterior de sedimentación primaria. Este lodo, formado por hidróxido de zinc y cal en exceso, se concentra en espesadores y se deshidrata en centrifugadoras o filtros-prensas de cámara. Tras el proceso de deshidratación, el porcentaje de sustancia seca puede variar entre un 50 y un 55 % del peso original, con un índice de zinc de 10 – 15 % y 8 – 10 % respectivamente, dependiendo de la técnica de deshidratación empleada.

En una segunda fase, el  $H_2S$  se puede utilizar para continuar precipitando el Zn en forma de  $ZnS$ .

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción del Zn de las aguas residuales.

**Efectos cruzados**

Hay que tener en consideración el tratamiento de los lodos de la precipitación.

**Información operativa**

Utilizando la primera fase de esta técnica, la concentración de Zn en las aguas residuales se puede reducir de 35 a <1 mg/l y 350 g/t respectivamente antes de introducir el agua en la depuradora central.

Utilizando ambas fases de la técnica, la concentración de Zn en las aguas residuales se reduce a <0,2 mg/l y 15 g/t respectivamente.

### **Aplicabilidad**

Aplicabilidad general.

### **Aspectos económicos**

No disponible.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos legales y ambientales.

### **Instalaciones de ejemplo**

Lenzing y Glanzstoff, Austria.

### **Bibliografía de referencia**

[30, UBA, 2004]

## **12.7.7 Reducción de sulfato anaerobia**

### **Descripción**

En un reactor anaerobio, el sulfato se reduce a  $H_2S$  mediante microorganismos. Gran parte del gas se transfiere con la fase líquida al depósito de aereación. El resto del  $H_2S$  se encuentra en la fase gaseosa. Parte del  $H_2S$  disuelto se recicla para flocular el Zn en  $ZnS$ , tal y como se describe en el apartado 12.7.6. En la zona de aereación, el  $H_2S$  se vuelve a oxidar cuidadosamente con cantidades definidas de oxígeno para obtener azufre elemental, que se descarga del proceso de limpieza junto con el exceso de lodos. Las aguas residuales restantes se combinan con las aguas residuales municipales e industriales y se envían a una unidad de depuración.

### **Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción del sulfato de las aguas residuales.

### **Efectos cruzados**

El  $H_2S$  producido por la reducción anaeróbica se utiliza para precipitar el Zn.

### **Información operativa**

No disponible.

### **Aplicabilidad**

Se puede aplicar para reducir el sulfato en las aguas residuales que se vierten en masas de agua sensibles.

### **Aspectos económicos**

No disponible.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos legales y ambientales.

**Instalaciones de ejemplo**

Lenzing, Austria.

**Bibliografía de referencia**

[30, UBA, 2004]

**12.7.8 Tratamiento de residuos no peligrosos****Descripción**

Los residuos sólidos no peligrosos procedentes de la fabricación de fibra de viscosa se utilizan para producir vapor y energía. Estos residuos están formados principalmente por lodos de depuración (lodos primarios y activados).

Los residuos se incineran en un incinerador de lecho fluidizado.

Las cenizas de la producción de fibra de viscosa se utilizan para la recuperación de material, por ejemplo, en la industria cementera.

**Beneficios ambientales obtenidos**

Reducción de residuos y combustibles.

**Efectos cruzados**

Reducción del consumo de combustibles para la producción de vapor y energía.

**Información operativa**

No disponible.

**Aplicabilidad**

Aplicabilidad general. En la Directiva de incineración de residuos se indican las limitaciones de esta técnica.

**Aspectos económicos**

No disponible.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales y económicos.

**Instalaciones de ejemplo**

Lenzing, Austria.

**Bibliografía de referencia**

[30, UBA, 2004]

## 12.7.9 Depuración biológica de las aguas residuales

### Descripción

Después de la reducción de sulfato y zinc en las aguas residuales, éstas se transfieren a una depuradora biológica de aguas residuales. En la Figura 12.3 se puede observar un esquema de este tipo de depuración.

El exceso de lodo recogido de las distintas sedimentaciones se deshidrata mecánicamente hasta obtener entre un 35 y un 50 % de sustancia seca, y se incinera mediante combustión en lecho fluidizado. El agua de prensa también, se recoge y se combina con las aguas residuales de la planta.

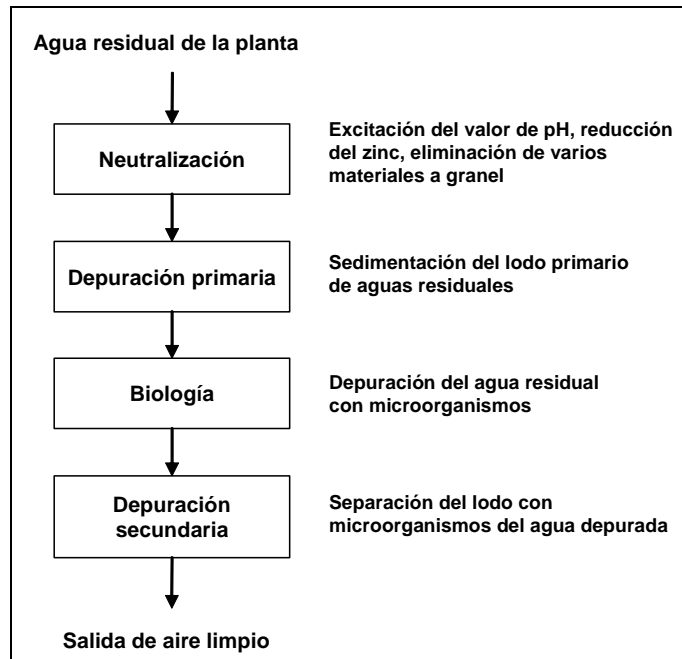


Figura 12.3: Esquema de la depuración biológica de aguas residuales [43, Glanzstoff]

### Beneficios ambientales obtenidos

- reducción del COD;
- eliminación del sulfato y Zn residuales.

### Efectos cruzados

Hay que tener en consideración el tratamiento de los lodos de depuración.

### Información operativa

Se consiguen los siguientes niveles de emisión:

- COD <20 mg/l.

### Aplicabilidad

Aplicabilidad general.



**Aspectos económicos**

No disponible.

**Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales y legales.

**Instalaciones de ejemplo**

Lenzing y Glanzstoff, Austria

**Bibliografía de referencia**

[30, UBA, 2004]



## 13 MEJORES TÉCNICAS DISPONIBLES

Para entender el contenido de este capítulo, el lector deberá tener en consideración el prefacio de este documento y, en particular, el apartado 5 del prefacio, «Cómo entender y utilizar el presente documento». Las técnicas y niveles asociados de emisión y/o consumo o variaciones de los niveles que se presentan en este capítulo han sido evaluados con un proceso iterativo siguiendo las siguientes fases:

- determinar las cuestiones ambientales clave para el sector;
- examinar las técnicas más relevantes para hacer frente a estas cuestiones clave;
- determinar los mejores niveles de rendimiento ambiental a partir de la información disponible en la Unión Europea y a escala mundial;
- examinar las condiciones bajo las cuales se consiguen estos niveles de rendimiento, como los costes y efectos cruzados, y los motivos principales para la aplicación de las técnicas;
- seleccionar las mejores técnicas disponibles (MTD) y los niveles asociados de emisión y/o consumo del sector en un sentido general, todos ellos de conformidad con el apartado 11 del artículo 2 y el anexo IV de la Directiva.

La evaluación de expertos de la Oficina Europea IPPC y el Grupo de Trabajo Técnico (GTT) pertinente ha desempeñado un papel crucial en estas fases y en el modo de presentar la información en este documento.

De acuerdo con esta evaluación, las técnicas y, en la medida de lo posible, los niveles de emisión y consumo asociados con el uso de MTD que se presentan en este capítulo se consideran adecuados para el sector en conjunto y, en muchos casos, son un indicador del rendimiento actual de algunas instalaciones del sector. Los niveles de emisión o consumo «asociados a las mejores técnicas disponibles» que se presentan en este capítulo se deben interpretar como el rendimiento ambiental que se puede anticipar como resultado de la aplicación, en el sector, de las técnicas descritas, teniendo en cuenta el equilibrio entre los costes y las ventajas inherentes a la definición de MTD. Sin embargo, estos niveles de emisión o consumo no son valores límite y no se deben considerar como tales. En algunos casos, técnicamente puede ser posible alcanzar unos niveles mejores de emisión o consumo, pero, a causa de los costes o los efectos cruzados que implica, no se consideran MTD adecuadas para el sector en conjunto. A pesar de ello, estos niveles se pueden considerar justificados en casos más específicos, en los cuales se contemplen motivaciones especiales.

Los niveles de emisión y consumo asociados con el uso de MTD se deben valorar junto con cualquier condición de referencia especificada (por ejemplo, los períodos para determinar los promedios).

El concepto de «niveles asociados a MTD» que se describe más arriba se debe distinguir del término «nivel alcanzable» que se utiliza en otros apartados de este documento. Cuando un nivel se describe como «alcanzable», utilizando una técnica o combinación de técnicas concretas, se debe interpretar que dicho nivel se puede alcanzar durante un período de tiempo sustancial en una instalación o proceso con un mantenimiento y funcionamiento correctos utilizando las técnicas especificadas.

En los casos en los que hay información disponible, se han incluido datos sobre los costes junto con la descripción de las técnicas presentadas en el capítulo anterior. Estos datos indican aproximadamente la magnitud de los costes que comporta cada técnica. Sin embargo, el coste real de aplicar una técnica dependerá en gran medida de la situación concreta en relación, por ejemplo, con los impuestos, los pagos y las características técnicas de la instalación en cuestión. En este documento no se pueden evaluar detalladamente los factores específicos de cada emplazamiento. Cuando no hay información disponible sobre los costes, las conclusiones sobre la viabilidad económica de las técnicas se han extraído a partir de las observaciones de las instalaciones existentes.

Las MTD generales que se incluyen en este capítulo pretenden ser un punto de referencia para evaluar el rendimiento actual de una instalación existente o para valorar una propuesta para una nueva instalación. De este modo, las MTD pueden ayudar a determinar las condiciones «basadas en MTD» más adecuadas para cada instalación o contribuir a la hora de elaborar normas vinculantes generales dentro del apartado 8 del artículo 9. Se prevé que las nuevas instalaciones se puedan diseñar para funcionar con unos niveles iguales o superiores a los niveles generales asociados a las MTD que se presentan en este documento. También se considera que las instalaciones existentes podrían alcanzar los niveles generales asociados a las MTD o superarlos, dependiendo de la viabilidad técnica y económica de las técnicas en cada caso.

A pesar de que los documentos de referencia de MTD no determinan estándares legalmente vinculantes, pretenden proporcionar información orientativa para el sector, los Estados miembros y el sector público sobre los niveles de emisión y consumo alcanzables cuando se utilizan las técnicas especificadas. Los valores límite adecuados para cada caso concreto se deberán establecer teniendo en cuenta los objetivos de la Directiva IPPC y las consideraciones locales.

### **Relación con el BREF sobre CWW [31, UBA, 2004]**

El BREF sobre «Sistemas comunes de gestión y tratamiento de aguas y gases residuales del sector químico» (*Common waste gas and waste water treatment/management systems in the chemical sector*, en adelante CWW) describe técnicas que normalmente pueden aplicarse a todo el sector de la industria química. En ese mismo documento pueden encontrarse descripciones detalladas sobre técnicas de recuperación y reducción.

Los niveles de emisión asociados a las MTD para las técnicas aplicadas al final del proceso que aparecen descritas en el BREF sobre CWW, corresponden a MTD siempre que estas técnicas se apliquen en el sector de los polímeros.

### **Flujo másico y niveles de concentración**

En este capítulo, en el cual los niveles generales de emisión asociados a las MTD se indican tanto en función de la concentración como del flujo másico, los niveles que alcanzan el valor más elevado en casos específicos se consideran MTD de referencia. Todos los niveles de emisión asociados a las MTD se refieren a las emisiones totales, que incluyen tanto las fuentes puntuales como las emisiones fugitivas.

### **Comprender la aplicación de las MTD que se describen en este capítulo**

En este documento se incluyen distintos tipos de polímeros (polietileno, poliéster, etc.). Asimismo, se engloban MTD genéricas (véase el apartado 13.1) y MTD específicas (véanse los apartados 13.2 a 13.10) para los distintos polímeros tratados en este documento. En la Tabla 13.1 se presenta un esquema del proceso para determinar las MTD para un polímero. Las MTD genéricas son aquellas que se considera que pueden aplicarse en general a todas las clases de instalaciones de polímeros. Las MTD específicas para determinados polímeros son aquellas que se consideran específicas de instalaciones que tratan, totalmente o en su mayoría, con ciertos tipos de polímeros.

Por lo tanto, a la hora de determinar las MTD, hay que tener en cuenta tanto las técnicas genéricas como las técnicas específicas (véase la Tabla 13.1).

<b>MTD genéricas,</b> descritas en el apartado 13.1	<b>más</b>	<b>MTD específicas para polímeros</b>
		Poliiolefinas: apartado 13.2
		Poliestireno: apartado 13.3
		PVC: apartado 13.4
		Poliéster insaturado: apartado 13.5
		ESBR: apartado 13.6
		Cauchos polimerizados en solución que contengan butadieno: apartado 13.7
		Poliamidas: apartado 13.8
		Fibras de tereftalato de polietileno: apartado 13.9
		Fibras de viscosa: apartado 13.10

**Tabla 13.1: Cómo combinar las MTD descritas en este capítulo en los distintos polímeros**

Cabe destacar que en el caso de las poliamidas y las fibras PET el intercambio de información no ha permitido extraer conclusiones sobre MTD concretas y niveles asociados a las MTD específicos. Por lo tanto, las MTD que se pueden aplicar para la fabricación de estos polímeros se consideran MTD genéricas, y los niveles que se han tenido en cuenta son los mismos que aparecen en el BREF CWW.

Puesto que resulta imposible ser exhaustivo y debido a la naturaleza dinámica de este sector y la naturaleza temporal de este documento, es posible que existan técnicas adicionales que no se describan en este documento pero que cumplan o superen los niveles asociados a las MTD que se establecen en este capítulo.

## 13.1 MTD genéricas

En general, se considera que, para cada instalación de polímeros, la combinación de las MTD que se enumeran en este apartado, junto con las MTD específicas según el tipo de polímero que se presentan en los apartados 13.2 a 13.10 representan un punto de partida en el proceso de determinar las técnicas y condiciones locales más adecuadas. Por lo tanto, el objetivo práctico es la optimización local de las circunstancias de la instalación, teniendo en cuenta la orientación en cuanto a las MTD que ofrece este documento y otros factores locales.

Las MTD para la producción de polímeros para obtener unos niveles de rendimiento, en general, compatibles con las MTD, y en combinación con las MTD específicas adicionales que se incluyen en los apartados siguientes de este capítulo, son las siguientes:

### 1. Se consideran MTD aplicar y respetar un Sistema de Gestión Medioambiental

**Hay distintas técnicas de gestión ambiental que se consideran MTD.** El ámbito de aplicación (por ejemplo, nivel de detalle) y la naturaleza del SGM (por ejemplo, estandarizado o no estandarizado) dependerán generalmente de la naturaleza, magnitud y complejidad de la instalación, así como el alcance de los impactos ambientales que pueda originar.

Un Sistema de Gestión Medioambiental (SGM) posee, dependiendo de las circunstancias individuales, las siguientes características:

- definición de una política ambiental para la instalación por parte de la alta dirección (el compromiso de la alta dirección se considera una condición previa para la aplicación correcta de las demás funciones del SGM);
- planificación y establecimiento de los procedimientos necesarios;
- aplicación de los procedimientos, prestando una atención especial a los siguientes aspectos:
  - estructura y responsabilidad;
  - formación, concienciación y competencia;

- comunicación;
  - participación de los empleados;
  - documentación;
  - control eficiente del proceso;
  - programa de mantenimiento;
  - preparación y respuesta ante emergencias;
  - protección del cumplimiento de la legislación ambiental.
- comprobación y acciones correctivas, prestando una atención especial a los siguientes aspectos:
    - seguimiento y medición (véase también [32, Comisión Europea, 2003]);
    - acciones correctivas y preventivas;
    - mantenimiento de los registros;
    - auditoría interna independiente (cuando sea factible) para determinar si el SGM se adecua a los arreglos planificados y se ha aplicado y mantenido correctamente.
  - revisión de la alta dirección.

Además, hay tres puntos más que pueden complementar los pasos anteriores y se consideran medidas de apoyo. Sin embargo, generalmente, no son indispensables para que la técnica sea coherente con las MTD. Estos tres pasos adicionales son:

- examen y validación del SGM y el proceso de auditoría a través de un organismo de certificación acreditado o un verificador de SGM externo;
- elaboración y publicación (y posiblemente validación externa) de una declaración ambiental regular que describa todos los aspectos ambientales significativos de la instalación y permita realizar una comparación año tras año con los objetivos y metas ambientales fijados, así como con los puntos de referencia del sector, según corresponda;
- aplicación y cumplimiento de un sistema voluntario aceptado internacionalmente, como el EMAS y la norma EN ISO 14001:1996. Este paso voluntario podría aumentar la credibilidad al SGM. El EMAS en particular proporciona una mayor credibilidad, ya que engloba todas las características descritas en los puntos anteriores. Sin embargo, en principio, los sistemas no estandarizados pueden resultar igual de efectivos siempre y cuando se elaboren y se apliquen correctamente.

Además, en especial para el sector de los polímeros, también es importante tener en cuenta los siguientes aspectos potenciales del SGM:

- impacto ambiental de la posible paralización de la unidad en la fase de diseño de una nueva planta;
- desarrollo de tecnologías más limpias;
- cuando sea factible, aplicación de puntos de referencia del sector de manera regular, incluidas actividades de eficiencia energética y conservación de la energía, selección de materiales de admisión, emisiones a la atmósfera, vertidos al agua, consumo de agua y generación de residuos.

### **2. Se considera MTD reducir las emisiones fugitivas con un equipo de diseño avanzado (véase el apartado 12.1.2.)**

Las disposiciones técnicas para prevenir y minimizar las emisiones fugitivas de contaminantes a la atmósfera incluyen:

- uso de válvulas de fuelle o de doble junta de estanqueidad, u otro equipo igual de eficaz; las válvulas de fuelle están especialmente recomendadas para aplicaciones altamente tóxicas;

- bombas de accionamiento magnético o de motor hermético, o bombas de doble junta y barrera líquida;
- compresores de accionamiento magnético o de motor hermético, o compresores de doble junta y barrera líquida;
- agitadores de accionamiento magnético o de motor hermético, o agitadores de doble junta y barrera líquida;
- minimización del número de bridas (empalmes);
- juntas eficaces;
- sistemas cerrados de muestreo;
- drenaje de efluentes contaminados en sistemas cerrados;
- sistemas de captura en las salidas de aire.

Para las instalaciones nuevas, estas técnicas se deben tener en cuenta a la hora de diseñar la planta. En las unidades existentes, se aplican paso a paso según los resultados de las técnicas que se describen en los apartados 12.1.3 y 12.1.4 (véanse las MTD 3 y 4).

3. **Se considera MTD llevar a cabo una evaluación y medición de las pérdidas fugitivas para clasificar los componentes según el tipo, aplicación y condiciones del proceso con el fin de identificar los elementos con el potencial de pérdida por fuga más alto (véase el apartado 12.1.3).**
  
4. **Se considera MTD implantar y mantener un equipo de control y mantenimiento (M&M) y/o un programa de detección y reparación de fugas (LDAR) (véase el apartado 12.1.4) con una base de datos de componentes y aplicaciones junto con la evaluación y medición de las pérdidas fugitivas (véase el apartado 12.1.3)**
  
5. **Se considera MTD reducir las emisiones de polvo (véase el apartado 12.1.5) con una combinación de las siguientes técnicas:**
  - el transporte en fase densa, que es más eficaz para evitar las emisiones de polvo que el de fase diluida;
  - reducción de las velocidades a los valores más bajos posibles en los sistemas de transporte en fase diluida;
  - reducción de la producción de polvo en las líneas transportadoras mediante tratamientos de superficie y una adecuada disposición de las tuberías;
  - uso de ciclones y/o filtros en las salidas de aire de las unidades de eliminación de polvo; el uso de sistemas de filtro de tela es más efectivo, especialmente para el caso del polvo fino [27, TWGComments, 2004];
  - uso de lavadores de gases [27, TWGComments, 2004].
  
6. **Se considera MTD minimizar las puestas en marcha y paradas de las instalaciones (véase el apartado 12.1.6) para evitar los picos de emisiones y reducir el consumo general (por ejemplo, de energía o de monómeros por tonelada de producto).**
  
7. **Se considera MTD asegurar los contenidos del reactor en caso de producirse una parada de emergencia (usando por ejemplo sistemas de contención) (véase el apartado 12.1.7).**
  
8. **Se considera MTD reciclar el material contenido de la MTD 7 o bien usarlo como combustible.**

**9. Se considera MTD evitar la contaminación del agua mediante el uso de tuberías con un diseño y materiales adecuados (véase el apartado 12.1.8).**

Para facilitar la inspección y la reparación, los sistemas de captura de efluentes en nuevas instalaciones y en sistemas reacondicionados son:

- tuberías y bombas colocadas en la superficie;
- tuberías situadas en conductos accesibles para inspección y reparación.

**10. Se considera MTD usar sistemas de recogida diferentes para los siguientes efluentes (véase el apartado 12.1.8):**

- efluentes contaminados del proceso;
- agua que pueda estar contaminada procedente de fugas u otras fuentes, incluyendo el agua de refrigeración y la de escorrentía de superficie correspondiente a las zonas de proceso;
- agua no contaminada.

**11. Se considera MTD tratar las corrientes de purga de aire que provienen de tanques de desgasificación o de los venteos de los reactores (véase el apartado 12.1.9) con una o varias de las siguientes técnicas:**

- reciclado;
- oxidación térmica;
- oxidación catalítica;
- combustión en antorcha (sólo en corrientes discontinuas).

En algunos casos, el uso de técnicas de adsorción también se puede considerar MTD.

**12. Se considera MTD usar sistemas de combustión en antorcha para tratar emisiones discontinuas provenientes del sistema del reactor (véase el apartado 12.1.10).**

Esta combustión es una MTD sólo si dichas emisiones no pueden volver a utilizarse en el proceso o no pueden usarse como combustible (véase la MTD 7 más arriba).

**13. Se considera MTD usar, cuando sea posible, la energía y el vapor de las instalaciones de cogeneración (véase el apartado 12.1.11).**

Normalmente una instalación usa la cogeneración cuando utiliza el vapor producido o cuando hay una salida comercial disponible para el vapor producido; la electricidad generada puede usarse en la propia instalación o bien ser exportada.

**14. Se considera MTD recuperar el calor de reacción mediante la producción de vapor a bajas presiones (véase el apartado 12.1.12) en procesos o en plantas que disponen de consumidores internos o externos del vapor así producido.**

**15. Se considera MTD reutilizar los potenciales residuos que se produzcan en las plantas de polímeros (véase el apartado 12.1.15).**

Normalmente, la reutilización de los residuos potenciales suele ser preferible a la eliminación en vertederos.



**16. Se considera MTD utilizar sistemas de transporte con válvulas de inspección (*pigs*) con materias primas o productos líquidos en instalaciones donde se fabrican diversos productos (véase el apartado 12.1.16).**

**17. Se considera MTD usar un tanque de almacenamiento para el agua residual antes de la depuradora de aguas residuales para lograr así mantener constante la calidad del agua residual (véase el apartado 12.1.7).**

**18. Se considera MTD tratar eficazmente el agua residual (véase el apartado 12.1.18).**

La depuración de las aguas residuales puede hacerse en una depuradora central o en una que se dedique a una actividad específica; dependiendo de la calidad del agua residual, deberá hacerse o no un pretratamiento específico.

## 13.2 MTD para la producción de poliefinas

Además de las MTD genéricas (véase el apartado 13.1), para la producción de poliefinas, se deben tener en consideración las siguientes MTD:

**1. Se considera MTD recuperar monómeros de los compresores de émbolo en los procesos de fabricación LDPE (véase el apartado 12.2.1) para:**

- reciclarlos en el proceso; y/o
- enviarlos a un oxidador térmico.

**2. Se considera MTD recoger los gases expulsados de los extrusores (véase el apartado 12.2.2).**

Los gases emanados de la sección de extrusión (la junta trasera del extrusor) en los procesos de fabricación de LDPE son ricos en VOC. Si se aspiran los vapores producidos en la sección de extrusión, se reduce la emisión de monómeros. La eficiencia de eliminación es >90 %.

**3. Se considera MTD reducir las emisiones de las secciones de almacenamiento y acabado (véase el apartado 12.2.3).**

Para reducir las emisiones de las secciones de almacenamiento y acabado en los procesos de LDPE, se considera MTD:

- operar el recipiente del separador de baja presión a la mínima presión, como se describe en el apartado 12.2.3.1; y/o
- seleccionar el disolvente, como se describe en el apartado 12.2.3.4; o
- aplicar desvolatilización en la fase de extrusión, como se describe en el apartado 12.2.3.5;
- aplicar un tratamiento del aire de purga procedente de los tanques de desgasificación, como se describe en el apartado 12.2.3.6.

Para reducir las emisiones de las emisiones de las secciones de almacenamiento y acabado en procesos en suspensión y baja presión, se consideran MTD:

- la aplicación de sistemas de circuito cerrado de purga con nitrógeno, como se describe en el apartado 12.2.3.1; y

- la optimización del proceso de separación (*stripping*), como se describe en el apartado 12.2.3.2. Optimizando la separación (*stripping*), el contenido de monómero en las poliolefinas producidas con tecnologías en suspensión y baja presión (PP, HDPE) se reduce a menos del 25 %; y
- el reciclado de los monómeros obtenidos en el proceso de separación (*stripping*), como se describe en el apartado 12.2.3.2. En lugar de recurrir a la combustión, los monómeros se vuelven a introducir en el proceso de producción. Por cada tonelada de producto se pueden reciclar unos 10 kg de monómeros; y
- la condensación del disolvente, como se describe en el apartado 12.2.3.3; y
- la selección del disolvente, como se describe en el apartado 12.2.3.4.

Para reducir las emisiones de las emisiones de las secciones de almacenamiento y acabado en procesos en fase gaseosa (LLDPE, HDPE y PP), se consideran MTD:

- la aplicación de sistemas de circuito cerrado de purga con nitrógeno, como se describe en el apartado 12.2.3.1; y
- la selección del disolvente y de los comonómeros, como se describe en el apartado 12.2.3.4 (sólo LLDPE).

Para reducir las emisiones de las emisiones de las secciones de almacenamiento y acabado en procesos de LLDPE en solución, se consideran MTD:

- la condensación del disolvente, como se describe en el apartado 12.2.3.3; y/o
- la selección del disolvente, como se describe en el apartado 12.2.3.4; y
- la desvolatilización en la fase de extrusión, como se describe en el apartado 12.2.3.5; o
- el tratamiento del aire de purga procedente de los tanques de desgasificación, como se describe en el apartado 12.2.3.6.

**4. Se considera MTD operar el reactor con la mayor concentración posible de polímeros (véase el apartado 12.2.4).**

Al aumentar la concentración de polímeros en el reactor, se optimiza el rendimiento energético general del proceso de producción

**5. Se considera MTD utilizar sistemas de refrigeración de circuito cerrado (véase el apartado 12.2.6).**

**6. Teniendo en cuenta las MTD en los apartados 13.1 y 13.2, los siguientes niveles de emisión y consumo se asocian con las MTD para la producción de poliolefinas:**

LDPE	Unidad por tonelada de producto	BAT AEL
<b>Consumos</b>		
Consumo de monómero	kg	1006
Consumo de energía directa*	GJ	Tubular: 2,88 – 3,24** Autoclave 3,24 – 3,60
Consumo de energía primaria*	GJ	Tubular: 7,2 – 8,1** Autoclave: 8,1 – 9,0
Consumo de agua	m <sup>3</sup>	1,7
<b>Emisiones a la atmósfera</b>		
Emisión de polvo	g	17
Emisiones de VOC Instalaciones nuevas Instalaciones existentes	g	700 - 1100 1100 - 2100
<b>Emisiones al agua</b>		
Emisión de COD	g	19 - 30
<b>Residuos</b>		
Residuos inertes	kg	0,5
Residuos peligrosos	kg	1,8 - 3
<ol style="list-style-type: none"> <li>1. La energía directa es el consumo de energía tal y como se recibe.</li> <li>2. La energía primaria es la energía calculada como combustible fósil. Para el cálculo de energía primaria se han utilizado las siguientes eficiencias: electricidad: 40 % y vapor: 90 %. La gran diferencia entre el consumo de energía directa y energía primaria se debe al amplio porcentaje de energía eléctrica que se utiliza en los procesos de LDPE.</li> <li>3. El polvo incluye todos los polvos registrados por los participantes.</li> <li>4. El VOC incluye todos los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, incluidas las emisiones fugitivas.</li> <li>5. Residuos inertes (para vertedero) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).</li> <li>6. Residuos peligrosos (para tratamiento o incineración) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).</li> </ol> <p>* Sólo energía importada. ** No incluye un potencial crédito positivo de 0 a 0,72 GJ/t para el vapor de baja presión (dependiendo de las posibilidades de exportación del vapor de baja presión).</p>		

**Tabla 13.2: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de LDPE**

En cuanto a la viabilidad económica de las MTD descritas anteriormente para las plantas existentes con una vida útil limitada, se ha hecho una distinción en las emisiones de VOC entre las plantas existentes y las plantas nuevas.

Copolímeros LDPE	Unidad por tonelada de producto	BAT AEL
<b>Consumos</b>		
Consumo de monómero	kg	1020
Consumo de energía directa	GJ	4,5
Consumo de energía primaria	GJ	10,8
Consumo de agua	m <sup>3</sup>	2,8
<b>Emisiones a la atmósfera</b>		
Emisión de polvo	g	20
Emisión de VOC	g	2000
<b>Residuos</b>		
Residuos inertes	kg	1,3
Residuos peligrosos	kg	5
La producción de copolímeros de alta presión comportará un consumo de energía notablemente más elevado. La producción de copolímero EVA alto (18 %w) puede incrementar las emisiones de VOC en 1500 g/tonelada.		

**Tabla 13.3: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de copolímeros de LDPE**

Nota: las emisiones de VOC y COD dependen de los tipos y niveles de comonomero utilizado y, en principio, son más elevados que los registrados en la producción de LDPE.

HDPE	Unidad por tonelada de producto	BAT AEL
<b>Consumos</b>		
Consumo de monómero	kg	1008
Consumo de energía directa*	GJ	Instalaciones nuevas 2,05 Instalaciones existentes 2,05 – 2,52
Consumo de energía primaria*	GJ	Instalaciones nuevas 4,25 Instalaciones existentes 4,25 – 5,36
Consumo de agua	m <sup>3</sup>	1,9
<b>Emisiones a la atmósfera</b>		
Emisión de polvo	g	56
Emisiones de VOC Instalaciones nuevas Instalaciones existentes	g	300 - 500 500 - 1800
<b>Emisiones al agua</b>		
Emisión de COD	g	17
<b>Residuos</b>		
Residuos inertes	kg	0,5
Residuos peligrosos	kg	3,1
1. La energía directa es el consumo de energía tal y como se recibe. 2. La energía primaria es la energía calculada como combustible fósil. Para el cálculo de energía primaria se han utilizado las siguientes eficiencias: electricidad: 40 % y vapor: 90 %. 3. El polvo incluye todos los polvos registrados por los participantes. Las emisiones de polvo proceden, sobre todo, del secado de polvo previo a la extrusión. 4. El VOC incluye todos los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, incluidas las emisiones fugitivas. 5. Residuos inertes (para vertedero) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t). 6. Residuos peligrosos (para tratamiento o incineración) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).		

**Tabla 13.4: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de HDPE**

LLDPE	Unidad por tonelada de producto	BAT AEL
<b>Consumos</b>		
Consumo de monómero	kg	1015
Consumo de energía directa	GJ	Instalaciones nuevas 2,08 Instalaciones existentes 2,08 – 2,45
Consumo de energía primaria Consumo de monómero	GJ	Instalaciones nuevas 2,92 Instalaciones existentes 2,92 – 4,14
Consumo de agua	m <sup>3</sup>	1,1
<b>Emisiones a la atmósfera</b>		
Emisión de polvo	g	11
Emisión de VOC Instalaciones nuevas Instalaciones existentes	g	200 - 500 500 – 700
<b>Emisiones al agua</b>		
Emisión de COD	g	39
<b>Residuos</b>		
Residuos inertes	kg	1,1
Residuos peligrosos	kg	0,8
1. La energía directa es el consumo de energía tal y como se recibe. 2. La energía primaria es la energía calculada como combustible fósil. Para el cálculo de energía primaria se han utilizado las siguientes eficiencias: electricidad: 40 % y vapor: 90 %. 3. El polvo incluye todos los polvos registrados por los participantes. 4. El VOC incluye todos los hidrocarburos y otros compuestos orgánicos, incluidas las emisiones fugitivas. Las emisiones de VOC dependen del tipo de comonomero utilizado (200 ppm para el butano-1 y 500 ppm para el octano-1). 5. Residuos inertes (para vertedero) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t). 6. Residuos peligrosos (para tratamiento o incineración) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).		

**Tabla 13.5: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de LLDPE**

### 13.3 MTD para la producción de poliestireno

Además de las MTD genéricas (véase el apartado 13.1), para la producción de poliestireno, se deben tener en consideración las siguientes MTD:

- Se considera MTD reducir y controlar las emisiones procedentes del almacenamiento (véase el apartado 12.3).**

Se considera MTD utilizar una o varias de las siguientes técnicas:

- minimización de la variación del nivel;
- utilización de conductos compensadores de gases;
- implantación de techos flotantes (sólo en tanques de gran tamaño);

- condensadores instalados;
- recuperación de los gases de los respiraderos para su tratamiento.

**2. Se considera MTD recuperar todas las corrientes de purga y las de los respiraderos de los reactores (véase el apartado 12.3).**

Las corrientes de purga se utilizan como fuelóleos o se tratan con oxidantes térmicos que se pueden utilizar para la recuperación de calor y la producción de vapor.

**3. Se considera MTD recoger y tratar los gases de escape originados en la granulación (véase el apartado 12.3).**

Normalmente, los gases de la sección de granulación se aspiran y se tratan junto a aquellos que provienen de las corrientes de purga y los respiraderos de los reactores. Este método se utiliza únicamente en los procesos de producción de poliestireno de uso general (GPPS) y de poliestireno de alto impacto (HIPS).

**4. Se considera MTD reducir las emisiones provenientes de los procesos de preparación de poliestireno expandido (EPS) (véase el apartado 12.3).**

Se considera MTD utilizar una o varias de las siguientes técnicas u otras equivalentes:

- conductos compensadores de vapor;
- condensadores;
- recuperación de los gases de los respiraderos para su tratamiento posterior.

**5. Se considera MTD reducir las emisiones de los sistemas de disolución en los procesos de producción de HIPS (véase el apartado 12.3).**

Se considera MTD utilizar una o varias de las siguientes técnicas u otras equivalentes:

- ciclones para separar el aire neumático;
- sistemas de bombeo de alta concentración;
- sistemas continuos de disolución;
- conductos compensadores de vapor;
- recuperación de los gases de los respiraderos para su tratamiento posterior;
- condensadores.

**6. Teniendo en cuentas las MTD que se especifican en los apartados 13.1 y 13.3, los siguientes niveles de emisión y consumo se asocian a las MTD en la producción de poliestireno:**

<b>GPPS</b>	<b>Unidad por tonelada de producto</b>	<b>BAT AEL</b>
<b>Emisiones a la atmósfera</b>		
Polvo	g	20
VOC, total	g	85
<b>Emisiones al agua</b>		
COD	g	30
Sólidos suspendidos	g	10
Total de hidrocarburos	g	1,5
Aguas residuales	t	0,8
Agua de purga de la torre de refrigeración	t	0,5
<b>Residuos</b>		
Peligrosos	kg	0,5
No peligrosos	kg	2
<b>Consumos</b>		
Total de energía	GJ	1,08
Estireno	t	0,985
Aceite mineral	t	0,02
Agua de refrigeración (circuito cerrado)	t	50
Agua de proceso	t	0,596
Nitrógeno	t	0,022
Diluyente	t	0,001
Aditivos	t	0,005
<p>1 Los niveles de emisiones al agua se han medido después de la depuración. La depuradora de aguas residuales puede formar parte de la planta o estar ubicada en un lugar centralizado.</p> <p>2 Sin incluir el agua de purga de la torre de refrigeración.</p> <p>3 Residuos peligrosos (para tratamiento o incineración) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).</p> <p>4 Residuos inertes (para vertedero) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).</p>		

**Tabla 13.6: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de GPPS**

HIPS	Unidad por tonelada de producto	BAT AEL
<b>Emisiones a la atmósfera</b>		
Polvo	g	20
VOC, total	g	85
<b>Emisiones al agua</b>		
COD	g	30
Sólidos suspendidos	g	10
Total de hidrocarburos	g	1,5
Aguas residuales	t	0,8
Agua de purga de la torre de refrigeración	t	0,6
<b>Residuos</b>		
Peligrosos	kg	0,5
No peligrosos	kg	3
<b>Consumos</b>		
Total de energía	GJ	1,48
Estireno	t	0,915
Aceite mineral	t	0,02
Caucho	t	0,07
Agua de refrigeración (circuito cerrado)	t	50
Agua de proceso	t	0,519
Nitrógeno	t	0,010
Diluyente	t	0,001
Aditivos	t	0,005
<p>1 Los niveles de emisiones al agua se han medido después de la depuración. La depuradora de aguas residuales puede formar parte de la planta o estar ubicada en un lugar centralizado.</p> <p>2 Sin incluir el agua de purga de la torre de refrigeración.</p> <p>3 Residuos peligrosos (para tratamiento o incineración) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).</p> <p>4 Residuos inertes (para vertedero) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).</p>		

**Tabla 13.7: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de HIPS**



EPS	Unidad por tonelada de producto	BAT AEL
<b>Emisiones a la atmósfera</b>		
Polvo	g	30
VOC incluido pentano de fuentes puntuales <sup>1</sup>	g	450 - 700
<b>Emisiones al agua</b>		
COD	g	
Total de sólidos	g	
Total de hidrocarburos	g	
Sólidos disueltos	g	0,3
Aguas residuales	t	5
Agua de purga de la torre de refrigeración	t	1,7
Fosfato como P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	g	
<b>Residuos</b>		
Peligrosos	kg	3
No peligrosos	kg	6
<b>Consumos</b>		
Total de energía	GJ	1,8
Estireno	t	0,939
Pentano	t	0,065
Agua de refrigeración (circuito cerrado)	t	17
Agua de proceso	t	2,1
Nitrógeno	t	0,01
Aditivos	t	0,03
<p>1 Sin incluir las emisiones procedentes del almacenamiento.                  2 Los niveles de emisiones al agua se han medido después de la depuración. La depuradora de aguas residuales puede formar parte de la planta o estar ubicada en un lugar centralizado.                  3 Residuos peligrosos (para tratamiento o incineración) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).                  4 Residuos inertes (para vertedero) en kilogramos por tonelada de producto (kg/t).</p>		

**Tabla 13.8: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de EPS**

### 13.4 MTD para la producción de PVC

Además de las MTD genéricas (véase el apartado 13.1), para la producción de PVC, se deben tener en consideración las siguientes MTD:

1. Se considera MTD emplear instalaciones adecuadas para el almacenamiento de la materia prima, el monómero de cloruro de vinilo (VCM), que estén diseñadas y se mantengan de tal forma que impidan las fugas y la consecuente contaminación de la atmósfera, el suelo y el agua (véase el apartado 12.4.1).

Se considera MTD almacenar el VCM en:

- tanques refrigerados a presión atmosférica; o
- tanques presurizados a temperatura ambiente.

Se considera MTD evitar las emisiones de VCM dotando los tanques de:

- condensadores de reflujo refrigerados; y/o
- conexiones a sistemas de recuperación de VCM o a un equipo apropiado de tratamiento de gases de respiradero.

**2. Se considera MTD impedir emisiones procedentes de las distintas conexiones al descargar VCM (véase el apartado 12.4.2).**

Se considera MTD utilizar una de las siguientes técnicas:

- el uso de conductos compensadores de vapor; y/o
- la captura y tratamiento del VCM originado en las conexiones antes de que se produzca la separación.

**3. Se considera MTD reducir las emisiones de VCM residuales de los reactores (véase el apartado 12.4.3).**

Se considera MTD combinando apropiadamente las siguientes técnicas u otras equivalentes:

- reducción de la frecuencia de apertura de los reactores;
- despresurización del reactor tras dirigir los gases del respiradero al sistema de recuperación de VCM;
- evacuación de los contenidos líquidos a depósitos cerrados;
- lavado y aclarado del reactor con agua;
- drenado de esta agua al sistema de separación (*stripping*);
- limpieza a vapor y/o aclarado con un gas inerte para eliminar toda presencia de trazas de VCM, llevando después los gases al sistema de recuperación de VCM.

**4. Se considera MTD emplear un proceso de separación (*stripping*) para la suspensión o el látex y así obtener un contenido bajo de VCM en el producto (véase el apartado 12.4.4).**

Para obtener una eficiencia elevada es fundamental disponer de una combinación adecuada de temperatura, presión y tiempo de residencia, y maximizar la relación entre la superficie libre de látex y el volumen total de látex.

**5. Se considera MTD para la producción de PVC utilizar una combinación de:**

- separación (*stripping*);
- floculación;
- depuración biológica del agua residual (véase el apartado 12.1.18).

**6. Se considera MTD evitar las emisiones de polvo del proceso de secado (véase el apartado 12.4.5).**

Dada la diferencia en el tamaño de las partículas entre el PVC en emulsión y el PVC en suspensión, varias técnicas se consideran MTD:

- se considera MTD utilizar filtros de varias mangas para el PVC en emulsión;
- se considera MTD utilizar filtros textiles para el PVC en microsuspensión;
- se considera MTD utilizar ciclones para el PVC en suspensión.

**7. Se considera MTD tratar las emisiones de VCM originadas en el sistema de recuperación (véase el apartado 12.4.6).**

Se considera MTD utilizar una o varias de las siguientes técnicas u otras equivalentes:

- absorción;
- adsorción;
- oxidación catalítica;
- incineración.

**8. Se considera MTD prevenir y controlar emisiones fugitivas de VCM que provengan de juntas y conexiones del equipo (véase el apartado 12.4.7).**

Estas emisiones se minimizan con las operaciones oportunas, seleccionando equipos efectivos y estancos, instalando sistemas de control del VCM y realizando inspecciones rutinarias para comprobar la integridad de todos los cierres pertinentes. Los programas de detección y reparación forman parte de los sistemas de gestión saludables, seguros y ecológicos de las plantas. Estas acciones también son necesarias para conseguir el bajo nivel de exposición necesario para proteger la salud del personal que trabaja en la planta.

**9. Se considera MTD evitar emisiones accidentales de VCM de los reactores de polimerización (véase el apartado 12.4.8).**

Se considera MTD utilizar una o varias de las siguientes técnicas u otras equivalentes:

- instrumentación específica de control de las materias primas que entran en el reactor y de las condiciones de funcionamiento;
- sistemas de inhibidores químicos para detener la reacción;
- capacidad de refrigeración de emergencia del reactor;
- energía de emergencia para el proceso de agitado\*;
- capacidad controlada de los respiraderos de emergencia para dirigir los gases al sistema de recuperación de VCM.

(\*) Únicamente para catalizadores insolubles en agua.

**10. Teniendo en cuenta las MTD que se especifican en los apartados 13.1 y 13.4, los siguientes niveles de emisión y consumo se asocian a las MTD en la producción de PVC:**

PVC	Unidad por tonelada de producto	BAT AEL S-PVC	BAT AEL E-PVC
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
Total de VCM	g	18 - 45	100 - 500
Polvo de PVC	g	10 - 40	50 - 200
<b>Emisiones al agua</b>			
VCM al agua*	g	0,3 - 1,5	1 - 8
COD**	g	50 - 480	
Sólidos suspendidos****	g	10	
<b>Residuos</b>			
Residuos peligrosos***	g	10 - 55	25 - 75
* Antes de la depuración de las aguas residuales.			
** En el efluente final.			
*** Residuos sólidos que contengan >0,1 % de VCM.			
**** Después del pretratamiento, de este modo los valores de AOX de 1 a 12 g/t de PVCM en el efluente final se consiguen en las instalaciones de producción de PVC o producción combinada de EDC, VCM y PVC.			

**Tabla 13.9: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD (BAT AEL) para la producción de PVC**

## Divergencia de opiniones

Tres Estados miembros pidieron que se registrase la opinión divergente mantenida en cuanto a los valores incluidos en la Tabla 13.9. Según la información que se menciona en el apartado 5.3, los valores que se incluyen en la Tabla 13.10 se consideran MTD:

PVC	Unidad por tonelada de producto	BAT AEL S-PVC	BAT AEL E-PVC
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
Total de VCM	g	18 - 72	160 – 700

**Tabla 13.10: Divergencia de opiniones: emisiones de VCM en relación con las MTD**

Los valores más altos de la tabla hacen referencia a las instalaciones de producción de menores dimensiones. La amplia variedad de BAT AEL no depende de un rendimiento diferente de las MTD, sino de producciones con distintas mezclas de producto. Todos los BAT AEL dentro de este radio hacen referencia a plantas que aplican MTD en sus procesos.

## 13.5 MTD para la producción de poliéster insaturado

Además de las MTD genéricas (véase el apartado 13.1), para la producción de poliéster insaturado, se deben tener en consideración las siguientes MTD:

**1. Se considera MTD tratar los gases de salida (véase el apartado 12.5.1)**

Se considera MTD utilizar una o varias de las siguientes técnicas u otras equivalentes:

- oxidación térmica.
- carbón activo.
- lavadores de glicol.
- cámaras de sublimación.

**2. Se considera MTD tratar térmicamente el agua residual, que se origina principalmente en la reacción (véase el apartado 12.5.2).**

Actualmente, la técnica más utilizada consiste en utilizar equipos combinados para quemar los residuos líquidos y gaseosos.

**3. Teniendo en cuenta las MTD que se especifican en los apartados 13.1 y 13.5, los siguientes niveles de emisión y consumo se asocian a las MTD en la producción de poliéster insaturado (UP):**

UP	Unidad	Ratio de BAT AEL	
<b>Consumos</b>			
Energía	GJ/t	2	3,5
Agua	m <sup>3</sup> /t	1	5
<b>Emisiones a la atmósfera</b>			
VOC a la atmósfera	g/t	40	100
CO a la atmósfera	g/t		50
CO <sub>2</sub> a la atmósfera	kg/t	50	150
NO <sub>x</sub> a la atmósfera	g/t	60	150
SO <sub>2</sub> a la atmósfera	g/t	~ 0	100
Partículas a la atmósfera	g/t	5	30
<b>Residuos</b>			
Residuos peligrosos para tratamiento externo	kg/t		7

Tabla 13.11: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD para la producción de UP

### 13.6 MTD para la producción de ESBR

Además de las MTD genéricas (véase el apartado 13.1), para la producción de ESBR, se deben tener en consideración las siguientes MTD:

- 1. Se considera MTD diseñar y mantener adecuadamente los tanques de almacenamiento de la instalación de tal forma que impidan las fugas y la consecuente contaminación de la atmósfera, el suelo y el agua (véase el apartado 12.6.1).**

Se considera MTD almacenar el butadieno bajo su propia presión de vapor, en esferas cubiertas con un material refractante para minimizar el riesgo de fuego externo.

Se considera MTD almacenar el estireno en condiciones frías mediante un intercambiador de calor externo.

Se considera MTD utilizar una o varias de las siguientes técnicas u otras equivalentes:

- minimizar la variación del nivel (sólo en plantas integradas);
- conductos compensadores de gas (únicamente en tanques próximos entre sí);
- techos flotantes (sólo en tanques de gran tamaño);
- condensadores para los gases de los respiraderos;
- separación (*stripping*) mejorada del estireno;
- recuperación de los gases de respiradero para su tratamiento exterior (normalmente incineración).

- 2. Se considera MTD controlar y minimizar las emisiones difusas (fugitivas) (véase el apartado 12.6)**

Se considera MTD utilizar las siguientes técnicas u otras equivalentes:

- control de las bridas, bombas, juntas, etc.;
  - mantenimiento preventivo;
  - muestreo en circuito cerrado;
- actualizaciones de las instalaciones: juntas mecánicas en tándem, válvulas a prueba de fugas, juntas mejoradas.

3. Se considera MTD recoger los gases de los respiraderos de los equipos utilizados en el proceso y tratarlos (normalmente incineración) (véase el apartado 12.6).
4. Se considera MTD reciclar el agua (véase el apartado 12.6).
5. Se considera MTD depurar el agua residual con tratamientos biológicos o técnicas equivalentes (véase el apartado 12.6).
6. Se considera MTD minimizar el volumen de residuos peligrosos a través de una buena separación y recogerlos para enviarlos a tratamiento externo (véase el apartado 12.6).
7. Se considera MTD minimizar el volumen de residuos no peligrosos a través de una buena gestión y reciclado fuera de la propia instalación (véase el apartado 12.6).
8. Teniendo en cuenta las MTD que se especifican en los apartados 13.1 y 13.6, los siguientes niveles de emisión y consumo se asocian a las MTD en la producción de ESBR:

	Unidad	BAT AEL
Emisiones a la atmósfera		
Total de VOC	g/t de producto sólido	170 - 370
Emisiones al agua		
COD	g/t	150 - 200

Tabla 13.12: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD para la producción de ESBR por tonelada de producto

### 13.7 MTD para la producción de cauchos polimerizados en solución que contienen butadieno

Además de las MTD genéricas (véase el apartado 13.1), para la producción de SBR, se deben tener en consideración las siguientes MTD:

1. Se considera MTD eliminar los disolventes del producto mediante una o ambas de las siguientes técnicas o bien otras equivalentes:

- desvolatilización en la fase de extrusión;
- separación (*stripping*) con vapor.

### 13.8 MTD para la producción de poliamidas

Además de las MTD genéricas (véase el apartado 13.1), para la producción de poliamidas, se deben tener en consideración las siguientes MTD:

1. Se considera MTD tratar los gases de escape que se obtienen en los procesos de producción de poliamidas a través de lavadores húmedos.

### 13.9 MTD para la producción de fibras de tereftalato de polietileno

Además de las MTD genéricas (véase el apartado 13.1), para la producción de PET, se deben tener en consideración las siguientes MTD:

**1. Se considera MTD aplicar un pretratamiento de las aguas residuales, como:**

- separación (*stripping*);
- reciclado; o
- técnica equivalente.

antes de enviar el agua residual generada en la producción de PET a una depuradora de aguas residuales.

**2. Se considera MTD tratar las corrientes de gas residual provenientes de la producción de PET mediante oxidación catalítica o técnicas equivalentes.**

### 13.10 MTD para la producción de fibras de viscosa

Además de las MTD genéricas (véase el apartado 13.1), para la producción de fibras de viscosa, se deben tener en consideración las siguientes MTD:

**1. Se considera MTD utilizar las hiladoras en recintos cerrados (véase el apartado 12.7.1).**

**2. Se considera MTD condensar el gas de salida de proceso de hilado para recuperar el CS<sub>2</sub> y reciclarlo de nuevo en el proceso (véase el apartado 12.7.2).**

**3. Se considera MTD recuperar el CS<sub>2</sub> de los flujos de gases de salida mediante adsorción en carbón activo (véase el apartado 12.7.3).**

Según sea la concentración de H<sub>2</sub>S en los gases de salida, existen varias técnicas para la recuperación por adsorción de CS<sub>2</sub>.

**4. Se considera MTD utilizar procesos de desulfuración de los gases de salida basados en oxidación catalítica con producción de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (véase el apartado 12.7.4).**

En función de los flujos de masa y de las concentraciones, hay disponibles diferentes procesos para la oxidación de los gases de salida que contengan azufre.

**5. Se considera MTD recuperar sulfatos de los baños de hilatura (véase el apartado 12.7.5).**

Se considera MTD eliminar los sulfatos en forma de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> del agua residual. El subproducto obtenido tiene valor económico y por tanto se puede comercializar.

**6. Se considera MTD reducir el Zn de las aguas residuales mediante precipitación alcalina seguida de una precipitación de sulfuro (véase el apartado 12.7.6).**

Se considera MTD conseguir 1,5 mg/l de Zn.

Para las masas de agua sensibles, se considera MTD conseguir 0,3 mg/l de Zn.

**7. Se considera MTD emplear técnicas anaeróbicas de reducción de sulfatos en masas de agua sensibles (véase el apartado 12.7.7).**

Si es necesario continuar eliminando el sulfato, se puede llevar a cabo una reducción anaeróbica a H<sub>2</sub>S.

**8. Se considera MTD utilizar incineradores de lecho fluidizado para quemar residuos no peligrosos (véase el apartado 12.7.8) y recuperar el calor producido para la producción de vapor o energía.**

**9. Teniendo en cuenta las MTD que se especifican en los apartados 13.1 y 13.10, los siguientes niveles de emisión y consumo se asocian a las MTD en la producción de fibras discontinuas de viscosa:**

Fibras discontinuas de viscosa	Unidad por tonelada de producto	Ratio de BAT AEL	
<b>Consumos por tonelada de producto</b>			
Energía	GJ	20	30
Agua de proceso	m <sup>3</sup>	35	70
Agua de refrigeración	m <sup>3</sup>	189	260
Pasta	t	1,035	1,065
CS <sub>2</sub>	kg	80	100
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	t	0,6	1,0
NaOH	t	0,4	0,6
Zn	kg	2	10
Ensimaje de la hilatura	kg	3	5
NaOCl	kg	0	50
<b>Emisiones por tonelada de producto</b>			
S a la atmósfera	kg	12	20
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> al agua	kg	200	300
Zn al agua	g	10	50
COD	g	3000	5000
<b>Residuos</b>			
Residuos peligrosos	kg	0,2	2
<b>Ruido</b>			
Ruido en la valla	dB(A)	55	70

**Tabla 13.13: Niveles de emisión y consumo asociados a las MTD para la producción de fibras discontinuas de viscosa**



## 14 TÉCNICAS EMERGENTES

### 14.1 Proceso catalítico con regeneración de calor para la recuperación de $\text{H}_2\text{SO}_4$ en la producción de fibras de viscosa

#### Descripción

En esta planta industrial prototipo, cada semana se purgan 100 000  $\text{Nm}^3/\text{h}$  de gas de escape (en torno a 2  $\text{g}/\text{Nm}^3$  de  $\text{CS}_2$ ) procedentes de la hilatura de hilos de neumático y el tratamiento posterior. Las bajas concentraciones de  $\text{SO}_2$  imposibilitan la combustión autotérmica y, por lo tanto, esta planta funciona según el principio del catalizador regenerador de calor. Gracias a esta técnica, el calor del proceso de absorción se utiliza para calentar los gases de escape mediante masas de almacenamiento cerámicas en dos reactores que se utilizan alternativamente. Después del calentamiento, se produce una oxidación directa a  $\text{SO}_3$  en un catalizador de metal noble, a una temperatura aproximada de 450 °C, y una condensación en el otro reactor cerámico.

En la Figura 14.1 se incluye un esquema del proceso:

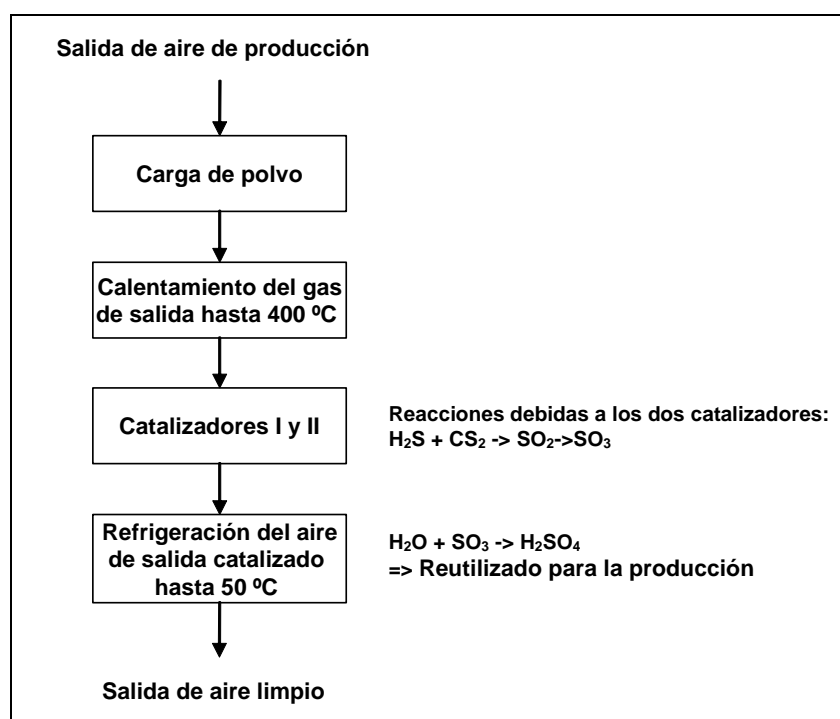


Figura 14.1: Desulfuración y producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  con doble catalizador [43, Glanzstoff]

#### Beneficios ambientales obtenidos

Reducción de las emisiones de  $\text{CS}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$ .

#### Efectos cruzados

- aumento de las emisiones de  $\text{SO}_2$ ;
- el ácido sulfúrico se recicla de nuevo en el proceso.

### **Información operativa**

Las emisiones residuales aproximadas de  $\text{SO}_x$  (como  $\text{SO}_2$ ) son de  $180 \text{ mg/Nm}^3$ . El  $\text{CS}_2$  residual registrado es de  $45 \text{ mg/Nm}^3$ , y el  $\text{H}_2\text{S}$  no es trazable en los gases de escape.

### **Aplicabilidad**

Especialmente adecuado para los flujos de efluentes gaseosos de baja concentración.

### **Aspectos económicos**

No hay información disponible.

### **Motivos principales para la aplicación**

Motivos ambientales, legales y económicos.

### **Instalaciones de ejemplo**

Glanzstoff, Austria.

### **Bibliografía de referencia**

[30, UBA, 2004], [43, Glanzstoff]

## 15 OBSERVACIONES FINALES

### Proceso de elaboración del documento

El intercambio de información sobre las mejores técnicas disponibles para la producción de polímeros se llevó a cabo entre 2003 y 2005. Para recabar la información, y redactar y elaborar este documento a partir de los comentarios obtenidos con dos consultas y la reunión final con el GTT, fue necesario un período de dos años. En la Tabla 15.1 se pueden consultar los hitos del proyecto.

Reunión inicial	3 - 4 de diciembre de 2003
Primer borrador	Septiembre de 2004
Segundo borrador	Abril de 2005
Reunión final con el Grupo de Trabajo Técnico	24 - 27 de octubre de 2005

**Tabla 15.1: Proceso de elaboración de este documento**

### Fuentes de información y desarrollo del documento

Antes de la reunión inicial se elaboraron algunos informes a propósito para proporcionar información definida sobre el desarrollo del documento. Los informes fueron entregados por Plastics Europe, la asociación del sector que representa a la mayoría de fabricantes de polímeros europeos, y por Alemania, Italia y Francia. Estos documentos se pueden considerar los pilares del primer borrador.

Gran parte de la información se obtuvo a través de las visitas a 12 instalaciones de producción en España, Bélgica, Países Bajos y Austria, normalmente, organizadas y con la presencia de uno o más miembros del GTT. Asimismo, un gran número de fuentes adicionales facilitó información y ejemplos de buenas prácticas. Estas fuentes incluyen grupos de seguimiento del sector y de Estados miembros. Por otro lado, Plastics Europe y Austria proporcionaron información que permitió añadir dos capítulos más en el segundo borrador del proyecto.

En general, durante el intercambio de información, los datos más presentes fueron los procedentes de asociaciones del sector.

Este documento se elaboró teniendo en cuenta unos 600 comentarios que recibió el primer borrador y unos 600 comentarios más del segundo borrador. Las cuestiones que crearon más debate en la reunión final fueron los niveles de emisión asociados a las MTD y la metodología para obtener estos niveles a partir de los datos proporcionados y la aplicabilidad de determinadas tecnologías de final de proceso utilizadas para eliminar el VOC de los procesos de producción.

### Información proporcionada

De acuerdo con la complejidad del sector y según lo acordado en la reunión inicial, este documento no abarca todos los procesos de producción de polímeros. El informe se centra en los productos y familias de productos más importantes, y algunos productos relevantes, como el polioximetileno o el policarbonato, no se han incluido por falta de información.

Las amplias variaciones en los niveles de emisión y consumo de la producción y procesamiento de poliamida y PET dependen del producto específico y se deben evaluar para adquirir un mayor conocimiento y poder identificar los niveles de emisión y consumo asociados a las MTD.

### **Metodología para determinar los niveles de emisión y consumo asociados a las MTD**

Los niveles de emisión y consumo actuales que ha proporcionado APME muestran una perspectiva estadística, por ejemplo, fijar el nivel de MTD según el rendimiento del primer 25 o 50 % de las instalaciones. Cuando este método queda justificado técnicamente, el GTT ha estado de acuerdo en incluirlo.

Para los cauchos polimerizados en solución que contienen butadieno, no se ha podido llegar a ningún acuerdo sobre una justificación técnica. Por lo tanto, no se ha podido obtener ningún nivel de emisión y consumo asociado a las MTD.

### **Nivel de consenso**

El proceso de intercambio de información se llevó a cabo sin complicaciones y se alcanzó un elevado grado de consenso durante y después de la reunión final del GTT. Sólo se registró una opinión divergente. Sin embargo, cabe destacar que las preocupaciones de confidencialidad cada vez mayores representaron un obstáculo considerable durante todo el proceso.

### **Recomendaciones para futuros proyectos**

Es recomendable ampliar el ámbito de aplicación de este documento e incluir y examinar más productos y procesos genéricos. Por este motivo, los Estados miembros deberían recabar y actualizar la información para el proceso de evaluación con más antelación.

Por lo que se refiere a los datos de emisiones de los oxidantes térmicos, la información debería contener una declaración que explicase si las emisiones del combustible utilizado para su funcionamiento se incluyen o no en los resultados. En el caso de la información proporcionada por APME que se incluye en este documento, estas emisiones sí están incluidas.

### **Temas sugeridos para futuros proyectos de I&D**

La CE está poniendo en funcionamiento y apoyando, mediante programas de la Dirección General de Investigación, una serie de proyectos sobre energías limpias, tratamiento emergente de los flujos residuales y tecnologías de reciclaje y estrategias de gestión. Estos proyectos podrían resultar de gran utilidad para los futuros documentos BREF. Por lo tanto, animamos a los lectores a informar a la Oficina europea de prevención y control integrados de la contaminación (EIPPCB) sobre los resultados de las investigaciones que puedan ser relevantes para el ámbito de aplicación de este documento (véase también el Prefacio de este documento).

---

**REFERENCIAS**

- 1 APME (2002). «BAT Reference Document: Contribution by Industry».
- 2 APME (2002). «Best Available Techniques: Production of Polyethylene».
- 3 APME (2002). «Best Available Techniques: Production of Polystyrenes and Expandable Polystyrenes».
- 4 APME (2004). «Best Available Techniques: Production of Polyamides».
- 5 CEFIC (2003). «Best available Techniques, Production of unsaturated Polyesters».
- 7 California Energy Commission (1982). «Cogeneration Handbook».
- 8 Comisión Europea (2003). «BREF on common waste water and waste gas treatment / management systems in the chemical sector», Comisión Europea.
- 9 ECVM (2004). «Identification, measurement and control of fugitive emissions from process equipment leaks».
- 10 ECVM (2001). «ECVM reference method for the assesment of atmospheric emissions from gasholders (revision 2)».
- 12 Hiltsher, M., Smits (2003). «Industrial pigging technology», Wiley-VCH, 3-527-30635-8.
- 13 International Institute of Synthetic Rubber Producers, I. (2002). «Best Available Techniques: Production of Emulsion polymerised Styrene-Butadiene Rubber (ESBR)».
- 14 Winnacker-Kuechler (1982). «Chemische Technologie, Technology for organic compounds», Carl Hanser Verlag, Múnich.
- 15 Ullmann (2001). «Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry», Wiley-VCH.
- 16 Universidad de Stuttgart (2000). «Resource-sparing production of polymer materials», Institute for Plastics Testing and Plastics Engineering.
- 18 Pfleiderer, W. (2004). «ZSK MEGAc ompounders The polyolefin machines».
- 19 ESIG (2003). «Guide on VOC emissions management».
- 20 CIRFS, C. I. d. I. R. e. d. F. S. (2003). «Best Available Techniques: Polyester Fibre Technology».
- 21 G. Verrhiest, J.-M. B. (2003). «French contribution for the Kick-off meeting of the Technical Working Group for Best Available Techniques for the production of Polymers».
- 22 Ministerio de Medio Ambiente, S. (2003). «Location, Capacity and Production of Polymer Istallations in Spain at the end of 2002».
- 23 Roempp (1992). «Roempp Chemie Lexikon», G. Thieme Verlag, 3137348102.
- 25 J. Brandrup and E. Immergut (1998). «Polymer Handbook», John Wiley e hijos, 0 471 47936 5.

## Referencias

---

- 27 TWGComments (2004). «Comments made by the TWG on the first draft document. Excel spreadsheet».
- 28 Italia (2004). «Polyamides», TWG.
- 29 M. Parth; N. Aust and K. Lederer (2003). «Molecular Characterization of Ultra-high Molar Mass and Soluble Fractions of Partially Cross-linked Polyethylenes», Int. J. Polym. Anal. Charact., 8.
- 30 UBA, A. (2004). «Austrian Mini BREF Cellulose Fibres».
- 31 UBA, U. (2004). «Medienübergreifende Umweltkontrolle in ausgewählten Gebieten. Umweltbundesamt», Bd. M-168. Wi.
- 35 Chemiefaser, I. «Man-made Fibres, The way from production to use».
- 36 Retzlaff, V. (1993). «Reststoffproblematik bei der Herstellung von synthetischen Chemiefasern», Technische Hochschule Koethen, Institut fuer Umwelttechnik.
- 37 CIRFS, C. I. d. I. R. e. d. F. S. (2004). «Proposal for a BREF document on Viscose fibres».
- 38 Plastics\_Europe (2004). «An analysis of plastics consumption and recovery in Europe».
- 39 APME (2003). «Annual Report».
- 40 Fechiplast\_Belgian\_Plastics\_Converters'\_Association.
- 41 Lenzing-Technik.
- 42 International Institute of Synthetic Rubber producers (2004). «BAT Production of Solution Polymerised Rubber containing Butadiene».
- 43 Glanzstoff, A., Glanzstoff Austria.
- 46 TWGComments (2005). «Comments made by the TWG on the second draft document. Excel spreadsheet».
- 48 EPA (1989). Reference Method 21, «Determination of Volatile Organic Compounds Leaks».

## GLOSARIO

ABS	acrilo -butadieno-estireno
AC	álcali-celulosa
Ácido	donador de protones. Una sustancia que, con más o menos facilidad, emite iones de hidrógeno en una solución acuosa
Acuífero	capa acuífera de roca (incluida grava y arena) que produce agua en una cantidad utilizable como pozo o fuente
AEV	acetato de etileno-vinilo
Agente tensoactivo	sustancia que reduce la tensión superficial de un líquido, utilizada en detergentes, agentes humectantes y agentes espumantes
AOCI	compuestos de cloro orgánico adsorbibles
AOX	compuestos de halógeno orgánico adsorbibles. La concentración total en miligramos por litro, expresado como cloro, de todos los compuestos de halógeno (excepto el fluor) presente en una muestra de agua que son capaces de ser adsorbidos en carbono activado
APEO	alquilfenoletoxilato
ASA	acrilato de acrilonitrilo estireno
AV	acetato de vinilo
Bactericida	un pesticida utilizado para controlar o destruir bacterias
BCF	hilo continuo voluminoso
BF	floculación discontinua
BFO	fuelóleo pesado
BFW	agua que se introduce en una caldera para producir vapor
Biodegradable	que se puede destruir físicamente y/o químicamente con microorganismos u otros entornos biológicos. Por ejemplo, muchos productos químicos, los restos de comida, el algodón, la lana y el papel son biodegradables
BPU	unidad de polimerización discontinua
BR	caucho de butadieno
BREF	documento de referencia de MTD
BTEX	benceno, tolueno, etilbenceno, xileno
BTX	benceno, tolueno, xileno
Capacidad de autodepuración	capacidad de curso natural de agua de recibir aguas residuales o materiales tóxicos sin que se produzcan efectos nocivos y sin dañar la vida acuática
CAS	Servicio de Resúmenes de Productos Químicos
Catalizador EI	catalizador de transesterificación
CCR	carbono Conradson en el residuo
CF	floculación continua
CHP	cogeneración de calor y energía
Concarbon	carbono Conradson = la cantidad de carbono en el residuo
Contaminante	sustancia individual o grupo de sustancias que pueden perjudicar o afectar al medio ambiente
Control	proceso pensado para evaluar o determinar el valor actual y las variaciones de una emisión u otro parámetro a partir de procedimientos de supervisión, inspección, muestreo y medición sistemáticos, periódicos o puntuales u otros métodos de evaluación creados para proporcionar información sobre las cantidades emitidas y/o tendencias de los contaminantes emitidos
COT	carbono orgánico total: una medida de compuestos orgánicos en las aguas residuales. No incluye otros agentes reductores en la determinación (como COGCr). El método estándar europeo del carbono orgánico total (COT) es: EN 1484
COV	componentes orgánicos volátiles en este documento significa cualquier componente orgánico con una presión de vapor de 0,01 kPa o más a 293,15 K, o bien con una volatilidad correspondiente bajo una condición de uso concreta

CSTR	reactor de agitación continua
DAF	flotación por aire disuelto a presión
DBO	demanda biológica de oxígeno: la cantidad de oxígeno disuelto necesaria para que los microorganismos se descompongan en materia orgánica. La unidad de medida es el mg de O <sub>2</sub> /l. En Europa, la DBO se suele medir después de 3 (BOD <sub>3</sub> ), 5 (BOD <sub>5</sub> ) o 7 (BOD <sub>7</sub> ) días
DCE	dicloruro de etileno
DCPD	diciclopentadieno
DMM	distribución de la masa molar
DMT	tereftalato de dimetilico
DPM	distribución del peso molecular
DQO	demanda química de oxígeno: la cantidad de dicromato de potasio, expresado en oxígeno, necesario para oxidar químicamente a 150 °C sustancias contenidas en las aguas residuales.
DS	sólidos secos (contenido). La masa del material que permanece después del secado mediante el método de comprobación estándar
EC50	concentración efectiva media. La concentración en la cual se observan efectos en un 50 % de la población analizada después de administrar una sola dosis. Los efectos incluyen la inmovilización de dafnia, inhibición de crecimiento, división de células o producción de biomasa, o la producción de clorofila por parte de las algas
ECVM	Consejo Europeo de Fabricantes de Vinilo (European Council of Vinyl Manufacturers)
Efectos cruzados	el cálculo de los impactos en el medio ambiente de las emisiones al agua/atmósfera/suelo, el uso de energía, el consumo de materias primas, el ruido y la extracción de agua (es decir, todos los elementos que se estipulan en la Directiva IPPC)
Efectos multimedia	véase efectos cruzados
Efluente	fluido físico (aire o agua junto con contaminantes) que forma una emisión
EG	etilenglicol
EIPPCB	Oficina europea de prevención y control integrados de la contaminación (European IPPC Bureau)
Emisión	la liberación directa o indirecta a la atmósfera, agua o suelo de sustancias, vibraciones, calor o ruido de fuentes individuales o difusas en una instalación
Emisión difusa	emisiones procedentes del contacto directo de sustancias volátiles o ligeramente polvorientas con el medio ambiente (atmósfera, bajo circunstancias normales de funcionamiento). Este contacto puede resultar en: <ul style="list-style-type: none"> <li>• Diseño inherente del equipo (por ejemplo, filtros, secadores, etc.).</li> <li>• Condiciones de funcionamiento (por ejemplo, durante la transferencia de material entre contenedores).</li> <li>• Tipo de operación (por ejemplo, actividades de mantenimiento).</li> <li>• O de la liberación gradual a otros medios (por ejemplo, a agua de refrigeración o aguas residuales).</li> </ul>
Emisión específica	emisión relacionada con una base de referencia, como la capacidad de producción o la producción real (por ejemplo, masa por tonelada o unidad producida)
Emisión fugitiva	emisión causada por equipo/pérdidas no estancos: emisión al medio ambiente que se produce por la pérdida gradual de estanqueidad de una pieza del equipo diseñado para contener un fluido (gaseoso o líquido), causada, básicamente, por una diferencia de presión y la pérdida resultante. Ejemplos de emisiones fugitivas: pérdida de una brida, bomba, equipo con cierre hermético o estanco, etc.



Emulsionante	sustancia que estabiliza una emulsión
EOP	final de línea
EP	precipitador electroestático
EPDM	caucho de etileno-propildieno
EPS	poliestireno expandible
ESBR	caucho estireno-butadieno polimerizado en emulsión
FB	lecho fluidizado
FDY	hilo totalmente estirado
Fibras PEN	fibras polifetileno-naftaleno
FOY	hilo totalmente orientado
Fuentes difusas	fuentes de emisiones difusas o directas similares múltiples y distribuidas en una zona definida
GPPS	poliestireno de uso general
GTT	grupo de trabajo técnico
PEAD	polietileno de alta densidad
HFO	fuelóleo pesado
HIPS	poliestireno de alto impacto
HP	alta presión
SAP	separador de alta presión
HTM	medio de transferencia térmica
HVAC	condición de calor/ventilación/aire
HVU	unidad de alto vacío. Unidad de producción (fase en la línea de producción) que funciona bajo alto vacío
I.V.	índice de viscosidad
IBC	contenedor a granel intermedio
IEF	Foro de Intercambio de Información (Information Exchange Forum): organismo de consulta en el marco de la Directiva IPPC
Inmisión	ocurrencia y nivel de sustancia contaminante, olor o ruido en el medio ambiente
Instalación	una unidad técnica fija en la cual se realizan con una o más de las actividades que se enumeran en el anexo I de la Directiva IPPC y cualquier otra actividad directamente relacionada y vinculada técnicamente con las actividades que se llevan a cabo en la instalación y podrían ejercer influencia en las emisiones y la contaminación producidas.
Instalación existente	una instalación en funcionamiento o, según la legislación existente previa a la fecha en la que esta Directiva entró en vigor, una instalación autorizada o que haya solicitado una autorización ante una autoridad competente, siempre y cuando la instalación haya comenzado a funcionar no antes que un año después de la fecha en la cual esta Directiva entró en vigor
IPPC	prevención y control integrados de la contaminación (integrated pollution prevention and control)
IPS	poliestireno de impacto
IV	viscosidad intrínseca
LDAR	programa de detección y reparación de fugas
PEBD	polietileno de baja densidad
PELBD	polietileno lineal de baja densidad
LOEC	concentración mínima de efecto observado. La concentración más baja determinada de modo experimental de una sustancia de prueba en la cual se pueden observar efectos negativos
LP	baja presión
SBP	separador de baja presión
LTD	secado a baja temperatura
LVOC	productos químicos orgánicos de gran volumen (large volume organic chemicals) (BREF)
MDI	diisocianato de metileno

MDPE	polietileno de densidad media
Medida/técnica primaria	una técnica que, de algún modo, varía el funcionamiento principal y, por lo tanto, reduce las emisiones sin tratar o los consumo (véase técnica de final del proceso)
Medio	el valor que incluye el 50 % de los casos
MEG	monoetilenglicol
MF	filtración de membrana
IFF	índice de flujo de fusión
Micelas	agregado de moléculas de agente tensoactivo dispersas en un coloide líquido
MLSS	sólidos suspendidos en licor mezclado. La concentración de sólidos suspendidos en un licor mezclado con una suspensión acuosa activada, expresada en miligramos por litro. Se suele utilizar en relación con las unidades de aereación de soluciones acuosas activadas
MTD	mejores técnicas disponibles
n/c	no corresponde O no disponible (dependiendo del contexto)
n/i	no hay información
Naftenos	hidrocarburos que contienen uno o más anillos saturados de 5 o 6 átomos de carbón en sus molecular a los cuales se acoplan injertos de tipo parafinico (adjetivo: nafténico)
NBR	caucho nitrilo-butadieno
NEA MTD	emisiones y consumos que se pueden conseguir aplicando las MTD
NEAMTD	nivel de emisión asociado a las mejores técnicas disponibles
N-Kj	nitrógeno analizado con el método Kjeldahl
NMMO	N-óxido de metilmorfolina
NOAC	concentración de efecto grave no observado
NOEC	concentración de efecto no observado
PA	poliamida
PBT	tereftalato de polibutileno
PBu	polibutadieno
PC	policarbonato
PE	polietileno
PEEK	polieteretercetona
PE-HD	polietileno, alta densidad
PEI	polieterimida
PE-LD	polietileno, baja densidad
PE-LLD	polietileno, densidad lineal de baja densidad
PES	polietersulfona
PET	polientilentereftalano
PI	poliimida
PI	integrado en el proceso
PIB	producto interior bruto
PLA	ácido poliláctico
PMMA	polimetilmetacrilato
POM	polioximetileno (poliacetal)
PP	polipropileno
PPO	polióxido de fenileno
PPS	polisulfuro de fenileno
Productos bioquímicos	productos químicos que se producen de manera natural o son iguales a las sustancias que se producen de manera natural. Por ejemplo, hormonas, feromonas y enzimas. Los productos bioquímicos se utilizan como pesticidas, que actúan de un modo de acción no tóxico y no letal, como interrumpiendo el modo de apareamiento de los insectos, regulando el crecimiento o actuando

	como repelentes
PS	poliestireno
PTA	ácido politereftálico
PTFE	politetrafluoretileno
PUR	poliuretano
PVA	acetato de polivinilo
PVC	cloruro de polivinilo
PVC-E	PVC en emulsión
PVC-S	PVC en suspensión
PVDC	poli-cloruro de vinilideno
PVDF	polifluoruro de vinilideno
PYME	pequeña y mediana empresa
RFP	reactor de flujo pistón
Sal AH	sal orgánica obtenida mediante la reacción de 1.6 hexametildiamina y 1.6 ácido hexanodicarboxílico
SAN	Copolímero de acrilonitrilo-estireno
SBC	copolímero en bloque de estireno-butadieno
SBR	caucho estireno-butadieno
SBS	estireno butadieno-estireno
SEBS	estireno etileno-butadieno-estireno
Separador API	separador de aceite/agua/solución acuosa (creado por American Petroleum Institute)
SEPS	estireno etileno-propileno-estireno
SIS	estireno isopreno-estireno
SM	monómero de estireno
SMA	poliestireno-anhídrido maléico
SS	sólidos suspendidos (contenido) (en agua) (véase también TSS)
SSBR	caucho de estireno-butadieno en solución
STR	reactor de agitación continua
SWS	separador de agua ácida
TBC	4-terc-butilcatecol
Técnica de final de línea	una técnica que reduce las emisiones o consumos finales con algún proceso adicional pero no cambia el funcionamiento básico del proceso principal. Sinónimos: técnica secundaria, técnica de recuperación y reducción. Antónimos: técnica integrada en el proceso, técnica primaria (una técnica que, de algún modo, varía el funcionamiento principal y, por lo tanto, reduce las emisiones sin tratar o el consumo)
Técnica/medida secundaria	véase técnica de final de línea
Técnicas emergentes	futuras MTD potenciales
TFC	totalmente libre de cloro
THF	tetrahidrofurano
Titular	cualquier persona física o legal que dirija o controle la instalación o, en caso de que la legislación nacional lo estipule, a quien se haya delegado el poder económico decisivo sobre el funcionamiento técnico de la instalación
TMEDA	tetrametiletildiamina
TPA	ácido tereftálico
TS	total de sólidos (contenido). Contenido sólido antes del secado del material
TSS	total de sólidos suspendidos (contenido) (en agua) (véase también SS)
UP	poliéster insaturado
USEPA	Agencia de Protección Ambiental de los EEUU (United States Environmental Protection Agency)
UV	ultravioleta

## Glosario

---

Valores límite de emisión	la masa, expresada en función de determinados parámetros específicos, la concentración y/o el nivel de una emisión que no se debe exceder durante uno o más períodos de tiempo
VCM	monómero de cloruro de vinilo
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
VKE	Verband Kunststoffherzeugende Industrie (asociación de productores de plásticos de Alemania)
VS	viscosidad de la solución
WHB	caldera de recuperación
WWTP	planta de tratamiento de las aguas residuales

## UNIDADES, MEDIDAS Y SÍMBOLOS DE USO COMÚN

TÉRMINO	SIGNIFICADO
a	año
atm	atmósfera normal (1 atm = 101325 N/m <sup>2</sup> )
bar	bar (1,013 bar = 1 atm)
°C	grado Celsius
cgs	centímetro gramo segundo. Un sistema de medidas sustituido en gran medida por el sistema SI.
cm	centímetro
cSt	centistokes = 10 <sup>-2</sup> stokes
d	día
g	gramo
GJ	gigajulio
h	hora
ha	hectaria (10 <sup>4</sup> m <sup>2</sup> )
Hz	hertz
J	julio
K	kelvin (0 °C = 273,15 K)
kA	kiloamperio
kcal	kilocaloría (1 kcal = 4,19 kJ)
kg	kilogramo (1 kg = 1000 g)
kJ	kilojulio (1 kJ = 0.24 kcal)
kPa	kilopascal
kt	kilotonelada
kWh	kilovatio-hora (1 kWh = 3600 kJ = 3,6 MJ)
l	litro
m	metro
m/min	metros por minuto
m <sup>2</sup>	metro cuadrado
m <sup>3</sup>	metro cúbico
mg	miligramo (1 mg = 10 <sup>-3</sup> gramos)
MJ	megajulio (1 MJ = 1000 kJ = 10 <sup>6</sup> julios)
mm	milímetro (1 mm = 10 <sup>-3</sup> m)
Mt	megatonelada (1 Mt = 10 <sup>6</sup> toneladas)
Mt/año	megatoneladas por año
mV	milivoltios
MW <sub>e</sub>	megavatios eléctricos (energía)
MW <sub>th</sub>	megavatios térmicos (energía)
ng	nanogramo (1 ng = 10 <sup>-9</sup> gramos)
Nm <sup>3</sup>	metro cúbico normal (101,325 kPa, 273 K)
Pa	pascal
ppb	partes por billón
ppm	partes por millón (en peso)
ppmv	partes por millón (en volumen)
s	segundos
t	tonelada métrica (1000 kg o 10 <sup>6</sup> gramos)
t/año	toneladas por año
t/d	toneladas por día
V	voltio
%vol	porcentaje en volumen (también %v/v)
W	vatio (1 W = 1 J/s)
%w	porcentaje en peso (también %w/w)
~	en torno; más o menos



## ANEXOS